催化学报

Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 4

文章编号:0253-9837(2010)04-0415-08

国际版 DOI: 10.1016/S1872-2067(09)60062-0

研究论文: 415~422

Mo/ZSM-5分子筛碳化钼活性中心结构及甲烷活化机理的密度泛函理论研究

邢双英¹,周丹红¹,曹 亮¹,李 新²

¹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 ²中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室,辽宁大连116023

摘要:应用密度泛函理论(DFT)研究了 Mo/HZSM-5 分子筛上碳化钼活性中心的几何结构和电子结构,以及甲烷 C-H键在该活性中心上的活化机理.设计了两种碳化钼单体模型 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 和 Mo(CH₂)₂/ZSM-5,两种碳化钼双体模型 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5 和 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5.其中单钼模型构建在 ZSM-5 分子筛孔道交叉点 T6 位的 Brönsted 酸位上,双钼模型构建 在 T6---T6 相邻双酸位上.这些模型中都有 Mo=CH₂键,结构优化后得到的 Mo-C 键长与实验值吻合.所有模型的前线分子轨道 都在 Mo=CH₂的 π键上.甲烷活化过程是发生 C-H键异裂,H⁺和 H₃C⁻残基分别进攻 Mo=CH₂键的 C 和 Mo,使 π键同时断裂.在以上4种碳化钼模型上,甲烷C-H键活化能都在 106~196kJ/mol,且 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 在甲烷活化过程中显示出最高的催化活性. 关键词:密度泛函理论;碳化钼;ZSM-5 分子筛;甲烷;活化能

中图分类号: O643 文献标识码: A

Density Functional Theory Study on Structure of Molybdenum Carbide and Catalytic Mechanism for Methane Activation over ZSM-5 Zeolite

XING Shuangying¹, ZHOU Danhong^{1,*}, CAO Liang¹, LI Xin²

¹Institute of Chemistry for Functionalized Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: Density functional theory (DFT) calculation was employed to investigate the geometric and electronic structure of molybdenum carbide loaded on ZSM-5 zeolite and the catalytic mechanism for methane C–H bond dissociation. Four active center models of the monomer and dimer models were proposed, which were Mo(CH₂)₂/ZSM-5, Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5, Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5, and Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5. The monomer model was located at the Brönsted acid site of the T6 site positioned at the intersection of the channels of ZSM-5 zeolite. The dimer model was constructed at the T6---T6 Brönsted acid sites. Mo-carbene, in the form of Mo=CH₂, was formed in both the monomer and dimer models, and the optimized bond length of Mo–C was in reasonably good agreement with the corresponding experimental value. The frontier molecular orbitals in the active center were assigned to the π orbitals of the Mo=CH₂ bonds in all four models. The catalytic activity of the Mo carbide active centers was investigated. It was found that the C–H bond of methane was heterogeneously dissociated with the H⁺ and the H₃C⁻ moiety bonded on the C and Mo atoms of the Mo=CH₂ bond, respectively, and the π bond was broken simultaneously. The calculated activation energy of the methane C–H bond in the four models was between 106 and 196 kJ/mol. The Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 model showed the highest activity for methane C–H bond dissociation.

Key words: density functional theory; molybdenum carbide; ZSM-5 zeolite; methane; activation energy

甲烷是天然气和煤层气的主要成分,其空间结构为正四面体,属于高度对称的Td四面体群,其4个

C-H键的平均键能为414kJ/mol, 第一个C-H键的解 离能高达435kJ/mol. 量子化学计算表明, 甲烷分子

收稿日期: 2009-09-30.

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 (20073058); 辽宁省教育厅高等学校科学研究项目 (A 类 05L211). 本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067) 具有低的最高占据轨道(HOMO)和高的最低空轨道 (LUMO),使得甲烷与其他分子前线轨道之间的电子 传递很难发生,所以其化学稳定性很高,它的活化转 化是催化界面临的最为严峻的挑战之一^[1].而甲烷 无氧芳构化反应为甲烷直接转化生成高附加值的化 学品及天然气开辟了一条新的途径.1993年,Wang 等^[2]首先报道了在无氧条件下,以Mo/HZSM-5为催 化剂,甲烷高选择性转化为芳烃.此后,为了获得具 有活性和稳定性较高的甲烷无氧芳构化催化剂,人 们筛选了各种金属活性组分及载体,结果表明,以 ZSM-5分子筛为载体的Mo基催化剂活性最高^[3-6]. 但有关反应的活性物种、反应中间物种和反应机理 等问题仍在争论之中.

