

文章编号: 1001-3555(2014)05-0474-11

## EU-1 分子筛相邻酸性位的 DFT 计算和酸性表征

代蓉<sup>1</sup>, 杨冬花<sup>1\*</sup>, 郑子良<sup>1</sup>, 吕爱凝<sup>1</sup>, 李建华<sup>1</sup>, 窦涛<sup>2,3</sup>, 韩培德<sup>4</sup>

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024;

3. 中国石油大学(北京)化工学院 CNPC 催化重点实验室, 北京 102249; 4. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 利用量子力学中的密度泛函理论(DFT), 对 EU-1 分子筛中与 T1、T2、T3、T6、T7、T8 位相邻的骨架铝原子的落位稳定性及酸强度进行理论计算. 通过计算得知, 双 Al 原子在 EU-1 分子筛骨架中优先落位于 Al7(Si6-Si7) Al8、Al1(Si2-Si2) Al1、Al2(Si1-Si2) Al2、Al1(Si2-Si2) Al3、Al1(Si2) Al3; 根据(Al/Si, H)取代能确定了质子的落位, 质子氢较易落位于(O12-H) Al1-(O12-H) Al1、(O12-H) Al1-Al1(O13-H)、(O12-H) Al1-Al1(O12-H)、(O14-H) Al2-(O14-H) Al2、Al2(O12-H)-(O14-H) Al2、Al1(O12-H)-(O15-H) Al3、(O26-H) Al7-Al8(O28-H); 且根据质子亲和势分析知, EU-1 分子筛骨架中质子氢落位于 NNN 位的 Brønsted 酸强度小于 NNNN 位. 借助 <sup>1</sup>H MAS NMR 分析合成的不同硅铝比的样品, 可知硅铝比低的 EU-1 分子筛 Brønsted 酸吸收峰的面积增加; 由 NH<sub>3</sub>-TPD 可知硅铝比低的 EU-1 分子筛的强酸脱附峰温度降低, 酸强度减小. 硅铝比低的 EU-1 分子筛的强酸表现出酸量高、酸强度低的性质.

**关键词:** EU-1 分子筛; 密度泛函理论; 相邻酸性位

**中图分类号:** O611.4; O6-39; O643.36 **文献标志码:** A

近年来, 全球石油资源日益短缺, 作为制取石油化工产品中间体的对二甲苯受到人们广泛的关注<sup>[1]</sup>. EU-1 分子筛因其规整的晶体结构、可调变的表面酸性及具有一维十元环(0.58×0.41 nm)主孔道结构和十二元环(0.68 nm×0.58 nm×0.81 nm)侧袋的孔道结构<sup>[2]</sup>, 使其在二甲苯异构化反应中有良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>. 研究表明<sup>[5-6]</sup>, 二甲苯异构化反应发生在分子筛 Brønsted 酸(B 酸)中心, B 酸源于分子筛骨架上的 Si 原子被 Al 原子取代时产生的桥羟基. 随着骨架 Al 的增加则可能出现骨架 Al 相邻的情况. 根据 Löwenstein 规则<sup>[7]</sup>, 硅铝酸盐中两个铝氧四面体不能共角相连, 即 Al-O-Al 结构不存在, 所以相邻骨架 Al 原子在分子筛中最近连接方式为-Al-O-Si-O-Al-, 称紧邻取代(即 NNN 位); -Al-O-Si-O-Si-O-Al-连接方式, 称次邻取代(即 NNNN 位).

分子筛的催化活性与其酸强度有较大的关系<sup>[8]</sup>, 而酸强度又受骨架铝落位的影响<sup>[9]</sup>. 核磁共振<sup>[10]</sup>或氨气程序升温脱附<sup>[11]</sup>可以检测表面羟基的类别或酸量的多少和酸性强弱, 但不能给出分子筛准确的活性位点. 随着计算机与催化技术的发

展, 量子化学计算方法成为解决催化中实际问题的一种重要手段<sup>[12]</sup>, 可以从原子水平对分子筛的酸性强度及分布进行表征. 为进一步了解 Al 落位与酸强度的关系, 人们就 Al/Si 取代落位在 NNN 位和 NNNN 位上对 MCM-22<sup>[13-14]</sup>、ZSM-5<sup>[15-17]</sup>、MOR 等<sup>[18]</sup>分子筛酸强度的影响进行了大量研究, 研究表明随着落位在这些分子筛上的 NNN 位铝原子数的增加, 分子筛的酸强度反而下降.

目前, 对 EU-1 分子筛酸强度的研究主要集中在单一骨架杂原子取代产生的酸性位上. Peral 等<sup>[19]</sup>用中子衍射法研究了铝原子在骨架中的最可能位置分别是十二元环支袋底部和十元环孔道上. 冯晓娜等<sup>[20]</sup>采用量子力学从头计算方法确定了单一骨架 B、Al、La 原子在 EU-1 分子筛骨架中的优先取代位; 并通过质子亲和势得知 B 酸的优先落位点. 李激扬等<sup>[21]</sup>用分子动力学模拟方法研究了双质子化(其周围有两个 Si 原子被 Al 原子取代)结构导向剂六甲胺(HM)在分子筛骨架的十二元环支袋中比十元环直孔道中更稳定, 且双铝原子易于落位在十二元环的底部, 而对双质子在骨架上的落位及

收稿日期: 2014-07-14; 修回日期: 2014-08-12.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 项目)(2012CB215002), 国家自然科学基金(20973123)及山西省自然科学基金(2013011041-1).

作者简介: 代蓉(1989-), 女, 硕士, 845489063@qq.com.

\* 通讯联系人, E-mail: ydh1962@163.com.

酸性强度未进行研究.

为考察 EU-1 分子筛骨架中铝原子含量、落位对酸强度的影响, 本文运用量子化学从头计算方法及簇模型来研究 EU-1 分子筛中与 T1、T2、T3、T6、T7 和 T8 位相邻的骨架 Al 的落位, 并对双 Al 原子进入骨架后平衡质子的位置进行考察, 通过质子亲和势考察双 Al 原子进入骨架对 EU-1 分子筛 B 酸强度的影响. 借助超液体系快速合成的优势<sup>[22]</sup>, 合成出不同硅铝比 EU-1 分子筛, 将核磁、酸性的分析与计算联系, 为合成具有适当酸性的 EU-1 分子筛提供指导.

## 1 模型选取、计算方法及表征

### 1.1 模型的选取

计算模型取自 Briscoe 等<sup>[2]</sup>报道的 EUO 晶体结构, 分子筛的每个晶胞中有 112 个正四面体中心(即 T 位), 分别属于 10 种不同的晶格位置, 称作 T1-T10 位. 理论研究已表明<sup>[20]</sup>, T1、T2、T3、T6、T7、T8 位是较稳定的铝取代位, 这几种 T 位在 EU-1 分子筛晶体结构中的位置, 如图 1 所示. T1、T2 位于十二元环侧袋底部, T8 位于十元环直孔道上, 孔径较大可容纳尺寸较大的有机分子; T3 位于十二元环支袋侧边, 其周围的骨架结构紧凑, 空间位阻大; T6、T7 位于十二元环与八元环孔道交叉的棱柱上, 只能容纳尺寸较小的分子. 由此可知: T1、T2、T8 位在催化反应中的重要性优于 T3、T6、T7 位.

