

NH₄Y沸石分子筛上质子的运动(I)

—用CNDO/2法计算氨在HY沸石上的 吸附热及质子在NH₄Y内的迁移

严德官 薛志元

(复旦大学化学系)

摘 要

用CNDO/2方法定量计算氨在HY(Si/Al=2.4)沸石上的吸附热,其值24.4kcal/mol与实验值符合较好。质子在表面与NH₃间迁移,有两个能量极小值;吸附时,质子从接近表面的极小迁移到接近NH₃极小时,要越过势垒9.40kcal/mol;反之要越过势垒11.9kcal/mol。400°C时,质子在表面与NH₃间跳动频率为 $1.92 \times 10^9 \text{sec}^{-1}$ 。

NH₃吸附后,NH键长增加,加以质子迁移,导致NH₃上负电荷密度向沸石表面迁移,使H上的电子集居数减少,H更质子化。

去阳离子分子筛HY,它表面上质子迁移的事实,已经得到了实验的证实^[1]。质子跳动的频率,联系着酸的强度,它是正碳离子反应的重要因素之一^[2]。碱性吸附质(如:NH₃)吸附在沸石表面上时,从红外图谱观察到,表面羟基吸收峰随着吸附量增加而消失,而NH₄⁺特征吸收峰相应地加强^[3]。这事实说明,在表面跳动的质子,在碱性吸附质作用下,转向吸附质方向迁移。

这里用CNDO/2方法计算氨吸附在HY上的吸附热,并讨论质子在NH₃和HY表面间的迁移运动。

一、计算方法和结果

1. 计算方法

全部的计算按Pople在1966年^[4]提出的CNDO/2方法,编制成719计算机使用的程序,进行数字计算;E_i能级的分子轨函 ψ_i 为各原子价电子轨函 ϕ_i 的线性组合

红外泛音拟合莫斯莱曲线所确定的价轨道电离势 10.68e.v, O-A 键长 1.02Å. 吸附 NH₃ 的 N 原子坐标取 Na3A^[6] 的位置, 使 NH₃ 的三次轴在 NO 联线上见图 1(a). 它们的键长键角见图 1(b). 用 CNDO/2 方法迭代计算, 直到各分子轨道的能量均方根误差小于 0.001a.u. 便停止迭代.

选用原子参数

原子轨道	轨道指数	$-\frac{1}{2}(I_p + A_p)^{[7]}$	$\beta_0^{[4]}$
H _{1s}	1.2	7.176	9
N _{2s}	1.9237	19.316	25
N _{2p}	1.9170	7.275	25
O _{2s}	2.2458	25.390	31
O _{2p}	2.2266	9.111	31
Al _{3s}	1.3724	7.771	11.301
Al _{3p}	1.3552	2.995	11.301
Si _{3s}	1.6344	10.033	13.065
Si _{3p}	1.4284	4.133	13.065
A _{1s} ^[6]	1.2	10.68	9

