## 混合模板剂合成 TS-1 的非成键互作用能学分析

### 王利军<sup>1</sup> 李宝会<sup>1</sup> 金庆华<sup>1</sup> 郭振亚<sup>1</sup> 唐世雄<sup>2</sup> 丁大同<sup>1,\*</sup> (南开大学<sup>1</sup>物理系,<sup>2</sup>化学系,天津 300071)

本文通过对四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵、四丁基铵四种模板剂与 MFI 分子筛骨架的互作用能量计算 以及两两混合的模板剂与 MFI 分子筛的互作用能计算,对一些有关 TS-1 合成实验结果进行解释。

关键词:	分子筛	能学计算	互作用能	模板剂
分类号:	0647			

### 0 引 言

TS-1 分子筛是具有 MFI 结构的含钛杂原子分子筛,兼有钛的催化作用和 ZSM-5 分子筛的 择形效果<sup>[1]</sup>。它在烷烃的部分氧化<sup>[2]</sup>、烯烃环氧化<sup>[3]</sup>、醇类的氧化<sup>[4]</sup>、芳烃环的羟基化<sup>[5]</sup>及环己 酮的氨氧化<sup>[6]</sup>等方面显示出特有的催化氧化活性和高选择性。对以 TS-1 为代表的环境友好催 化剂近年来的研究比较活跃;一部分用它催化的反应已经为工业应用<sup>[7]</sup>。但由于目前合成 TS-1 分子筛需用昂贵的无碱金属离子的四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 作模板剂<sup>[8]</sup>,从而对其应用的推 广形成限制。

TS-1 的合成条件比较苛刻。在合成与之具有相同 MFI 结构的 ZSM-5 所用的多种模板剂 (例如 *n*-propylamine<sup>[9]</sup>、1, 2-diaminoethane<sup>[9]</sup>、四乙基铵 (TEA)<sup>[9]</sup>、四丙基铵 (TPA)<sup>[9]</sup>等等)中只 有 TPA 能合成出 TS-1;而例如(单独使用)TEA 就合成不出 TS-1。

寻求廉价替代模板剂是 TS-1 分子筛合成研究的重要课题;一种途径是混合模板剂的使用,如A. Tuel 等人用四乙基氢氧化铵 (TEAOH) - 四丁基氢氧化铵 (TBAOH) 为模板剂合成出 TS-1<sup>[10]</sup>;李刚等人考察了以四丙基溴化铵 (TPABr) -TEAOH 为混合模板剂 <sup>[11]</sup>、赵琦等人以 TEAOH 与 TPABr、TBAOH 混合模板剂<sup>[12]</sup>合成出 TS-1 分子筛。

90 年代初,人们将对于模板(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。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(有机分 子)与分子筛骨架之间的非成键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<sup>[13, 14]</sup>。这种分析一般涉及三种能量:

模板剂 - 沸石骨架之间的非成键互作用能 Etemp-zeol

模板剂内部的非成键互作用能 Eintratemp

模板剂 - 模板剂之间的非成键互作用能 Etemp-temp

本文用分子模拟途径,通过模板剂-分子筛骨架系统的能学研究,对比、分析 TEA、TPA、

收稿日期:1999-08-27。收修改稿日期:1999-12-01。

国家自然科学基金资助项目(No. 29603004)。

\* 通讯联系人。

第一作者:王利军,男,27岁,博士;研究方向:沸石分子筛结构与改性研究。

TBA对TS-1分子筛合成的混合模板效果。

### 1 能学计算概要

1.1 非成键互作用(vdw)能的计算公式

$$E_{\rm vdw} = \sum_{i} \sum_{j} \varepsilon_{ij} (290000 e^{-12.5R_v} - 2.25R_{ij}^{-6})$$
(1)

当两个原子之间的相互作用能为正值时,用下面的公式代替上式以便数值计算迅速收敛:

$$E_{\rm vdw} = 336.\ 176 \sum_{i} \sum_{j} \varepsilon_{ij} R_{ij}^{-2}$$
 (2)

其中: $R_{ij} = \frac{r_{ij}}{R_i^* + R_i^*}, \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}; r_{ij}: i 原子和 j 原子之间的实际距离;$ 

*R*<sup>\*</sup><sub>i</sub>、*R*<sup>\*</sup><sub>j</sub>: *i* 原子和 *j* 原子的范德华半径; *ε*<sub>i</sub>、*ε*<sub>j</sub>: *i* 原子和 *j* 原子的势阱深度。 计算参数<sup>[15]</sup>见表 1:

#### 表 1 指数势非键相互作用计算参数

Table 1	Exponential	Potential	Parameters	for	Non-bor	nding	Energy
---------	-------------	-----------	------------	-----	---------	-------	--------

atom	$R_i^*$ / nin	$\varepsilon_1/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	atom	$R_i^* / nm$	$\boldsymbol{\varepsilon}_{i}/(\operatorname{kcal}\cdot\operatorname{mol}^{-t})$
Si	0. 2250	0. 140	С	0. 1900	0. 044
Ti	0. 2965	0. 200	Ν	0. 1820	0.055
0	0.1740	0.050	Н	0.1500	0.047

#### 1.2 建立模板剂分子真空中优化构象抽样的库文件

由于模板剂作为非成键物在沸石中所取构象并不预知,所以首先要对有机模板剂分子在 真空中一定概率范围内可能持有的构象进行抽样:用分子动力学初温 2000K 随机抽样而后随 即经能量优化的构象集合来建立库文件。库文件中每一个构象都有其对应的 *E*<sub>intratemp</sub> 值。只要 库文件中储有足够数量的优化构象抽样,就能保证后续能学讨论结果的可靠性。

#### 1.3 沸石结构的模拟骨架

ZSM-5(空间群 Pnma, No. 62)结构中有两种 10 元环孔道彼此交叉:其一为沿[010]方向的 直型孔道,另一为沿[100]方向正弦孔道。在数值计算中,模拟骨架被假设为全硅并始终保持结 构刚性;原子坐标引用参考文献<sup>[16]</sup>的数据。根据公式(1)或(2)的收敛范围,模拟骨架的体积取 成 4.0×2.6×4.0 nm<sup>3</sup> (约相当于 8 个晶胞)。

### 1.4 模板剂分子在模拟骨架中的构象、位置及取向的优化

分别从两种模板剂库文件中各提取其真空构象的优化抽样,随机注入模拟骨架中两个毗 邻的孔道交叉区域。根据既定构象模板剂分子相对模拟骨架的坐标就可按公式(1)或(2)计算 相应的模板剂 - 骨架以及模板剂 - 模板剂之间的非成键互作用能量。

继而以模拟退火途径<sup>117]</sup>,通过既定构象在模拟骨架中的刚性平动和转动获取能量计算极 小值。以上手续对库文件中的构象逐一进行,以能量极小值中最小值所对应的构象及其在模拟 骨架中的位置、取向作为最终的能学计算结果:即 *E*<sub>temp1-zeol</sub>、*E*<sub>temp2-zeol</sub>和 *E*<sub>temp1-temp2</sub>。

## 2 计算结果与讨论

2.1 在分析四种单一模板剂,TMA、TEA、TPA、TBA,对合成 ZSM-5 分子筛的作用时,根据我们的计算得到以下的结果:

• 457 •

	表 2 四种模板剂与 ZSM-5 分子筛的相互作用能
Table 2	Non-bonding Energies between Four Templates and ZSM-5

template	$E_{\text{temp-Zeol}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{\mathrm{mtratemp}} / (\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$E_{\text{temp-temp}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
TMA	- 92	+ 17. 9	- 0. 22
TEA	- 137	+ 106. 9	- 1.02
TPA	- 197	+ 119.3	- 5. 43
TBA	- 247	+ 132. 4	+ 487. 0

可以看出 *E*<sub>temp-zeol</sub> 随烷基的长度增加而趋负。如果只考虑 *E*<sub>temp-zeol</sub> 和 *E*<sub>intratemp</sub>,显然单个 TBA 的介入使 ZSM-5-TBA 系统的能量降低,有利于骨架稳定性与生成。但是 TBA-TBA 之间的非成 键互作用能具有较高的正值(这是一定浓度的 TBA 进入 ZSM-5 骨架后所必须考虑的问题;表 2 列举置放于 ZSM-5 结构中两个毗邻交叉孔道的两个 TBA 之间的非成键互作用能的正值计 算结果一定程度地显示了这种能量不利因素,并寓意这是 TBA 烷基过长所致),从而抵消了单个 TBA 对 ZSM-5 分子筛骨架生成的有利因素。

TPA 具有较 TBA 稍短的烷基,即使两个 TPA 毗邻,它们之间的非成键互作用能计算仍呈 负值。这样,综合起来考虑,在表 2 所列四种有机离子中,TPA 作为模板剂将最有利于 ZSM-5 分子筛的合成;这一能学分析的结论与实际合成结果是相符的<sup>[9]</sup>。