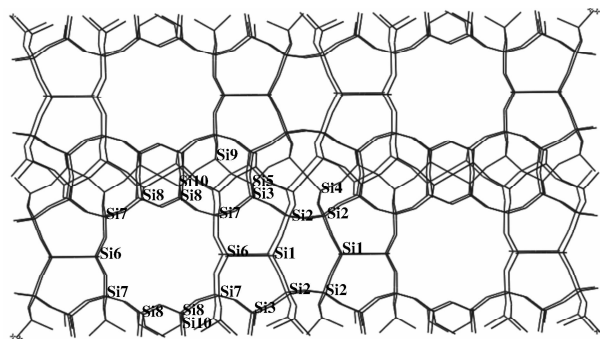


图 1 EUO 分子筛 [100] 晶面结构示意图

Fig. 1 The structure of EUO zeolite unit-cell viewed down the [100] direction

分子筛是具有周期性结构的晶体, 仅仅一个单胞就包含了几百个原子, 考虑到太大的模型会使计算耗时过长, 同时为了有效的模拟分子筛的孔道结构, 提高理论计算的可靠性. 本文采取了同时包含

这几个不等价 T 位的 44T 簇模型(如图 2 所示)来研究 EU-1 分子筛相邻酸性位的落位及其酸性强度. 模型中因截取时形成的悬断键均用氢原子饱和, 氢原子取向为与之前的硅氧键方向一致. 且固定 Si—H 键长为 0.1470 nm. 当纯硅模型中的两个 Si 原子被 Al 原子取代后整个模型的电荷数为-2, 那么分别在两个 Al 原子周围的任一桥氧键上加一个电荷平衡质子时, 整个模型呈电中性<sup>[13-18]</sup>.

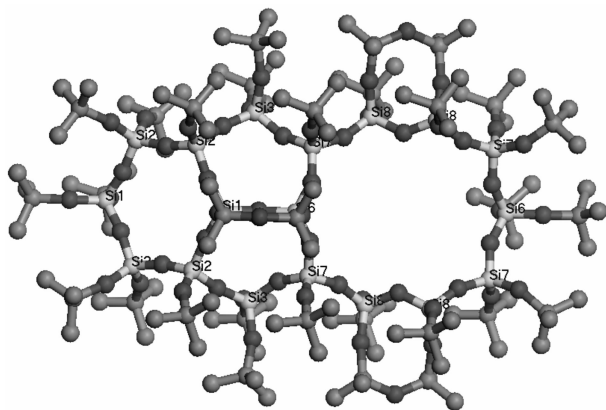


图 2 EU-1 分子筛的 44T 簇模型

Fig. 2 44T cluster model of EU-1 zeolite

### 1.2 计算方法

所有计算均在 Accelrys 公司 Materials Studio 软件中的 DMol<sup>3</sup> 模块<sup>[23]</sup>中完成, 采用基于密度泛函理论中的广义梯度近似法(GGA)和 DNP 基组对所有模型进行结构优化. 在此基础上, 选择 BLYP 泛函来处理交互相关能, 对所有原子均采用 DNP 基组<sup>[24]</sup>(相当于 6-31G\*\* Gaussian 轨道基组)来对所选模型进行单点能计算.

对所选取的簇模型进行结构优化时, 采取部分优化的方式, 将模型中最外两层的原子固定在分子筛晶体结构坐标上, 其它的内部原子在优化过程中松弛. 这样即可使整个分子筛结构保持 EU-1 的骨架结构, 又可使铝原子和氢质子周围的骨架结构得到一定的调整.

### 1.3 EU-1 分子筛的合成及酸性表征

按照  $n(\text{HMBr}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = (6-10) : (8-12) : (1-20) : (20-290) : (50-150)$  的比例合成出了不同硅铝比的 EU-1 分子筛. 其合成方法如下: 按以上比例将氢氧化钠溶解于水中, 然后依次加入铝源和模板剂(溴化六甲双铵), 强力搅拌, 待充分溶解后缓慢加入

硅源,将混合均匀的溶液转移至有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,于420~450 K 静止晶化一定时间后取出,淬冷至室温,用水洗至中性,抽滤后经干燥、焙烧得到白色粉末,即为合成的 EU-1 分子筛原粉.

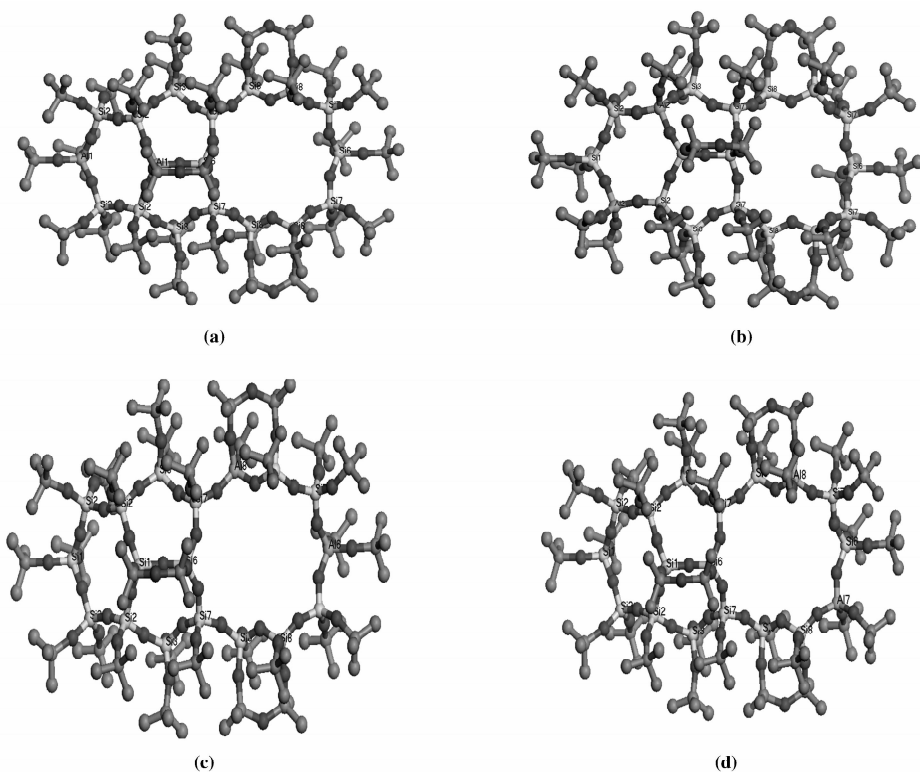
采用 Shimadzu/XRD-6000 型 X 射线衍射仪来表征样品的 XRD 谱图,测试条件:Cu 靶  $K\alpha$  射线,后单色器,管电压 36 kV,管电流 30 mA,扫描速率  $8^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $5^\circ\sim 35^\circ$ ,扫描步长  $0.02^\circ$ ;采用瑞士 Bruker Avance III 型 NMR 测定样品高分辨 NMR 谱, $^1\text{H}$  谱实验条件:共振频率 600.17 MHz,谱宽 260 ppm,延迟时间 7 s,采样次数 100,转速 14 000 Hz;采用自制的脱附装置进行  $\text{NH}_3$ -TPD 表征,将待测 EU-1 分子筛样品压片、破碎、过筛后在  $\text{N}_2$  气氛下的活化炉中  $600^\circ\text{C}$  活化 1~2 h,降温至  $120^\circ\text{C}$ ,通  $\text{NH}_3$  至吸附饱和,在该温度下通入  $\text{N}_2$  吹扫以除去催化剂表面物理吸附的  $\text{NH}_3$ ,最后以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $550^\circ\text{C}$  并恒温,脱附尾气利用海欣 SP-2100 型气相色谱分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 双铝原子的落位