活性 Mo 物种在催化剂制备过程中迁移进入分 子筛孔道,与分子筛中 Brönsted 酸位发生相互作用, 形成活性 Mo物种的前驱体^[7~15]. 有关碳化钼活性中 心的结构,实验上存在很多猜测. Wang 等^[16,17]研究 提出有积炭生成的 Mo₂C 是甲烷活化的中心. Solvmosi 等^[18]通过 X 射线光电子能谱在反应后的催化 剂上检测到了 Mo₂C 物种, 他们认为 Mo₂C 可能是反 应的活性 Mo 物种. 通过进一步研究, 他们提出除了 Mo₂C之外,其他形式的Mo物种(很可能是含有氧缺 陷的 MoO₂) 的存在也是甲烷活化所必需的^[19]. 其他 研究者^[9,10,20,21,25]分别利用扩展X射线吸收谱精细结 构技术研究了反应后的 Mo/HZSM-5 催化剂, 均观察 到与 Mo 物种相连的 C. 验证了催化剂上 Mo 物种在 反应后生成了 MoC_x 团簇, 证实了 MoC_x 活性中心存 在Mo-Mo键和Mo-C键.每个Mo能与3个C配位, Mo-C之间的距离为0.20~0.21 nm, Mo-Mo 配位数是 1,距离为0.280~0.282 nm. 文献[22~24]报道在反应 诱导期内,甲烷只是将活性 Mo 物种部分地还原为 MoC_xO_y物种.而Li等^[10]研究了氧化钼的碳化过程, 认为碳上仍有可能连有H原子,提出了MoC_xH_y是催 化甲烷活化的活性中心. Wang 等^[16]依据实验结果, 也提出 MoO_x 物种在反应诱导期内被 CH₄ 还原成 MoC_xH_y物种.

由于分子筛中 Mo 的含量很低 (每单位晶胞低 于 8%)且位于孔道内和外表面的 Mo 物种难以区分, 实验上还难以准确测定碳化钼的结构.目前实验证 明,碳化钼的前驱体是交换在分子筛酸性位上的氧 化钼,并可能存在 Mo 的二聚体和单体^[8,10,13~15,22,25]. 文献[10,25]认为,氧化钼物种是以二聚体 Mo₂O₅²⁺状态锚定在两个邻近的 Brönsted 酸位上. Ma 等^[8,22]认为,氧化钼物种以 MoO₂²⁺单体的形式存在. 最近, Tessonnier 等^[13,14]报道,交换 Mo 物种是以 (MoO₂)²⁺单体形式还是以 (Mo₂O₅)²⁺二聚体形式存在,主要取 决于分子筛的 Si/Al 比. 在 Si/Al 比较低的 HZSM-5 分子筛上,交换 Mo 物种主要以单体形式存在,而在 Si/Al 比较高时,则以二聚体形式存在. Zheng 等^[15]利用高场 ⁹⁵Mo 固体核磁共振对甲烷无氧芳构化反应的活性中心进行直接观测,发现 Mo 物种与分子筛中 Brönsted 酸位发生相互作用,以单 Mo 中心的形式锚 定在分子筛骨架上,形成交换 Mo 物种.

根据大量实验结果,碳化钼物种可大致描述为: (1) Mo 原子以单体和双体的形式交换在分子筛的 Brönsted 酸位上; (2) Mo-C 原子间距离与 Mo₂C 晶 体结构参数相似,且C原子上可能连有H原子.量子 化学理论计算将提供和验证实验所无法获得的结构 和电子结构性质的信息.

目前理论计算已越来越多地应用于催化研究, 但是,有关 Mo/ZSM-5分子筛上甲烷无氧芳构化反 应的理论研究还鲜见报道.研究者应用密度泛函理 论 (DFT)研究了甲烷在 Ga/HZSM-5^[26], PdO/HZSM-5^[27]以及 MoO₂/HZSM-5^[28]上的 C-H 键 裂解过程,计算了反应活化能垒.朱洪元等^[29]应用 DFT 方法计算了在 Mo/MCM-22分子筛上碳化钼活 性中心的结构及甲烷的活化反应,设计了两种单钼 活性中心模型 Mo(CH₂)₂和 Mo(CH)CH₂. Zhou等^[30] 应用 DFT 方法考察了 (HMoO₂)⁺和 Mo(CH₃)₃(AlOSi) 两种活性中心模型,并研究了甲烷活化过程,然而这 两种模型忽略了分子筛孔道结构和骨架影响.

本文采用 DFT 方法, 对实验上提出的碳化钼活 性中心结构模型进行结构优化和电子结构分析. 通 过自然键轨道(NBO)计算对其成键特性和前线分子 轨道进行分析, 揭示活性与结构的关系. 进一步探讨 了在各种活性中心上甲烷 C-H 键活化反应机理, 预 测了过渡态结构并计算了反应活化能垒.