2.2 在能学分析中,设 TS-1 结构与 ZSM-5 完全一致;只是在全硅骨架上部分 Si 原子被 Ti 原 子以彼此不相邻的方式随机地取代。

根据 A. Tuel 等人实验报道<sup>[10]</sup>, TS-1 单位晶胞中平均有两个 TEA 和 TBA 模板剂分子(此 外也可参考 ZSM-5 的合成结果:单位晶胞中出现 3.3~3.8个 TPA 模板剂分子<sup>[18]</sup>),所以在我 们以下讨论中一律按两种模板剂 1 和 2 以 1-2 组合配对占据单位晶胞四个孔道交叉位。由于 不考虑两组配对之间的互作用(距离较远,相互作用较弱),所以只须计算其中一组异类配对模 板 剂 与 骨 架 之间 的 非 成键 互 作 用 *E*<sub>temp1-zeol</sub> + *E*<sub>temp2-zeol</sub>, 异 类 模 板 剂 之 间 的 非 成键 互 作 用 *E*<sub>temp1-temp2</sub>,模板剂自身内部的非成键互作用 *E*<sub>intratemp1</sub> + *E*<sub>intratemp2</sub>。将它们的二倍作为总的能量计 算结果:

$$E_{\text{TOT}} = 2 \times \left( E_{\text{temp1-zeol}} + E_{\text{temp2-zeol}} + E_{\text{temp1-temp2}} + E_{\text{intratemp1}} + E_{\text{intratemp2}} \right)$$
(3)

对于原子个数比 Ti/Si = 0.02 的 TS-1 骨架,单位晶胞平均只有两个 Ti 原子,故可以认为 出现在两个配对异类模板剂占据的孔道交叉域周围的 Ti 原子数目是一个。然而我们事先并不 知晓 Ti 原子出现的位置,所以计算要对 7 种可能占据位分别进行,而只取它们之中非成键互 作用能计算值 *E*ror 最低者,见表 3。

1	2	$E_{\rm TOT}({\rm Ti}/{\rm Si}=0.02)$	$E_{\text{TOT}}(\text{Ti/Si}=0.2)$
TBA	TBA	+ 544. 1	+ 678. 9
TEA	TEA	- 131. 0	- 50. 3
TPA	TPA	- 313.6	- 164. 9
TPA	TBA	+ 298. 1	+ 526. 6
TPA	TEA	- 235. 7	- 139. 5
TEA	TBA	- 369. 4	- 288. 1

表 3 模板剂与分子筛互作用的总能量

Table 3 Total Energy (kJ · mol<sup>-1</sup>) between Templates and Zeolite

图 1 示意了处于 MFI 骨架孔道交叉区域中混合模板剂 TEA-TPA 的优化构型。 图 2 示意了处于 MFI 骨架孔道交叉区域中混合模板剂 TEA-TBA 的优化构型。



对于 Ti/Si = 0.2 的 TS-1 骨架, 则配对模板剂中每个模板剂计算只对上述 7 种可能占位上 出现 5 个 Ti 原子的情况分别进行, 最后也只取它们之中非成键互作用能计算值 E<sub>ror</sub> 的最低 值,见表 3。

表 3 前三行, temp1 = temp2, 实为单一模板剂情况。其中 TPA 相对 TEA 或 TBA 具有更低的 非成键互作用计算负能值; 寓示它对骨架的稳定作用, 从而一定程度地解释了用 TPA 在合成 TS-1 分子筛中模板作用的优势,并与合成的实际结果吻合。

表 3 后三行则示意了混合模板剂的作用。其中 TPA + TBA 与骨架系统非成键互作用能计算值为正,寓示这种组合对 TS-1 骨架不起稳定作用。TPA + TEA 与骨架系统非成键互作用能计算值为负,且与单独使用 TPA 的效果可比;TEA + TBA 与骨架系统的非成键互作用能计算值甚至还低于 TPA 与骨架系统非成键互作用能的计算值。表 3 后两行的计算一定程度地解释 了李刚等人用 TPABr-TEAOH 混合模板剂<sup>[11]</sup>以及 A. Tuel 等人用 TEAOH-TBAOH 混合模板 2.3 从表 3 列举的计算值可看出总体上随 Ti 含量增加,模板剂对 TS-1 骨架的稳定作用下降。表 4 以 TPA 为例,列举了 Ti/Si = 0.0、0.02、0.2 的计算结果,其中 Ti/Si = 0.0 实际上就是 全硅 ZSM-5。