分子筛的 B 酸强度和分布直接与其骨架铝的

含量和落位相关联<sup>[9,25]</sup>,而 EU-1 分子筛催化反应效率直接受酸强度的影响<sup>[8]</sup>,因此确定骨架铝的落位有重要的意义.随着分子筛骨架铝的增加,会出现骨架铝相邻的情况.单个骨架铝原子在 EU-1 分子筛骨架中优先落位于 T1、T2、T3、T6、T7、T8 位<sup>[20]</sup>,由于 T3、T6、T7 所处位置存在空间位阻,这 3 个 T 位可与位阻较小的 T1、T2、T8 位共同形成空间位阻较小的酸性位.所以选取 T1、T2、T8 这 3 种 T 位自身之间形成的双铝落位模型以及 T1、T2、T8 与 T3、T6、T7 位之间形成的双铝落位模型,共 10 种(如图 3 所示).其中  $\text{Al1}(\text{Si2-Si2})\text{Al1}$ ,  $\text{Al2}(\text{Si1-Si2})\text{Al2}$ ,  $\text{Al6}(\text{Si7-Si8})\text{Al8}$ ,  $\text{Al7}(\text{Si6-Si7})\text{Al8}$ ,  $\text{Al1}(\text{Si2-Si2})\text{Al3}$  属于 NNNN 位,而  $\text{Al1}(\text{Si2})\text{Al2}$ ,  $\text{Al2}(\text{Si1})\text{Al2}$ ,  $\text{Al1}(\text{Si2})\text{Al3}$ ,  $\text{Al6}(\text{Si7})\text{Al8}$ ,  $\text{Al7}(\text{Si8})\text{Al8}$  属于 NNN 位.为了解 Al 原子取代前后对分子筛骨架结构的影响,表 1 列举了以上几个模型 Al 原子取代前后平均键角和键长的变化.由表 1 可知,Al—O—Si 键角均比取代前 Si—O—Si 键角减小,Al—O 键长均比取代前增长,而与其相邻的 Si—O 键长均缩短,这种构型的变化符合 van santen 等<sup>[26]</sup>提出的键级守恒定律,即每个原子有它固定的化合价,并都分布在各键,当一个键强度减弱,将会使其它键强度增强.



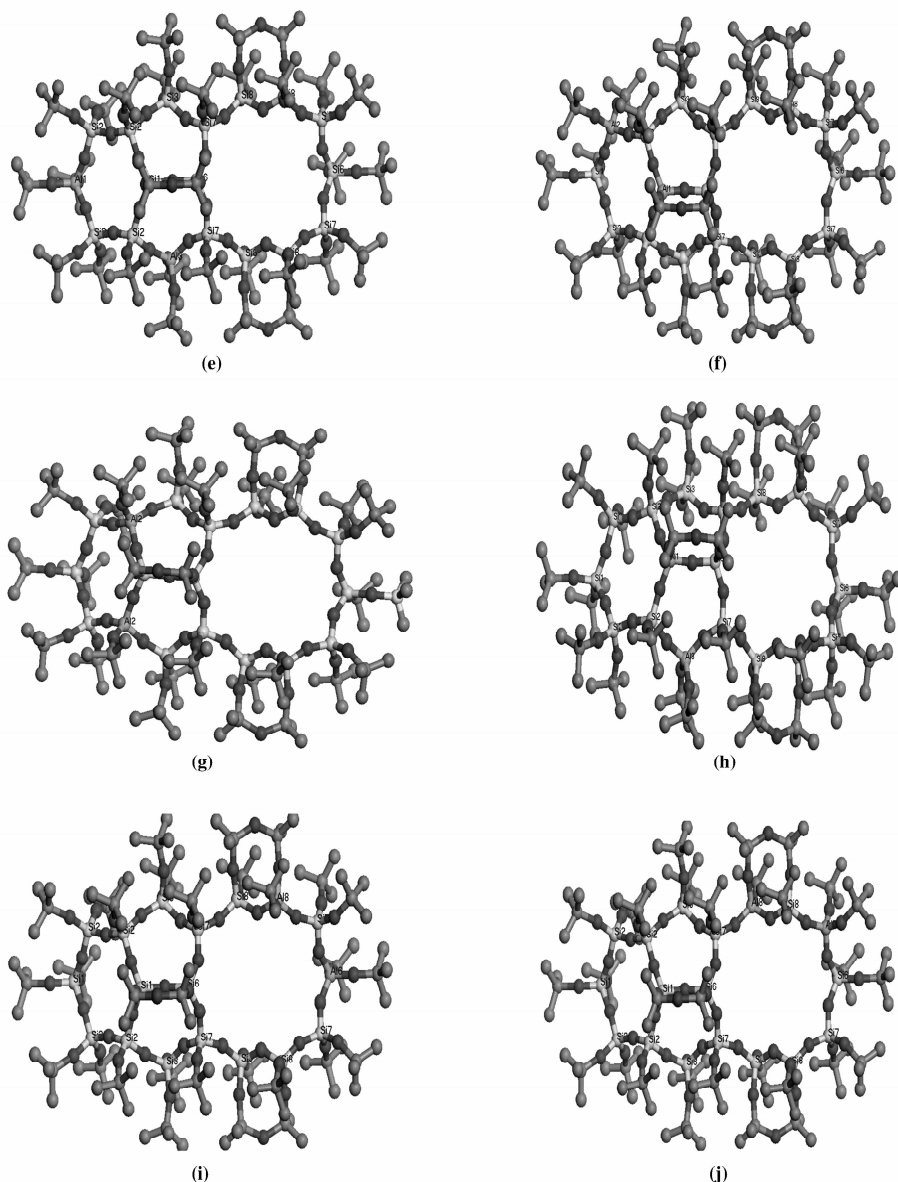


图3 EU-1 分子筛双铝原子的落位

Fig. 3 Double Al positions in EU-1 zeolite

(a) Al1(Si2-Si2)Al1; (b) Al2(Si1-Si2)Al2; (c) Al6(Si7-Si8)Al8; (d) Al7(Si6-Si7)Al8; (e) Al1(Si2-Si2)Al3;  
 (f) Al1(Si2)Al2; (g) Al2(Si1)Al2; (h) Al1(Si2)Al3; (i) Al6(Si7)Al8; (j) Al7(Si8)Al8