1 模型的选取和计算方法

1.1 模型的选取

计算采用分子筛簇模型,所有骨架原子的坐标 取自ZSM-5分子筛晶体结构参数^[31]. ZSM-5分子筛 每单位晶胞中有96个正四面体中心(T位)分别归属 于12种不同晶格坐标,称为T1~T12位^[32].已有研究 表明,T6,T9和T12最易被AI替代^[33,34].由于T6位 处于分子筛直孔道和之字形孔道的连接处,并与邻 近的T6形成T6-Si-Si-T6结构,因此容易形成 NNNN(next next nearest neighbor)双酸位.我们前期 研究表明,Mo氧化物二聚体容易落位在Al6(2Si)Al6 位^[35].因此,本文选择T6位作为AI替代位,建立碳化 钼模型.碳化钼单体模型是以T6位为骨架铝落位中 心,截取5T簇模型(Si₄Al₁O₁₆).碳化钼双体模型选取 包含Al6(2Si)Al6位的6T簇模型(Si₄Al₂O₁₉).截取骨 架形成的悬断键用H原子饱和,同时固定Si-H和 O-H键长分别为0.1460和0.1000 nm.

考虑到碳化钼模型中每个 Mo 原子置换一个 Brönsted 酸质子,而且其结构与氧化钼模型相对应, 本文构建了两种碳化钼活性中心模型:碳化钼单体 (MoC_xH_y)⁺和双体(Mo₂C_xH_y)²⁺,并将其搭建在分子筛 簇模型上.其中 Mo 与 C 之间主要以碳卡宾结构存 在,即 Mo=CH₂,与文献[36]报道的 Mo=CH₂结构类 似.C个数参考文献[25]中的 2~3 个 Mo-C 键.

计算过程中,为保持分子筛骨架结构的刚性,模型最外两层的原子固定在其晶体结构的位置上,其他原子包括反应物分子在计算中松弛.

1.2 计算方法

计算采用 Gaussian 03 软件^[37]中的 DFT 方法,应 用杂化的 B3LYP 泛函^[38], Mo 原子采用 LanL2DZ 赝 势基组^[39],并考虑了相对有效核势能 (ECP)^[40],其余 原子均采用 6-31G(d,p) 基组.根据优化好的反应物 和产物结构进行过渡态搜索,再进一步完成结构优 化和频率计算.能量优化的最小点由振动频率分析 来确认,即除产生与固定原子有关的虚频外,优化部 分再无其他任何虚频产生.应用自然键轨道 (NBO) 计算对优化后的模型结构进行成键分析和电子结构 分析, NBO 计算在 Gaussian 03 软件中的 NBO (Version 3.1)模块^[37]中完成.

2 结果与讨论

Mo(CH₂)₂/ZSM-5 和 Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模型的几何结构和成键特性

图 1 为 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 和 Mo(CH₂)₂CH₃/ ZSM-5 模型活性中心的优化结构,表 1 为两种优化 模型的结构参数.在 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 模型中, Mo 原子处在 O5-Al6-O18 桥基共平面上,并与两个骨架 O 原子距离几乎完全相等. Mo 原子与两个 CH₂基团相连, C1-Mo-C2 所在平面与 O5-Al6-O18 桥所在平面相互垂直,呈局域对称性分布.由表1 可见, Mo(CH₂)₂/ZSM-5 模型中, Mo-C1 和 Mo-C2 的键长均为 0.187 2 nm. Li等^[10]实验测得 Mo-C 键长为 0.209 0 nm. Zhang等^[21]和 Ding等^[25]利用 EXAFT 技术测得 Mo/ZSM-5 中 Mo_xC 物种的 Mo-C 键长分别为 0.20 和 0.21 nm.而 Handzlik等^[41]测得 y-Al₂O₃(100) 晶面 Mo(O)(CH₂) 物种的 Mo-C 键长为



图 1 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 和 Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模型活性 中心的优化结构

Fig. 1. Optimized structure of monomer active centers of $Mo(CH_2)_2/ZSM-5$ (a) and $Mo(CH_2)_2CH_3/ZSM-5$ (b) models.

表 1 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 和 Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模型优化 后的几何参数

Table 1 The optimal geometric parameters of $Mo(CH_2)_2/ZSM-5$ and $Mo(CH_2)_2CH_3/ZSM-5$ models

Parameter	Mo(CH ₂) ₂ /ZSM-5	Mo(CH ₂) ₂ CH ₃ /ZSM-5
R(Mo-C1)/nm	0.1872	0.1862
R(Mo-C2)/nm	0.1872	0.1867
R(Mo-O18)/nm	0.2170	0.2148
R(Mo-O5)/nm	0.2178	0.2301
R(Mo-Al)/nm	0.3046	0.3116
R(C1–H1a)/nm	0.1097	0.1095
R(C1–H1b)/nm	0.1091	0.1089
R(C2–H2a)/nm	0.1097	0.1095
R(C2–H2b)/nm	0.1091	0.1090
R(Mo-C3)/nm	—	0.2189
<i>R</i> (C3–H3a)/nm	—	0.1093
<i>R</i> (C3–H3b)/nm	—	0.1093
∠C1–Mo–C2/(°)	110.62	109.94
∠C1–Mo–O18/(°)	118.24	124.35
∠C2–Mo–O5/(°)	119.55	98.99
∠O5–Mo–O18/(°)	68.85	66.52

0.19 nm. 本文结果与文献值接近.

Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模型是在 Mo(CH₂)₂/ ZSM-5模型的基础上多一个CH₃. 由优化结构可见, 两个CH₂基团仍与Mo原子形成局域对称性结构,但 由于CH₃基团的存在,与Mo(CH₂)₂/ZSM-5模型相比, C1-Mo-C2所在平面相对于O5-Al6-O18桥所在平 面有所倾斜. C3-Mo-C1和C3-Mo-C2的键角几乎 相等,分别为93.23°和93.78°. Mo-C1, Mo-C2和 Mo-C3的键长分别为0.1862,0.1867和0.2189 nm, 与实验值一致. 这表明本文所设计的两种活性 Mo 物种结构合理.

对 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 和 Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模型 NBO 轨道进行了计算和分析,得到活性中心的成键情况,结果如图 2 所示.由图可见,在两个模型中, Mo 与 CH₂基团均以双键结合,呈现金属卡宾结构,即 Mo=CH₂.在 Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模型中 Mo 与 CH₃之间为单键.在 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 模型中 Mo 原 子 4*d*_{x2-y2}轨道上存在一个单电子.

NBO分析指出,除了C=Mo=C存在共轭结构以





Fig. 2. Bonding characteristics of the monomer active centers of $M_0(CH_2)_2/ZSM$ -5 (a) and $M_0(CH_2)_2/ZSM$ -5 (b) models.

外,分子筛骨架O原子也参与了共轭π键的形成.同时,Al-O键对Mo=C键的π^{*}轨道存在σ电子给予,说明骨架O原子参与成键,对碳化钼活性中心起到了稳定作用.

2.2 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5 和 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 模型 的几何结构和成键特性

以T6---T6簇模型为基础,设计了连接不同C原 子数的Mo双体活性中心的结构,分别进行结构优 化.最终从几何结构和能量角度综合考虑,选定了 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5和Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5模型是比较 合理的活性中心结构.图3为Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5和 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5碳化钼双体模型的优化结构.由 图可见,结构均只有一个Mo-Mo键,且每个Mo与3 个C原子配位.

表 2 为 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5 和 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 模型优化结构的几何参数.在 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 模 型中,每个 Mo 原子都与两个卡宾基团相连并且两个 Mo 原子之间通过亚甲基相连.在此结构中,存在两 种 Mo-C键, Mo 原子与末端 C 原子的 Mo-C键长分 别为 0.187 0和 0.191 5 nm, 而起连接作用的 Mo-C5 键长为 0.206 2 nm. Mo 与骨架 O 原子的距离分别为 0.213 2 和 0.242 1 nm,与 Al 原子的距离为 0.313 5 nm, 两个 Mo 原子相距 0.385 6 nm.与文献[10]中 Mo₂O₅ 双体的结构参数一致,符合氧化钼物种是碳化钼物 种前驱体的推断.Tominaga 等^[42]报道了碳化钼催化 CO₂转化的反应,其碳化钼活性中心每个 Mo 原子周 围连有 3 个 C 原子, Mo-C 键长为 0.19~0.20 nm,本文 结果与文献值接近.



对于 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5 模型,每个 Mo 连接一个 CH₂基团,两个 Mo 之间分别通过两个 CH₂桥基相连.

表 2 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 和 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5 模型的优化 结构的几何参数

Table 2 Optimal geometric parameters of $Mo_2(CH_2)_5/ZSM\text{-}5$ and $Mo_2(CH_2)_4/ZSM\text{-}5$ models