表 4 TPA 模板剂与不同 Ti/Si 比 MFI 分子筛的总能量

Table 4 Total Energy(KJ) between TPA and MFI with Different Ti/Si Ratio

template	ZSM-5(Ti/Si = 0.0)	TS-1 (Ti/Si = 0.02)	TS-1(Ti/Si = 0.2)
TPA	- 323. 3	- 313. 6	- 164. 9

所以模板剂 - 分子筛骨架非成键互作用能的计算大致上可以解释: ZSM-5 的合成条件比较宽 松;TS-1 合成条件比较苛刻;高 Ti 含量 TS-1 难于合成的趋势。

通过以上能学计算途径,对几种模板剂与 ZSM-5、TS-1 分子筛的相互作用能计算结果与 实验结果进行关联,我们得到以下一些结论:

(1) 用能学计算结果定量说明了不同模板剂在合成 ZSM-5 和 TS-1 分子筛时所起的作用大 小次序。

(2) 通过计算定量说明钛含量越高的 TS-1 分子筛越难合成,一定程度地论证了 TS-1 分子 筛合成实验中所显示的规律。

#### 参考文献

- [1] Perego G., Taramasso M. Notari B. USP 4410501, 1983.
- [2] Huybrechts D. R. C., De Brugcher L., Jacobs P. A. Nature (London), 1990, 345 (6272), 240.
- [3] Clerici M. G., Bellussi G., Romano U. J. Catal., 1991, 129(1), 159.
- [4] Esposito A., Neri C., Buonomo F. USP 4480135, 1984.
- [5] Esposito A., Neri C., Buonomo F. GBP 2116974, 1985.
- [6] Roffia P., Paparatto G., Cesana A et al EP 301486, 1989.
- [7] Van der Pol A. J. H. P., Verduvn A. J., Van Hooff J. H. C. Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal, 1992, p607.
- [8] Argauer R. J., Landolt G. R. US Pat. 3702866, 1972.
- [9] Lok B. M., Cannan T. R., Messina. C. A. Zeolites, 1983, 3, 282.
- [10] Tuel A., Ben Taarit Y., Naccachec C. Zeolites, 1993, 13, 454.
- [11] LI Gang(李 刚), CUO Xin-Wen(郭新闻), WANG Xiang-Shen(王祥生), ZHAO Qi(赵 琦), BAO Xin-He (包信和), HAN Xiu-Wen(韩秀文), LIN Li-Wu(林励吾) Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis), 1998, 19, 371.
- [12]ZHAO Qi(赵 琦), HAN Xiu-Wen(韩秀文), LIU Xiu-Mei(刘秀梅), LIN Li-Wu(林励吾), BAO Xin-He(包 信和), LI Cang(李 刚), GUO Xin-Wen(郭新闻), WANG Xiang-Sheng(王祥生) Proceedings of the 10th National Magnetic Resonance Conference(第十届全国波谱学学术会议论文摘要集), Qingdao, 1998, p189.
- [13] Vincent Shen, Alexis T. Bell. Microporous Materials, 1996, 7, 187 ~ 199.
- [14] ZHU Shui-Ping(朱水平), JIN Qing-Hua(金庆华), LI Bao-Hui(李宝会), WANG Li-Jun(王利军), WANG Jing-Zhong(王敬中), DING Da-Tong(丁大同) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 1999, 15, 331.
- [15] CS Chem3D Pro software: MM2 atom type parameters, Cambridge, ver. 4.0, 1997.

[16] Koningsveld H. van, Bekkum H. van, Jansen J. C. Acta Cryst., **1987**, **B43**, 127-132.

[17] ZHU Shui-Ping(朱水平), JIN Qing-Hua(金庆华), LI Bao-Hui(李宝会), WANG Jing-Zhong(王敬中),

DING Da-Tong(丁大同) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 1998, 14, 216.

[18] Janos B. Nagy, Zelimir Gabelica, Eric G. Derouane Zeolites, 1983, 3, 43.

# Non-Bonding Energitics Analysis of Mixed Templates in the Synthesis of TS-1

## WANG Li-Jun<sup>1</sup> LI Bao-Hui<sup>1</sup> JIN Qing-Hua<sup>1</sup> GUO Zhen-Ya<sup>1</sup> TANG Shi-Xiong<sup>2</sup> DING Da-Tong<sup>1</sup> (Department of <sup>1</sup>Physics, <sup>2</sup>Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The non-bonding energy between tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrapropylammonium, tetrabutylammonium, as template or mixed templates, and the framework of zeolite with MFI structure are calculated. Some synthesize results of the zeolite TS-1 can be explained by the energetics.

Keywords:	molecular sieve	energitics calculation	non-bonding energy
	template		