铝原子进入分子筛骨架后, 分子筛结构的稳定性由取代能决定, 取代能越小, 该位置上的硅就越容易被铝取代, 构型的稳定性就越好<sup>[24]</sup>. 铝取代能可由以下公式计算得到:  $\Delta E_{(Al)} = (E_{(Z-Al)}^{2+} + 2E_{Si}^{4+}) - (E_Z + 2E_{Al}^{3+})$ , 其中,  $E_{(Z-Al)}^{2+}$  代表双 Al 取代模型的总能量,  $E_Z$  代表纯硅模型的总能量,  $E_{Si}^{4+}$  代表 4 价硅离子的能量,  $E_{Al}^{3+}$  代表 3 价铝离子的能量. 所有模型的总能量及铝取代能列于表 2, 可看出双铝原子落位在 Al7(Si6-Si7)Al8 模型时相对取

代能较低. 为方便比较各能量, 以 Al7(Si6-Si7)Al8 模型的取代能  $\Delta E_{(Al)}$  作为参考, 得到各个模型的相对取代能  $\Delta E'_{(Al)}$ .

由表 2 数据可看出, 各位点能量值大小不同. 当双铝原子落位在 Al1(Si2-Si2)Al1、Al2(Si1-Si2)Al2、Al7(Si6-Si7)Al8、Al1(Si2-Si2)Al3 模型时, 相对取代能较低(0 ~ 25.12 kJ/mol 之间), 构型稳定性相对较好; 当双铝原子落位于 Al6(Si7-Si8)Al8 模型时, 相对取代能较大(51.75 kJ/mol), 这说明

表 1 EU-1 分子筛双铝原子取代前后构型结构优化参数对照

Table 1 The geometric parameters of different sties before and after Al substitution in EU-1 zeolite

	Al1 (Si2-Si2) Al1			Al7 (Si6-Si7) Al8			Al1 (Si2) Al3		
	Parameter	Si1-Si1	Al1-Al1	Parameter	Si7-Si8	Al7-Al8	Parameter	Si1-Si3	Al1-Al3
T-O	O12-T1	1.617	1.689	O26-T7	1.616	1.751	O13-T1	1.621	1.755
	T1-O12	1.617	1.686	T7-O24	1.627	1.743	T1-O12	1.621	1.721
	O12-T1	1.621	1.719	O26-T8	1.617	1.754	O15-T3	1.635	1.763
	T1-O12	1.621	1.718	T8-O28	1.639	1.777	T3-O19	1.645	1.787
Si-O	Si2-O12	1.611	1.607	Si8-O26	1.617	1.576	Si6-O13	1.618	1.572
	O12-Si2	1.611	1.605	O24-Si6	1.626	1.587	O12-Si2	1.620	1.585
	Si2-O12	1.620	1.593	Si7-O26	1.617	1.583	Si2-O15	1.636	1.606
	O12-Si2	1.620	1.593	O28-Si8	1.655	1.604	O19-Si7	1.640	1.585
∠ T-O-T	∠ Si2-O12-T1	178.462	160.347	∠ Si8-O26-T7	156.373	141.328	∠ Si6-O13-T1	155.106	144.208
	∠ T1-O12-Si2	177.213	164.830	∠ T7-O24-Si6	138.646	128.963	∠ T1-O12-Si2	167.530	159.439
	∠ Si2-O12-T1	167.530	162.885	∠ Si7-O26-T8	156.254	138.098	∠ Si2-O15-T3	144.342	125.838
	∠ T1-O12-Si2	167.653	164.214	∠ T8-O28-Si8	132.947	126.317	∠ T3-O19-Si7	142.379	137.383

表 2 各构型的 Al/Si 取代能和相对 Al/Si 取代能

Table 2 Al/Si substitution energies and relative Al/Si substitution energy at different T sites

Structure	ESi-O-Si, (a. u.)	E(Z-Al) <sup>2+</sup> , (a. u.)	ΔE(Al), (a. u.)	ΔE'(Al)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
Al1 (Si2-Si2) Al1	-9739.84492	-9645.82909	184.36773	17.28
Al2 (Si1-Si2) Al2	-9739.84492	-9645.82769	184.36913	20.95
Al6 (Si7-Si8) Al8	-9739.84492	-9645.81596	184.38086	51.75
Al7 (Si6-Si7) Al8	-9739.84492	-9645.83567	184.36115	0
Al1 (Si2-Si2) Al3	-9739.84492	-9645.82610	184.37072	25.13
Al1 (Si2) Al2	-9739.84492	-9645.79316	184.40366	111.62
Al1 (Si2) Al3	-9739.84492	-9645.82306	184.37376	33.12
Al2 (Si1) Al2	-9739.84492	-9645.80010	184.39672	93.40
Al6 (Si7) Al8	-9739.84492	-9645.81001	184.38681	67.37
Al7 (Si8) Al8	-9739.84492	-9645.79839	184.39843	97.89

$$E_{Al}^{3+} = -285.58736 \text{ a. u. and } E_{Si}^{4+} = -240.41141 \text{ a. u.}$$

该构型在 EU-1 分子筛骨架中稳定性较差, 不易存在. 当双铝原子落位在 Al1 (Si2) Al3 模型时, 相对取代能为 33.12 kJ/mol, 这可能是由于铝原子较易落位于 T3 位<sup>[20]</sup>, 且其周围结构疏散, 易于客体分子接近; 当双铝原子落位于 Al1 (Si2) Al2、Al2 (Si1) Al2、Al6 (Si7) Al8、Al7 (Si8) Al8 模型时, 相对取代能较高 (67.37 ~ 111.62 kJ/mol), 铝原子不易落位.

从能量的角度分析, 双铝原子在分子筛骨架中优先落位于 Al7 (Si6-Si7) Al8、Al1 (Si2-Si2) Al1、Al2 (Si1-Si2) Al2、Al1 (Si2-Si2) Al3、Al1 (Si2) Al3, 这与李激扬等<sup>[21]</sup>研究的双铝原子在分子筛骨架中的落位情况基本一致.