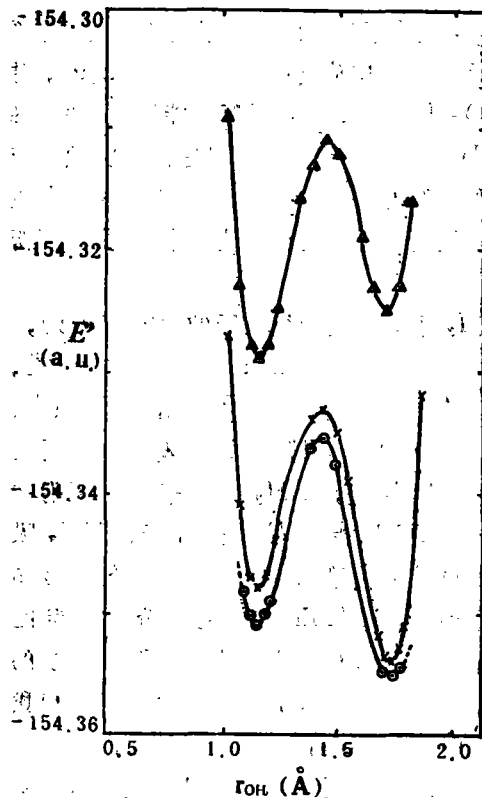


图 2 NH₃ 键长对总能量的关系

r_{OH} = 1.75Å

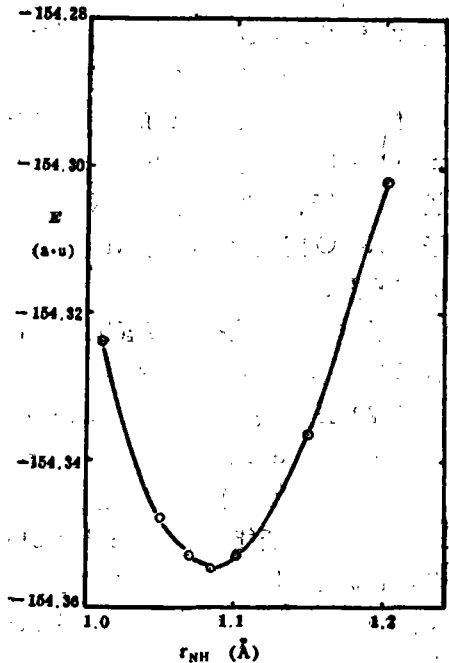


图 3 质子在NH₃和HY间浮动的势能曲线

键长: Δ NH₃ 1.01Å
 × NH₃ 1.10Å
 ⊙ NH₃ 1.085Å

3. 计算步骤和结果

自由氨分子取正四面体夹角 $\angle\text{HNH} = 109^\circ 47'$ 与实验值 109.1° 接近, 调节键长 N-H 使 NH_3 能量取极小值 -13.796a.u. , 同时确定 $r_{\text{N-H}} = 1.069\text{\AA}$; 调节 HY 中 r_{OH} 得 HY 能量最小值 -140.520a.u. , 同时确定 $r_{\text{OH}} = 1.085\text{\AA}$. NH_3 吸附在 Na_3A 位置, $r_{\text{NO}} = 2.855\text{\AA}$, H 原子在 N 和 O 原子间浮动, 得两个极小值. 两个极小值的能量联系着吸附的 NH_4Y 总能量和吸附氨的 N-H 键长. 吸附氨作正四面体夹角, 调节键长 N-H 使能量取极小值(图 2), 再使质子浮动时两个极小值的能量最低(图 3).

二、讨 论

NH_4Y 在真空中热脱附的红外光谱图表明, 表面羟基峰在 3650cm^{-1} 和 3550cm^{-1} 出现; HY 吸附氨后, 羟基峰消失, 3400cm^{-1} 到 3200cm^{-1} 间出现宽峰, 认为是 NH_4^+ 的存在^[3]; 说明 NH_3 吸附后, 质子从 HY 表面上迁移到 NH_3 附近, 形成 NH_4^+ . 脱附时, 质子再回到表面. 溶液中 $\text{O}-\text{H}\cdots\cdots\text{N}$ 氢键的形成, $\text{O}\cdots\text{N}$ 距离一般在 3\AA 左右, 这相当 NaX 中位于 Supercage 中的 Na^+ , 它离表面氧的距离, 加以 NH_3 与 OH 易形成氢键的事实, 考虑 NH_3 在 HY 上的吸附位置可能就是 NH_3 中 N 位于 Na^+ 位置. 沸石的结构特征由晶胞常数来控制, 故选择 HY 克分子硅铝比 4.80 的晶胞常数 $a_0 = 24.70\text{\AA}$, Na^+-O 距离为 2.856\AA ^[4], 即吸附氨中氮原子与表面氧原子间的距离. 游离氨分子选作正四面体夹角, 与实验值 109.1° 接近; 计算出稳态能量 -13.796a.u. , 对应的键长是 1.069\AA . HY 的能量计算中, 调节 O—H 距离, 获得最低态能量 -140.519a.u. , O—H 的键长是 1.085\AA , 较一般认为的 OH 平均键长略长, 所以它的伸展频率较一般羟基的低. HY 吸附后, NH_3 与表面原子簇的作用, 破坏了原来的平衡态, 发生质子在 N—O 间迁移和吸附 NH_3 的结构参数——键长进行的调正, 使整个体系达到新的稳态(图 2, 3).