Parameter	Mo ₂ (CH ₂) ₄ /ZSM-5	Mo ₂ (CH ₂) ₅ /ZSM-5
R(Mo1–C1)/nm	0.1833	0.1870
R(Mo1–C2)/nm	0.2093	0.1915
<i>R</i> (Mo2–C3)/nm	0.1832	0.1870
<i>R</i> (Mo2–C4)/nm	0.2146	0.1915
R(Mo1–C5)/nm	_	0.2062
<i>R</i> (Mo2–C5)/nm	_	0.2062
R(Mo1–O5a)/nm	0.2309	0.2132
<i>R</i> (Mo1–O18a)/nm	0.2156	0.2421
<i>R</i> (Mo2–O5b)/nm	0.2309	0.2132
<i>R</i> (Mo2–O18b)/nm	0.2157	0.2421
R(Mo1–Al6a)/nm	0.3113	0.3135
R(Mo2–Al6b)/nm	0.3113	0.3135
R(Mo1–Mo2)/nm	0.2917	0.3856
R(C1–H1a)/nm	0.1120	0.1091
R(C1–H1b)/nm	0.1084	0.1096
R(C2–H2a)/nm	0.1102	0.1090
R(C2–H2b)/nm	0.1094	0.1100
C1-Mo1-C2/(°)	109.69	99.93
C3-Mo2-C4/(°)	91.60	99.93
Mo1-C5-Mo2/(°)	_	138.40

在此模型中存在两种 Mo-C 键, Mo 与端基 CH₂的 Mo-C 键长为 0.183 3 nm, 与桥基 CH₂的 Mo-C 键长 为 0.209 3 nm. Mo-O 键长分别为 0.230 9 和 0.215 6 nm, Mo-Al 之间距离为 0.311 3 nm, 这与文献[10,21, 25,41]值一致.

图 4 为 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5 和 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 模型活性中心的 NBO 成键情况.对于 Mo₂(CH₂)₅/ ZSM-5 模型,每个 Mo 原子与端基 CH₂ 以双键相连. 两个 Mo 原子通过σ键与一个 CH₂ 基团连接.两个 Mo 原子与骨架O原子通过σ键和σ-给予成键.通过 对电子占有数的分析,发现 Mo-C 成键轨道未全充 满,相应的反键轨道有电子填充的趋势,说明 Mo₂(CH₂)₅体系中形成了共轭π键.二阶微扰稳定化 能计算结果表明,分子筛骨架O原子也参与了共轭π 键的形成.

对于 $Mo_2(CH_2)_4/ZSM-5$ 模型,每个 Mo 通过 Mo=C 双键与末端 CH_2 基团相连,且与两个桥连亚甲 基形成 σ 键.电子占有数和二阶微扰稳定化能反映 出在 $Mo_2(CH_2)_4$ 体系也存在共轭 π 键.与 $Mo(CH_4)_5/ZSM-5$ 模型相似,Mo 原子以通过 σ 键和 σ -给予方式结合在分子筛上.该体系中两个 Mo 之间 由 d轨道形成 Mo-Mo 金属键,且体系形成共轭 π 键.

2.3 活性中心模型的电荷及前线分子轨道分析

表3列出了各活性中心模型中部分原子的自然 电荷.由表可见,单钼模型中 Mo 原子所带正电荷以 及卡宾 C 原子所带的负电荷都比双钼模型中的多. 对比甲烷分子中原子的电荷,根据静电相互作用,比 较有利的反应趋势是甲烷上的 H 和 C 分别进攻活性 中心 Mo=C 的 C 和 Mo 原子.



图 4 Mo(CH₂)₄/ZSM-5和Mo(CH₂)₅/ZSM-5模型活性中心的成键情况 Fig. 4. Bonding characteristics of the active centers of Mo(CH₂)₄/ZSM-5 (a) and Mo(CH₂)₅/ZSM-5 (b) models.

表 3 各活性中心模型中部分原子和甲烷分子的自然电荷

Table 3	The natural aton	nic charges	(form NPA an	alvsis) t	for active	centers of	various n	nodels and	CH₄ mole	cule
Table 3	The natural atom	inc charges	(101111 NIA an	ary 5157 1	IOI active	centers or	various n	nouers and		cuit

Modal	Charge								
Wodel	Mo	C1	C2	C3	O18	05	Al	С	Н
Mo(CH ₂) ₂ /ZSM-5	1.0783	-0.7260	-0.6640	_	-1.2491	-1.2521	2.0374	_	_
Mo(CH ₂) ₂ CH ₃ /ZSM-5	1.0033	-0.5719	-0.5478	-0.9581	-1.1916	-1.2553	2.0395	_	_
Mo(CH ₂) ₄ /ZSM-5	0.9761	-0.6098	-0.5314	_	-1.2580	-1.1703	1.9660	_	_
Mo(CH ₂) ₅ /ZSM-5	0.8539	-0.7268	-0.4693	_	-1.1872	-1.2263	1.9648	_	_
CH ₄	_	_		_	_	_	_	-0.9302	0.2326