## 2.2 质子氢的落位

EU-1 分子筛主要用于二甲苯异构化反应, 其

催化反应活性发生于 B 酸性位(即与骨架 Al 相关的桥羟基),而分子筛 B 酸性位的稳定性及其可接近性与质子的落位有直接的关系<sup>[12]</sup>,所以需要确定质子氢在分子筛骨架中的落位.我们选取取代能较低的 Al7(Si6-Si7)Al8、Al1(Si2-Si2)Al1、Al2(Si1-Si2)Al2、Al1(Si2-Si2)Al3、Al1(Si2)Al3 模型进行考察,找出 Al 原子落位后质子氢在分子筛骨架中的优先取代位. EU-1 分子筛骨架中的每个 Si 原子与周围的 4 个 O 原子成键,当用 Al 原子取代骨架上的 Si 后,以四面体形式配位的铝原子就会引入一个单位的负电荷,平衡骨架电荷的质子会与铝原子周围任意一个 O 原子结合,而对于双铝取代,必须引入两个质子才能使分子筛骨架电荷平衡.

由图 3 EU-1 分子筛模型图可知,Al1(Si2-Si2)Al1 模型比较特殊,(O12-H)Al1-(O12-H)Al1 和

Al1(O12-H)-Al1(O12-H)及(O12-H)Al1-Al1(O12-H)和 Al1(O12-H)-(O12-H)Al1 在构型上完全相同,所以只有(O12-H)Al1-Al1(O13-H)、(O12-H)Al1-(O12-H)Al1、(O12-H)Al1-Al1(O12-H)3 种质子氢落位的情况;Al2(Si1-Si2)Al2、Al1(Si2)Al3 模型,有 6 种质子氢落位的情况(由图 3 与表 3 可知);而对于 Al7(Si6-Si7)Al8、Al1(Si2-Si2)Al3 模型的双铝取代都有 4 种质子氢落位的情况(由图 3 与表 3 可知).质子氢落位后分子筛骨架的稳定性可以用(Al,H)取代能来考察<sup>[16]</sup>,取代能可以用下面公式计算得到: $\Delta E_{(Al,H)} = E_{(Z-Al)}^{2-} - E_{(Al,H)}$ ,其中  $\Delta E_{(Al,H)}$ 、 $E_{(Al,H)}$  和  $E_{(Z-Al)}^{2-}$  分别表示(Al,H)取代能、(Al,H)取代后和取代前体系的总能量. $\Delta E_{(Al,H)}$  越小,氢质子越容易落位,分子筛骨架越稳定.为了便于比较,同样用  $\Delta E'_{(Al,H)}$  表示(Al,H)的相对取代能,表 3 为计算结果.

表 3 各构型的(Al, H)/Si 取代能相对(Al, H)/Si 取代能

Table 3 (Al, H)/Si Substitution energy and relative (Al, H)/Si energy at different T sites

Structure	$E_z^{2-}/(\text{a. u.})$	$E(\text{Al,H})/(\text{a. u.})$	$\Delta E_{(\text{Al,H})}/(\text{a. u.})$	$\Delta E'(\text{Al,H})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
Al1(Si2-Si2)Al1	(O12-H)Al1-(O12-H)Al1	-9645.82909	-9646.84464	1.01555	17.55
	(O12-H)Al1-Al1(O12-H)	-9645.82909	-9646.83796	1.00887	0
	(O12-H)Al1-Al1(O13-H)	-9645.82909	-9646.84270	1.01361	12.45
Al2(Si1-Si2)Al2	(O14-H)Al2-(O14-H)Al2	-9645.82769	-9646.84690	1.01929	27.37
	(O14-H)Al2-Al2(O12-H)	-9645.82769	-9646.87025	1.04256	88.45
	(O14-H)Al2-Al2(O15-H)	-9645.82769	-9646.86861	1.04092	84.16
	Al2(O12-H)-(O14-H)Al2	-9645.82769	-9646.84702	1.01933	27.47
	Al2(O12-H)-Al2(O12-H)	-9645.82769	-9646.87783	1.05014	108.36
	Al2(O12-H)-Al2(O15-H)	-9645.82769	-9646.89158	1.06389	144.46
	Al2(O12-H)-Al2(O19-H)	-9645.82769	-9646.87783	1.05014	108.36
Al7(Si6-Si7)Al8	(O26-H)Al7-Al8(O28-H)	-9645.83567	-9646.85922	1.02355	38.53
	(O26-H)Al7-(O26-H)Al8	-9645.83567	-9646.86620	1.03053	56.88
	Al7(O24-H)-Al8(O28-H)	-9645.83567	-9646.87127	1.03551	70.17
	Al7(O24-H)-(O26-H)Al8	-9645.83567	-9646.86800	1.03233	61.60
Al1(Si2-Si2)Al3	(O12-H)Al1-(O15-H)Al3	-9645.82610	-9646.86517	1.03907	79.29
	(O12-H)Al1-Al3(O19-H)	-9645.82610	-9646.86587	1.03977	81.13
	Al1(O12-H)-(O15-H)Al3	-9645.82610	-9646.84922	1.02312	37.41
	Al1(O12-H)-Al3(O19-H)	-9645.82610	-9646.86215	1.03605	71.36
Al1(Si2)Al3	(O12-H)Al1-(O15-H)Al3	-9645.82305	-9646.88970	1.06664	151.68
	(O12-H)Al1-Al3(O19-H)	-9645.82305	-9646.86165	1.03851	78.05
	Al1(O12-H)-(O15-H)Al3	-9645.82305	-9646.86131	1.03825	77.14
	Al1(O12-H)-Al3(O19-H)	-9645.82305	-9646.89564	1.07258	167.27
	Al1(O12-H)-Al3(O18-H)	-9645.82305	-9646.87510	1.05204	113.34
(O13-H)Al1-Al3(O18-H)	-9645.82305	-9646.88086	1.05780	128.47	

由表3结果表明:在Al1(Si2-Si2)Al1模型取代时,两个质子落位于Al原子同侧或外侧时, $\Delta E'(Al,H)$ 都较小(0~17.55 kJ/mol),稳定性相似.在Al2(Si1-Si2)Al2模型取代时,两个质子氢同时落位于(O14-H)Al2-(O14-H)Al2或Al2(O12-H)-(O14-H)Al2构型时,其 $\Delta E'(Al,H)$ 相近,在27.40 kJ/mol左右,这是由于这两种模型优化后,构型稳定,其O—H键指向十二元环侧袋内,使质子氢裸露于孔道中,易于吸附质分子接近<sup>[14-16]</sup>.在Al1(Si2-Si2)Al3模型取代时,质子氢落位在Al1(O12-H)(Si2-Si2)(O15-H)Al3构型时,其 $\Delta E'(Al,H)$ 为37.41 kJ/mol,相对较稳定,说明该构型可以在骨架中稳定存在.在Al7(Si6-Si7)Al8模型取代时,质子氢落位在(O26-H)Al7-Al8(O28-H)构型时, $\Delta E'(Al,H)$ 为38.53 kJ/mol,说明质子氢同时落位在Al原子外侧时构型较稳定.而在Al1(Si2)Al3位取代时,质子氢同时落位在任一氧原子上时,相对取代能 $\Delta E'(Al,H)$ 较高,都在77.14~167.27 kJ/mol之间,构型不稳定不易质子氢落位.综上所述,当双质子同时落位于(O12-H)Al1-(O12-H)Al1、(O12-H)Al1-Al1(O13-H)、(O12-H)Al1-Al1(O12-H)、(O14-H)Al2-(O14-H)Al2、Al2(O12-H)-(O14-H)Al2、Al1(O12-H)-(O15-H)Al3、(O26-H)Al7-Al8(O28-H)时骨架结构相对较稳定.