质子的迁移是选择调节氢键中 r_{OH} 和吸附 NH_3 中 r_{NH} 使能量最低的途径(图 3), 它有二个极小值, $r_{\text{NH}} = 1.085\text{\AA}$, $r_{\text{OH}} = 1.138\text{\AA}$, $E_1 = -154.351\text{a.u.}$ 和 $r_{\text{NH}} = 1.085\text{\AA}$, $r_{\text{OH}} = 1.720\text{\AA}$, $E_3 = -154.355\text{a.u.}$; 其中越过的势垒是 $r_{\text{NH}} = 1.085\text{\AA}$, $r_{\text{OH}} = 1.429\text{\AA}$, $E_2 = -154.355\text{a.u.}$, 游离氨分子中 $r_{\text{N-H}}$ 的距离是 1.069\AA , 吸附在 HY 表面后, 调正到 $r_{\text{N-H}} = 1.085\text{\AA}$, 较原来的稍长些, 第一极小能量 E_1 处, NH_3 以分子形式吸附在 HY 表面上, 降低能量 21.9kcal/mol (图 2), 第二极小能量 E_3 较 E_1 低, NH_3 吸附在 E_1 位置不是最稳定, H^+ 越过势垒 9.4kcal/mol 到达第二极小值, 释放能量 2.5kcal/mol , 最终的吸附热是 24.4kcal/mol . Tsutsumi, Koh 等^[8] 在克分子硅铝比 4.8 的 NH_4Y 样品上, 测定 NH_3 的起始吸附热是 25.7kcal/mol , 认为是强酸中心的吸附, 也是一般认为的表面羟基的伸展振动频率在 3650cm^{-1} 处的位置, 实验结果和我们计算的一致. 脱附时质子由态 E_3 克服势垒 11.9kcal/mol 后, 回到沸石表面.

沸石型催化剂是酸性催化剂, 反应物发生正碳离子反应时与表面羟基的浓度和强度有关. 动态模型认为质子在邻近氧原子间的跳动频率决定酸的强度. Fripiat 等^[1] 用 NMR 方法, 对克分子硅铝比 5.1 的 NH_4Y 沸石, 热分解 NH_3 后的样品, 测定了质子

在六面棱柱上骨架铝的四个四面体指向的氧原子上跳动的活化能,对薄床样品(200°C 热分解)是 19kcal/mol,深床样品(400°C 热分解已部分产生 Lewis 酸)是 6kcal/mol. 400°C 时测定质子在氧间跳动频率是 $9.7 \times 10^6 \text{sec}^{-1}$ (薄床样品),我们从平衡态近似考虑,在绝对反应速度理论上^[9],计算质子转移的频率 Γ_i ,

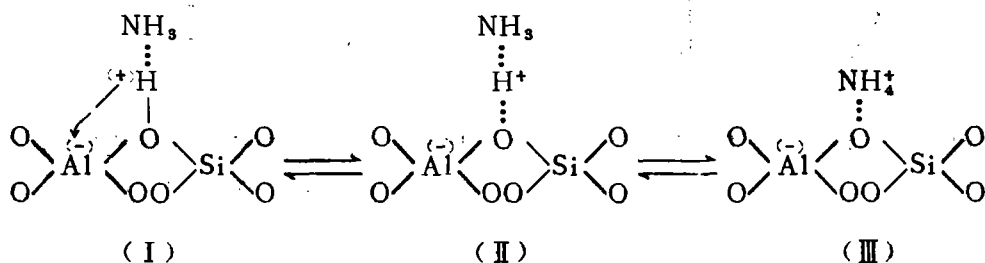
$$\Gamma_i = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_s - E_i}{kT}\right), \quad i = 1, 3.$$

吸附和脱附时质子转移频率与温度关系:

T·K	273.16	373.16	473.16	573.16	673.16	773.16
吸附时 $\Gamma_1(\text{sec}^{-1})$	1.72×10^5	2.43×10^7	4.48×10^8	3.11×10^9	1.24×10^{10}	7.55×10^{10}
脱附时 $\Gamma_3(\text{sec}^{-1})$	4.68×10^5	8.33×10^5	3.14×10^7	3.46×10^8	1.92×10^9	6.72×10^9

催化过程或高温吸附脱附达到平衡时,质子转移速度决定势垒大的一方,(11.9 kcal/mol),它较质子在表面氧上跳动所需克服的势垒 19kcal/mol 要小^[1],质子跳动的频率也将增加,因此原在表面铝周围氧上跳动的质子,由于强碱性吸附质的作用,就可能转向表面与吸附质间的迁移,这样,质子的跳动就与吸附质的存在有关了。

HY 中 $r_{\text{OH}} = 1.085 \text{\AA}$, 吸附氨后, OH 的距离增加到 $r_{\text{OH}} = 1.138 \text{\AA}$, 相应的减少了质子上的电子集居数,质子迁移到势垒处,电子集居数减到最低值,增加了 O—Al 和 O—Si 的键级(图 4(a)、(b)). 其结果支持了 NH₃ 在 HY 上吸附时,要经过(II)的中间态的吸附机理^[3].