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为了预测反应机理,本文用 NBO 计算对各种活 性中心及甲烷分子进行了电子结构及前线轨道分 析.由NBO计算结果可见,对于单钼模型,LUMO均 为 C=Mo=C 共轭 π* 键轨道. Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模 型中, HOMO 主要是由 Mo 的 4dx2-v2 原子轨道构成, 其中只被一个未配对的孤立电子占据. Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5 模型的 HOMO 是 Mo=C1 的 π 键,主要是由Mo的4dxz和C的2px原子轨道组成.而 甲烷分子的 HOMO 和 LUMO 轨道分别为 C-H 的 σ $\pi \sigma^*$ 键,其轨道能量分别为 0.118 和 -0.388 a.u.,与 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 模型的 LUMO 和 HOMO 轨道能极 差分别为 0.303 和 0.342 a.u.; 与 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 模 型 LUMO 和 HOMO 的轨道能极差分别为 0.295 和 0.302 a.u.. 根据前线分子轨道理论,化学反应将发生 在能量最接近的两个前线轨道之间.因此,在 Mo(CH₂)₂/ZSM-5和Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5模型中,甲 烷 C-H 键活化反应将发生在甲烷分子的 HOMO 和 活性中心的LUMO之间.

对于双钼活性中心模型, Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5 模型 的 HOMO 是由 Mo=C2 和 Mo=C4 形成的共轭 π 轨道 组成, 而 Mo=C1 和 Mo=C3 的共轭 π* 轨道组成它的 LUMO 轨道. 对于 Mo(CH₂)₅/ZSM-5 模型, HOMO 是 由 Mo=C1 和 Mo=C3 的共轭 π 轨道组成, 而 LUMO 则 由相应的共轭 π* 轨道组成. 通过分析甲烷和活性中 心的前线轨道能量可以预测, 甲烷在 Mo(CH₂)₄/ ZSM-5 和 Mo(CH₂)₅/ZSM-5 模型上的反应都将发生 在活性中心的 HOMO 和甲烷的 LUMO 之间. 这与单 钼模型的预测趋势刚好相反.

2.4 甲烷在活性中心模型上的 C-H 键断裂反应

将甲烷置于离活性中心较近的位置进行结构优 化,可得到甲烷稳定的吸附态.图5为甲烷在ZSM-5 分子筛68T簇模型上吸附的优化结构.由于Al6酸 位是在孔道交叉点,活性中心结构与孔道壁之间仍 存在较大空间,有利于反应分子的接近.结果表明, 甲烷与活性中心之间的作用很弱,在68T簇模型中 各碳化钼活性中心结构与小模型的几乎完全相同, 考虑到计算效率,本文仍用小模型来探讨甲烷的活 化机理.甲烷在 Mo(CH₂)₂/ZSM-5和 Mo(CH₂)₂CH₃/ ZSM-5模型上的吸附能分别为1.27和2.28 kJ/mol; 在 Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5和 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5模型上的 吸附能分别为-4.53和-5.70 kJ/mol.从能量和几何



图 5 甲烷在 ZSM-5 分子筛 68T 模型上吸附的优化结构 Fig. 5. Optimized adsorption structure of CH₄ on the 68T cluster model of ZSM-5 zeolite.

结构分析都说明此吸附是物理吸附.

甲烷在 MoC_xH_y/ZSM-5 活性中心上活化时, C-H 键发生异裂, H与 Mo=C 键的 C 结合, 而甲基则与 Mo 原子结合, 形成一种较稳定的中间产物. 与吸附前的 反应体系能量相比, 甲烷在 4 个模型上解离的反应 能分别为-36.14, 58.25, 19.53 和 11.58 kJ/mol.

本文将甲烷在 Mo 活性中心上的物理吸附态模型作为甲烷活化的反应物,将甲烷 C-H 键裂解后化学吸附模型作为产物,应用 Gaussian 03 程序搜寻过渡态结构,再进一步优化并计算频率.在 Mo(CH₂)₂/ZSM-5, Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5, Mo₂(CH₂)₄/ZSM-5和 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5模型上吸附的过渡态分别记为TS1, TS2, TS3和TS4.频率分析结果表明,4个过渡态都只有一个虚频,分别为-1285.43,-1373.98,-1298.04和-1326.23 cm⁻¹,符合过渡态的判据.

表4为甲烷在各模型活性中心上的反应能和活 化能,其对应的过渡态结构见图 6.表中所有能量都 是与孤立活性中心及甲烷的能量之和相比较得到的 结果,表中同时列出了温度校正后的数据.由于在实 验上活性中心的制备及甲烷活化反应发生在 373~973K^[2,22]间,故本文选取了其中3个温度.由表 可知,对于单钼模型,由于 Mo周围的空间位阻增加, TS2能量比TS1高.对于双钼模型得到的过渡态TS3 和TS4来说,TS4活化能低于TS3,更容易催化甲烷 活化.