### 2.3 EU-1分子筛的B酸性

分子筛的催化活性直接与其酸性分布和酸强度

相关联,EU-1分子筛目前主要用于二甲苯异构化,催化反应的转化率与B酸强度有联系<sup>[8]</sup>.分子筛的B酸强度可以通过质子亲和势(PA)来衡量,质子亲和势可以用去质子化能来表示,即质子化模型中将质子移至远处所需的能量: $PA = E_{ZcO}^{2-} - E_{ZcOH}$ ,其中 $E_{ZcO}^{2-}$ 和 $E_{ZcOH}$ 分别表示分子筛去质子化模型和质子化模型的总能量.PA越小,给予质子的能力越强,酸性就越强<sup>[14]</sup>.由于是双铝取代,所以去质子化能是双质子的去质子化能.

表4为几种稳定构型去质子化能(质子氢落位于NNNN位)计算结果,由表4的PA值可知,质子氢落位于稳定构型的酸性大小顺序为(O12-H)Al1-(O12-H)Al1 > (O12-H)Al1-Al1(O13-H) > (O12-H)Al1-Al1(O12-H) > (O14-H)Al2-(O14-H)Al2 > Al2(O12-H)-(O14-H)Al2 > Al1(O12-H)-(O15-H)Al3 > (O26-H)Al7-Al8(O28-H).为了解双铝原子落位(即NNN位和NNNN位)对酸性的不同,表5给出了质子氢落位于NNN位的几种模型去质子化能计算结果.由表4和表5的PA值可知,质子氢落位于NNNN位的PA值较小,即 $PA_{(NNN)}$ (2800.46 kJ/mol) >  $PA_{(NNNN)}$ (2687.33 kJ/mol),说明质子氢落位在NNNN位的B酸性比NNN位高,这与文献[16]研究的质子氢在ZSM-5分子筛中的情况基本一致.那么随着铝原子落位于NNN位的情况增多会使分子筛酸强度降低.

表4 双质子落位在NNNN位的去质子化能

Table 4 Deprotonation energy of different NNNN sites correlating to the localizations of two protons

Structure	$E_{Z2}/(a.u.)$	$E(Al,H)/(a.u.)$	PA/(a.u.)	PA/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
(O12-H)Al1-(O12-H)Al1	-9645.82909	-9646.84464	1.01555	2666.33
(O12-H)Al1-Al1(O12-H)	-9645.82909	-9646.83796	1.00887	2648.79
(O12-H)Al1-Al1(O13-H)	-9645.82909	-9646.84270	1.01361	2661.23
(O14-H)Al2-(O14-H)Al2	-9645.82769	-9646.84690	1.01929	2676.15
Al2(O12-H)-(O14-H)Al2	-9645.82769	-9646.84702	1.01933	2676.25
(O26-H)Al7-Al8(O28-H)	-9645.83567	-9646.85922	1.02355	2687.33
Al1(O12-H)-(O15-H)Al3	-9645.82610	-9646.84922	1.02312	2686.20

表5 双质子落位在NNN位的去质子化能

Table 5 Deprotonation energy of different NNN sites correlating to the localizations of two protons

Structure	$E_{Z2}/(a.u.)$	$E(Al,H)/(a.u.)$	PA/(a.u.)	PA/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
Al1(O12-H)-(O15-H)Al3	-9645.82305	-9646.88970	1.06664	2800.46
(O12-H)Al1-Al3(O19-H)	-9645.82305	-9646.86165	1.03851	2726.61

### 2.4 EU-1 分子筛的酸性表征

图4为超浓体系法合成不同硅铝比 EU-1 分子筛的 XRD 谱图. 由图可知, 样品的特征衍射峰位置与水热法<sup>[27]</sup>合成 EU-1 分子筛衍射峰相一致, 说明该体系下成功合成了 EU-1 分子筛. <sup>1</sup>H MAS NMR

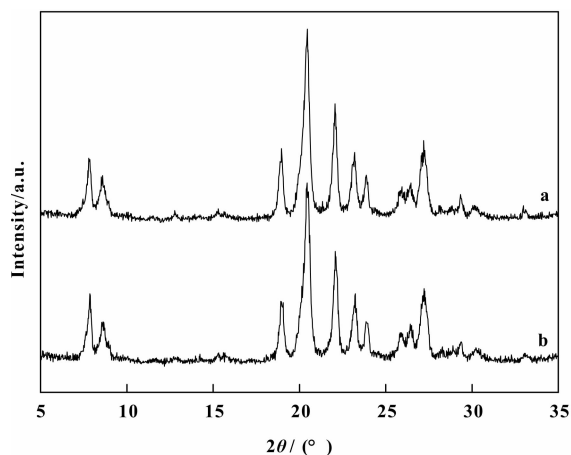


图4 EU-1 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of EU-1 molecular sieves

((a)  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60$ ; (b)  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ )

可用于研究分子筛表面羟基, 根据化学位移的变化可分析质子的存在形式及分子筛酸性情况<sup>[28]</sup>. 由图5不同硅铝比 EU-1 分子筛的<sup>1</sup>H MAS NMR 谱图可知, 硅铝比为 60(曲线 a)的样品在  $\delta = 5.11$  处出现强信号, 硅铝比为 100(曲线 b)的样品在  $\delta = 5.02$  同样出现强信号峰位, 两组峰均归属于与骨架 Al 相关的桥羟基<sup>[28]</sup>(即 B 酸); 曲线 a 和 b 分别

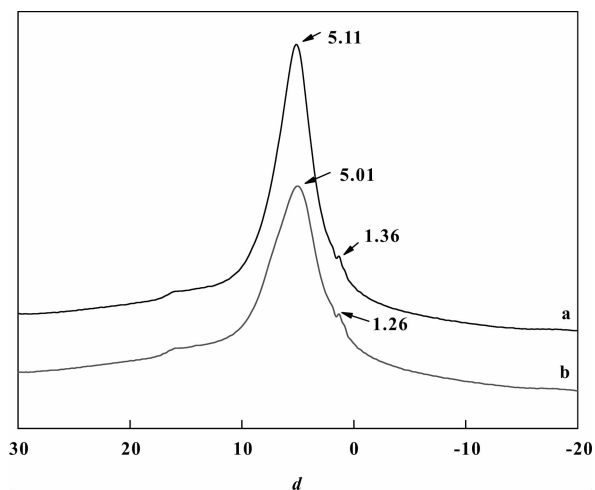


图5 不同硅铝比 EU-1 分子筛的 <sup>1</sup>H MAS NMR 图谱

Fig. 5 HMAS NMR spectra of EU-1 molecular sieves samples

((a)  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60$ ; (b)  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ )

在  $\delta = 1.36$  和在  $\delta = 1.26$  处出现小的肩峰信号, 可归属于非酸性端基硅羟基<sup>[28]</sup>; 桥羟基所属出峰位置处曲线 a 峰面积增大, 这可能是受骨架 Al 密度的影响<sup>[28]</sup>. 当样品硅铝比为 60 时, 骨架中 Al 含量增加, 从而使得 B 酸位增多.