(II)不是稳态,吸附时,它转换为(III),脱附时,又转换为(I)。从键级来看,O—Al, O—Si 虽然改变,它们的差值并不大,因此质子的迁移不改变铝原子的四面体构型。氢上的电子集居数,不管在 O—N 间的任何位置,吸附后都比吸附前减少,特别是势垒处尤其显著,因此质子的成份增强(图 4(a)、(b)、(c)、(d))。

游离氨吸附后,键长 r_{NH} 从 1.069\AA 增长到 1.085\AA , 导致体系能量降低(图 3), N—H 键级减小,使吸附 NH₃ 上氢原子上的电子集居数降低(图 4),氢原子倾向质子化,同时表面质子向 NH₃ 方向迁移也助长这种倾向。从图 4 看出,总的倾向,碱性吸附质的负电荷向沸石上转移,而质子向吸附质迁移,形成离子性吸附。

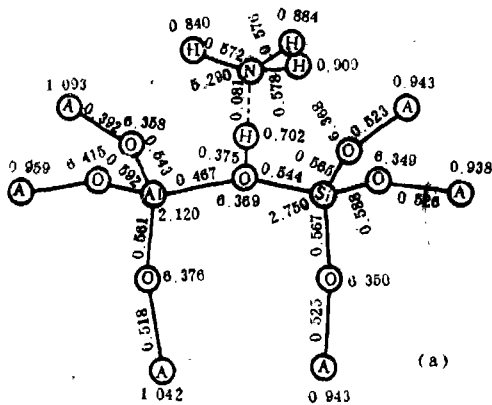


图 4 (a) 吸附后, 质子转移前电子的集居

$$\begin{aligned} r_{\text{NH}} &= 1.718 \text{ \AA} \\ r_{\text{OH}} &= 1.138 \text{ \AA} \\ E &= -98.688 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

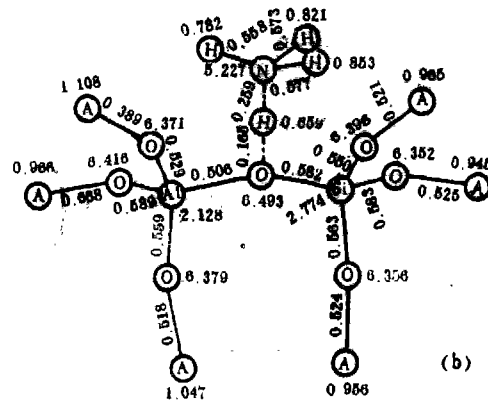


图 4 (b) 吸附后, 质子转移到势垒处电子的集居

$$\begin{aligned} r_{\text{NH}} &= 1.427 \text{ \AA} \\ r_{\text{OH}} &= 1.429 \text{ \AA} \\ E &= -96.788 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

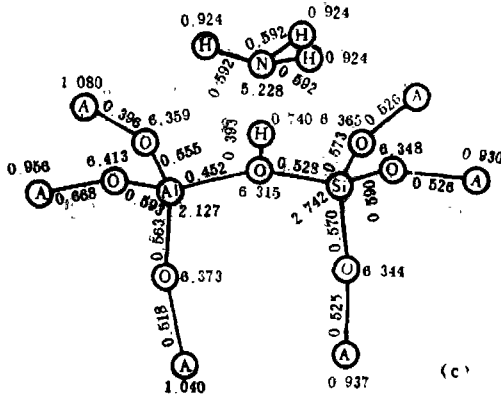


图 4 (c) 吸附前电子的集居

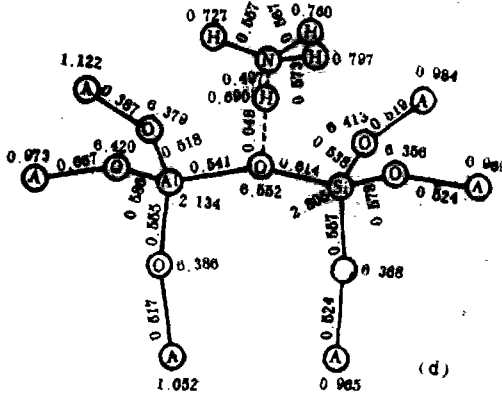


图 4 (d) 吸附后, 质子迁移后电子的集居

$$\begin{aligned} r_{\text{NH}} &= 1.136 \text{ \AA} \\ r_{\text{OH}} &= 1.720 \text{ \AA} \\ E &= -96.801 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