通过分析所有产物及过渡态的成键轨道,发现

Table 4 Temperature corrected energy parameters of CH4 on the active center models									
Model	$\Delta G_{ m rea}/(m kJ/ m mol)$				$\Delta E_{\rm act}/({\rm kJ/mol})$				
	0 K	500 K	700 K	900 K	0 K	500 K	700 K	900 K	
Mo(CH ₂) ₂ /ZSM-5	-26.35	55.36	82.63	108.55	112.23	185.62	214.74	242.82	
Mo(CH ₂) ₂ CH ₃ /ZSM-5	71.31	163.90	196.33	227.99	197.95	277.53	310.38	342.73	
Mo ₂ (CH ₂) ₄ /ZSM-5	24.47	117.08	149.71	181.56	140.12	220.65	254.66	288.06	
Mo ₂ (CH ₂) ₅ /ZSM-5	36.26	145.59	184.23	222.13	104.17	188.78	221.28	252.08	

表 4 温度校正后 CH4 在各活性中心的能量参数

 ΔG_{rea} : Reaction energy; ΔE_{act} : Activation energy.



TS1

TS2



图 6 甲烷 C-H 键断裂后在各模型活性中心上的过渡态结构

Fig. 6. The structure of transition states for methane C–H bond activation on the active center of various models. TS1, TS2, TS3, and TS4 are the transition states on $Mo(CH_2)_2/ZSM-5$, $Mo(CH_2)_2/ZSM-5$, $Mo(CH_2)_4/ZSM-5$, and $Mo(CH_2)_5/ZSM-5$ models, respectively.

在甲烷活化过程中,所有模型活性中心中都有一个 Mo=CH₂卡宾结构发生断裂.而根据前线轨道分析, 甲烷在 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 和 Mo(CH₂)₂CH₃/ZSM-5模 型上的活化反应都将发生在甲烷分子的 HOMO 与 活性中心的 LUMO 之间. Mo(CH₂)₂/ZSM-5 模型的 HOMO 是由 Mo 4*d*_{x2-y2} 轨道组成,且被一个单电子所 占据.而在该模型上优化得到的产物及过渡态中仍 存在着一个单电子,即甲烷活化反应发生在 Mo=C2 的 π^{*}轨道上.通常来说,如果一个分子中有单电子存 在,那么就可以通过顺磁共振 (EPR) 技术检测出来. 然而,至今未见有关在 MoC_x/ZSM-5 催化体系中 EPR 信号的报道.因此,尽管 Mo(CH₂)₂/ZSM-5 模型的键 长与实验值很接近,且计算得到的反应活化能也最 低,但该模型的正确性仍有待证实.相比之下, Mo(CH₂)₄/ZSM-5模型更容易催化甲烷活化.

Broclawik 等^[26]计算 Ga/ZSM-5 体系上甲烷 C-H 键断裂的过渡态能垒为 131 kJ/mol (NLDA). 我们曾 用 DFT 方法^[28]计算了甲烷在 MoO₂/ZSM-5 分子筛活 性中心上的 C-H 键裂解,得到活化能垒为 158 kJ/mol (BLYP). Wang 等^[27]应用 DFT 研究了 PdO/HZSM-5 催化剂上甲烷第一个 C-H 键的活化断裂,活化能为 98 kJ/mol. 本文计算结果与文献值一致.

3 结论

对于担载在 ZSM-5 分子筛骨架上的碳化钼活 性中心模型,无论是单体模型还是双体模型都有 Mo=CH₂键,计算得到的 Mo-C键长与实验值基本吻 合. 在单体模型上,甲烷C-H键活化反应将发生在甲 烷分子的 HOMO 即σ(C-H)键和活性中心的 LUMO 即π*(Mo=CH₂)键之间.相反,在双体模型上,甲烷 C-H键活化将发生在甲烷分子的 LUMO 即σ*(C-H) 键和活性中心的 HOMO 即π(Mo=CH₂)键之间.其反 应机理是甲烷的一个 C-H键发生异裂的同时,H₃C⁻ 和 H⁺基团分别进攻 Mo=C的 Mo 和 C,之后形成一种 较稳定的中间产物.甲烷在 Mo₂(CH₂)₅/ZSM-5 双体 模型上的活化能最低,为 106 kJ/mol,该活性中心结 构更有利于甲烷C-H键活化.