$\text{NH}_3$ -TPD 脱附峰面积用来衡量酸量, 脱附峰温度可以用来衡量酸性的强度<sup>[11]</sup>. 不同硅铝比的 EU-1 分子筛, 其酸性质会有所不同. 由图6不同硅铝比 EU-1 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图可知, 硅铝比为

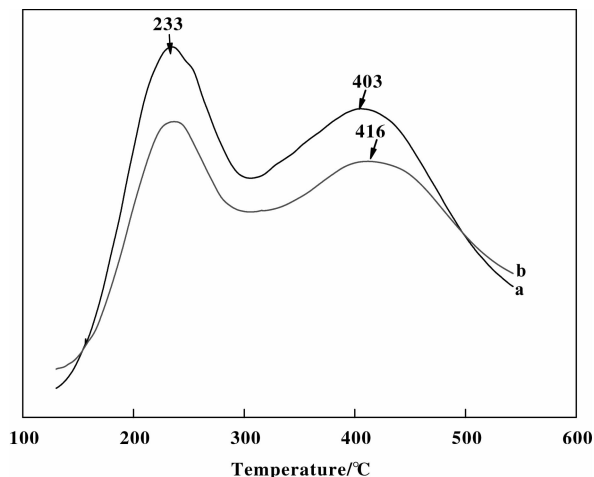


图6 不同硅铝比 EU-1 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线图

Fig. 6  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of different EU-1 samples

((a)  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60$ ; (b)  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ )

60 和 100 的 EU-1 分子筛弱酸脱附峰温度均为 233 °C, 强酸脱附峰温度分别为 403 °C、416 °C. 表明随着样品硅铝比的提高, 弱酸强度变化不大, 强酸强度略有增大, 但酸量明显降低. 弱酸中心主要是 L 酸, 而强酸中心主要是 B 酸<sup>[29]</sup>.

表6为铝原子取代前后其周围硅原子、桥氧的 Mulliken 电荷, Mulliken 电荷对采用的基函数具有较高的灵敏性, 因此计算时使用了相同基函数, 其目的确保原子电荷的相对值具有可靠性和准确性<sup>[30]</sup>. 由于是双铝取代, 每个模型中会存在两个酸性位, 为了能够区分这两个酸性位, 分别用 L (Left) 和 R (Right) 表示. Si 的电负性(1.8)相对于 Al 的电负性(1.5)较大, 铝原子进入 EU-1 分子筛骨架后, 与其相邻的硅原子的正电荷数减小 0.022 ~ 0.037, 是因为 Al 自身的电子向 Si 迁移, 使得硅的正电荷数减少; 而与铝相连的桥氧的负电荷数也减小 0.023 ~ 0.124, 是由于羟基上的电子向 Al 偏移. 随着 EU-1 分子筛硅铝比的提高, 分子筛



骨架中铝原子的落位较分散, 落位于 NNNN 位的几率增多<sup>[18]</sup>, 铝氧四面体([AlO<sub>4</sub>])间的平均距离变远, 铝负电中心对 H 的静电吸引力变弱, 其束缚力

减小, 容易解离, 酸性增强, 使得硅铝比较高的 EU-1 分子筛的强酸表现出酸量低、酸强度高的特点.

表 6 与铝原子相邻的 Si 原子、桥氧的 Mulliken 电荷分析

Table 6 The Mulliken analysis of Al-EU-1 zeolites

q	Al1 (Si2-Si2) Al1		Al2 (Si1-Si2) Al2		Al7 (Si6-Si7) Al8	
	44TSi	(O12-H) Al1-(O12-H) Al1	44TSi	(O14-H) Al2-(O14-H) Al2	44TSi	(O26-H) Al7-Al8 (O28-H)
q <sub>Si</sub> <sup>L</sup>	1.531	1.509	1.534	1.511	1.517	1.489
q <sub>O</sub> <sup>L</sup>	-0.863	-0.739	-0.859	-0.784	-0.861	-0.776
q <sub>Si</sub> <sup>R</sup>	1.540	1.512	1.521	1.487	1.490	1.453
q <sub>O</sub> <sup>R</sup>	-0.865	-0.842	-0.853	-0.788	-0.857	-0.783

### 3 结论

**3.1** 根据 Al/Si 取代能的计算, 双铝原子在 EU-1 分子筛骨架中优先落位于 Al1 (Si2)2Al1、Al2 (Si1-Si2) Al2、Al7 (Si6-Si7) Al8、Al1 (Si2) 2Al3、Al1 (Si2) Al3 模型, 且从能量角度分析双铝原子落位后骨架稳定性顺序为: Al7 (Si6-Si7) Al8 > Al1 (Si2) 2Al1 > Al2 (Si1-Si2) Al2 > Al1 (Si2) 2Al3 > Al1 (Si2) Al3.

**3.2** 根据 (Al, H)/Si 取代能计算, 对于 Al1 (Si2-Si2) Al1 模型, 双质子同时落位在铝原子的同侧或外侧时都易落位, 即 (O12-H) Al1-(O12-H) Al1, (O12-H) Al1-Al1 (O12-H), (O12-H) Al1-Al1 (O13-H) 构型; Al2 (Si1-Si2) Al2 模型, 双质子较易落位于 (O14-H) Al2-(O14-H) Al2, Al2 (O12-H)-(O14-H) Al2 构型; Al1 (Si2) 2Al3 模型, 双质子同时落位于 Al1 (O12-H)-(O15-H) Al3 构型时较稳定; 而 Al7 (Si6-Si7) Al8 模型, 双质子同时落位在 (O26-H) Al7-Al8 (O28-H) 构型时较稳定.

**3.3** 根据质子亲和势分析, 双质子落位后酸强度大小顺序为 (O12-H) Al1-(O12-H) Al1 > (O12-H) Al1-Al1 (O13-H) > (O12-H) Al1-Al1 (O12-H) > (O14-H) Al2-(O14-H) Al2 > Al2 (O12-H)-(O14-H) Al2 > Al1 (O12-H)-(O15-H) Al3 > (O26-H) Al7-Al8 (O28-H), 且双质子落位于 NNN 位的 B 酸性强度小于 NNNN 位的酸性强度. 对不同硅铝比 EU-1 分子筛进行酸性分析, 硅铝比的增高使 EU-1 分子筛的强酸具有酸量少, 酸强度高的性质.