三、结 果

上面的讨论可归纳如下:

1. NH_3 在 HY 表面吸附分二步进行: (1) 分子型吸附, 释放吸附热 21.9 kcal/mol , (2) 质子从表面位置迁移到 NH_3 上形成 NH_4^+ 离子吸附, 释放能量 2.5 kcal/mol , 二者总和为氨在 HY 上的吸附热 24.4 kcal/mol .

2. 质子在 NH_3 和 HY 间跳动的频率以及势能曲线的两个不对称极小值的势垒和温度有关, 400°C 时, 质子跳动频率是 $1.92 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$.

3. NH₃ 吸附后, N—H 键长较游离氨时增加, 它不仅使 NH₄Y 能量降低, 并使 NH 的键级减小, 也使吸附氨上电子集居数减少, 质子的迁移也助长这倾向, 最终使 NH₃ 上的氢更倾向质子化。

参 考 文 献

- [1] Mastdagh, M.M., Stone W.E.E., and Fripiat, J.J., *J.C.S. Faraday*, I, **72**, 184 (1976).
- [2] Barthomeuf, D., A.C.S. Symposium Series, **40**, *Molecular Sieves* (II), 454 (1977).
- [3] Uytterhoeven, J.B., Chritner, L.G., and Hall, W.K., *J. Phys. Chem.*, **69**, 219 (1965).
- [4] Pople, J.A., Beveridge, D.L., 分子轨道近似方法理论, 江元生译, (科学出版社), 1978.
- [5] Olson, D.H., *J. phys. chem.*, **73**, 387 (1969); *J. Phys Chem.*, **74**, 2758 (1970).
- [6] Kazansky, V.B., Gritseov, A.M., Andreev, V.M., and Zhidomirov, G.M., *J. Mol. Catal.*, **4**, 135 (1978).
- [7] Clement, E., and Roimondi, D.L., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963).
- [8] Tsutsumi, K., Koh, H.Q., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, (12), 3576 (1975).
- [9] Glasstone, S., Laidler, K.J., and Eyring, H., *The Theory of rate Processes*, 561 (1941).

PROTON MOBILITY IN NH_4Y ZEOLITE—I

—THE HEAT OF ADSORPTION OF NH_3 ON HY ZEOLITE AND
PROTON MOBILITY IN NH_4Y OBTAINED BY
THE CNDO/2 METHOD

Yan Deguan and Xue Zhiyuan

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai*)

ABSTRACT

The heat of adsorption of NH_3 on HY zeolite has been obtained by CNDO/2 method using $(\text{AO})_3\text{AlOHSi}(\text{AO})_3$ clusters. The result is closed to the experimental data. It is demonstrated that the proton moving from oxygen on surface of HY zeolite to nitrogen of adsorbate would prefer some site for energetic reason. Appearing in the curve of potential energy were two minima. One of minima with distance-1.138Å is near oxygen and the other one-1.720Å is far away from oxygen but near nitrogen. From one minimum to the other the barrier must be climbed over. The value of potential barrier is 9.4kcal/mol from the side of oxygen and 11.9 kcal/mol from the side of nitrogen. Energy difference between the two minima is 2.5 kcal/mol. When NH_3 is adsorbed on cation site, the proton moves a distance from 1.085Å (between the oxygen and proton) to 1.138Å; The system was evolved energy 21.9kcal/mol, and then the proton climbed over the barrier to arrive at a lower minimum, evolved energy 2.5kcal/mol again, hence the total heat of the adsorption was 24.4 kcal/mol (experiment: 25.7kcal/mol).

The turnover number for the proton from the side of nitrogen to the side of the oxygen of the framework in the supercage is $1.92 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ at 400°C.