参考文献

- 1 Crabtree R H. Chem Rev, 1995, 95: 987
- Wang L Sh, Tao L X, Xie M S, Xu G F, Huang J Sh, Xu Y D. *Catal Lett*, 1993, 21: 35
- 3 Xu Y D, Liu S T, Wang L Sh, Xie M S, Guo X X. Catal Lett, 1995, **30**: 135
- 4 Weckhuysen B M, Wang D J, Rosynek M P, Lunsford J H. J Catal, 1998, **175**: 338
- 5 刘社田, 徐奕德, 郭燮贤, 王林胜, 谢茂松. 催化学报 (Liu Sh T, Xu Y D, Guo X X, Wang L Sh, Xie M S. *Chin J Catal*), 1995, **16**: 102
- 6 Zhang C L, Li S A, Yuan Y, Zhang W X, Wu T H, Lin L W. Catal Lett, 1998, 56: 207
- 7 Zhang W P, Ma D, Han X W, Liu X M, Bao X H, Guo X W, Wang X Sh. J Catal, 1999, 188: 393
- 8 Ma D, Zhang W P, Shu Y Y, Liu X M, Xu Y D, Bao X H. Catal Lett, 2000, 66: 155
- 9 Borry R W III, Kim Y H, Huffsmith A, Reimer J A, Iglesia
 E. J Phys Chem B, 1999, 103: 5787
- 10 Li W, Meitzner G D, Borry R W III, Iglesia E. J Catal, 2000, 191: 373
- Zhou D H, Ma D, Liu X Ch, Bao X H. J Chem Phys, 2001, 114: 9125
- Zhou D H, Ma D, Liu X Ch, Bao X H. J Mol Catal A, 2001, 168: 225
- 13 Tessonnier J P, Louis B, Walspurger S, Sommer J, Ledoux M J, Pham-Huu C. J Phys Chem B, 2006, 110: 10390
- 14 Tessonnier J P, Louis B, Rigolet S, Ledoux M J, Pham-Huu C. Appl Catal A, 2008, 336: 79
- 15 Zheng H, Ma D, Bao X H, Hu J Zh, Kwak J H, Wang Y, Peden C H F. J Am Chem Soc, 2008, 130: 3722
- 16 Wang D J, Lunsford J H, Rosynek M P. Top Catal, 1996, 3:

289

- 17 Wang D J, Lunsford J H, Rosynek M P. J Catal, 1997, 169: 347
- 18 Solymosi F, Erdöhelyi A, Szöke A. Catal Lett, 1995, 32: 43
- 19 Solymosi F, Cserényi J, Szöke A, Bánsági T, Oszkó A. J Catal, 1997, 165: 150
- 20 Liu S, Wang L, Ohnishi R, Ichikawa M. Kinet Catal, 2000, 41: 132
- 21 Zhang J Zh, Long M A, Howe R F. *Catal Today*, 1998, **44**: 293
- 22 Ma D, Shu Y Y, Bao X H, Xu Y D. J Catal, 2000, 189: 314
- 23 Liu H M, Shen W J, Bao X H, Xu Y D. J Mol Catal A, 2006, 244: 229
- 24 Liu H M, Bao X H, Xu Y D. J Catal, 2006, 239: 441
- 25 Ding W P, Li S Z, Meitzner G D, Iglesia E. J Phys Chem B, 2001, 105: 506
- 26 Broclawik E, Haber J, Endou A, Stirling A, Yamauchi R, Kubo M, Miyamoto A. J Mol Catal A, 1997, 119: 35
- 27 Wang J G, Liu Ch J. J Mol Catal A, 2006, 247: 199
- 28 Zhou D H, Ma D, Wang Y, Liu X Ch, Bao X H. Chem Phys Lett, 2003, 373: 46
- 29 朱洪元, 张元, 周丹红, 关静, 包信和. 催化学报 (Zhu H Y, Zhang Y, Zhou D H, Guan J, Bao X H. Chin J Catal), 2007, 28: 180
- 30 Zhou T J, Liu A M, Mo Y R, Zhang H B. J Phys Chem A, 2000, 104: 4505
- 31 van Koningveld H, van Bekkum H, Jansen J C. Acta Crystallogr B, 1987, 43: 127
- 32 van Koningveld H, Jansen J C, van Bekkum H. Zeolites, 1990, **10**: 235
- 33 Stave M S, Nicholas J B. J Phys Chem, 1995, 99: 15046
- 34 Chalterjee A, Chandra A K. J Mol Catal A, 1997, 119: 51
- 35 Zhou D H, Zhang Y, Zhu H Y, Ma D, Bao X H. J Phys Chem C, 2007, 111: 2081
- 36 Guan J, Yang G, Zhou D H, Zhang W P, Liu X Ch, Han X W, Bao X H. Catal Commun, 2008, 9: 2213
- 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. Wallingford: Gaussian, Inc., 2004
- 38 Becke A D. J Chem Phys, 1993, 98: 5648
- 39 Bergner A, Dolg M, Kuechle W, Stoll H, Preuss H. Mol Phys, 1993, 80: 1431
- 40 Dolg M, Wedig U, Stoll H, Preuss H. J Chem Phys, 1987, 86: 866
- 41 Handzlik J, Ogonowski J, Tokarz-Sobieraj R. Catal Today, 2005, 101: 163
- 42 Tominaga H, Nagai M. Appl Catal A, 2005, 282: 5