### 参考文献:

[1] a. Yu Shen-bo(于深波), Hou Qiang(侯强). Compari-

son between domestic and oversea isomerization catalysts (国内外二甲苯异构化催化剂性能的比较)[J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2012, **41**(2): 190-193.

b. Li Ping-hong(李品红), Zhu Gang-li(朱刚利), Song Huan-ling(宋焕玲), Xia Chun-gu(夏春谷). Disobutylene dehydrocyclization over chromium catalyst modified by K(钾对铬催化剂脱氢环化反应的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 131-137.

[2] Briscoe N A, Johnson D W, Shannon M D, et al. The framework topology of zeolite EU-1[J]. *Zeolites*, 1988, **8**(1): 74-76.

[3] Alario F, Benazzi E, Joly J F, et al. Catalyst containing a zeolite EUO and the use of the catalyst in a process for isomerizing aromatic compounds containing 8 carbon atoms per molecule, US [P] 6, 057,486, 2000.

[4] Xu Hui-qing(徐会青), Liu Jie-quan(刘全杰), Jia Li-ming(贾立明). Effect of pore structure and acidity of molecular sieves on C<sub>8</sub> aromatic performance(分子筛孔结构和酸性对碳八芳烃异构化反应性能影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(3): 252-256.

[5] Li Ling-ling(李玲玲), Nie Xiao-wa(聂小娃), Song Chun-shan(宋春山), et al. Isomerization mechanism of xylene catalyzed by H-ZSM-5 molecular sieve (H-ZSM-5 分子筛催化二甲苯异构化的反应机理)[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2013, **29**(4): 754-762.

[6] Guisnet M, Gnep N S, Morin S. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts[J]. *Micro Mes Mater*, 2000, **35**: 47-59.

[7] Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates [J]. *Amer Miner*, 1954, **39**(1/2): 92-96.

[8] a. Martins J, Birot E, Guillon E, et al. Sodium ex-

- change over H-EU-1 zeolite. Part II: Catalytic properties [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **171**: 238-245.
- b. Luo Xu ( 雒 旭 ), Wang Zhong-lai ( 王 仲 来 ), Zou Guo-jun ( 邹 国 军 ), *et al.* Selective oxidation of cyclohexane in air over mesoporous molecular sieves Ru-doped MCM-48( 钉 掺 杂 MCM-48 介 孔 分 子 筛 的 表 征 及 催 化 氧化环己烷性能的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* ( 分子催化 ), 2012, **26**(6): 515-521.
- c. Wang Ying-jun ( 汪 颖 军 ), Li Xiu-min ( 李 秀 敏 ), Suo Yan-hua ( 所 艳 华 ). Catalytic performance of mesoporous molecular sieve in *n*-heptane hydroisomerization ( 载 Ce 介孔分子筛催化剂上庚烷异构化性能的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* ( 分子催化 ), 2012, **26**(2): 154-161.
- [9] Sierka M, Eichler U, Datka J, *et al.* Heterogeneity of bronsted acidic sites in faujasite type zeolites due to aluminum content and framework structure [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(33): 6397-6404.
- [10] Zhao Wen-ping ( 赵 文 平 ), Li Man-li ( 刘 满 丽 ), Kong De-jia ( 孔 德 嘉 ), *et al.* Effect of alkaline treatment on pore and acidity of nano-ZSM-5 zeolite ( 碱液后处理对纳米 ZSM-5 沸石孔道和酸度的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* ( 分子催化 ), 2013, **27**(4): 307-315.
- [11] Jia Zhi-qi ( 贾 志 奇 ), Liang Ji-fen ( 梁 继 芬 ), Liu Xiaohong ( 刘 晓 红 ), *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of Zr-PHTS for THF polymerization ( 四氢呋喃聚合介孔催化剂 Zr-PHTS 合成, 表征及反应性能) [J]. *J Mol Catal (China)* ( 分子催化 ), 2012, **26**(2): 135-140.
- [12] Sun Xiu-liang ( 孙 秀 良 ), Huang Chong-pin ( 黄 崇 品 ), Chen Biao-hua ( 陈 标 华 ). Location and acid strength of Brønsted acid sites in  $\beta$ -zeolite: a quantum chemical ONIOM study ( $\beta$  分子筛中 Brønsted 酸分布及酸性强度的量子化学 ONIOM 理论计算研究) [J]. *Acta Chim Sin* ( 化学学报 ), 2009, **67**: 2549-2553.
- [13] Zhou D, He N, Wang Y, *et al.* DFT study of the acid strength of MCM-22 with double Si/Al substitutions in 12MR supercage [J]. *J Mol Struc: THEOCHEM*, 2005, **756**(1): 39-46.
- [14] Ni Dan ( 倪 丹 ), Zhou Dan-hong ( 周 丹 红 ), Zhang Jia ( 张 佳 ). Study of ethylene and benzene adsorption on Brønsted acid sites in MCM-22 Zeolites by Theoretical Calculation ( 应用理论计算研究 MCM-22 分子筛相邻酸性位上乙烯和苯的吸附) [J]. *Chin J Catal* ( 催化学报 ), 2008, **29**(4): 366-372.
- [15] Ren Yu ( 任 珏 ), Zhou Dan-hong ( 周 丹 红 ), Li Jing-hong ( 李 惊 鸿 ), *et al.* Density functional theory study of ethylene protonation over ZSM-5 zeolite with neighboring Brønsted acid sites ( 密度泛函理论研究分子筛相邻双酸性位对乙烯质子化反应的影响) [J]. *Chin J Catal* ( 催化学报 ), 2011, **32**(6): 1056-1062.
- [16] Wang Shan-peng ( 王 善 鹏 ), Wang Yi-lei ( 王 伊 蕾 ), Cao Liang ( 曹 亮 ), *et al.* Theoretical study on the acidity of neighboring acid sites in ZSM-5 zeolite and its effect on ethylene protonation ( ZSM-5 分子筛中相邻酸性位的酸性强度及其对乙烯质子化反应影响的理论计算) [J]. *Chin J Catal* ( 催化学报 ), 2009, **30**(4): 305-311.
- [17] Dedecek J, Sklenak S, Li C, *et al.* Effect of Al-Si-Al and Al-Si-Si-Al pairs in the ZSM-5 zeolite framework on the  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra. A combined high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR and DFT/MM study [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(4): 1447-1458.
- [18] Teraishi K, Akanuma K. Effect of NNN site Si/Al substitution on the acid strength: Mordenite [J]. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(8): 1298-1304.
- [19] Peral I, Jones C Y, Varkey S P, *et al.* Structural comparison of two EUO-type zeolites investigated by neutron diffraction [J]. *Micro Mes Mater*, 2004, **71**(1): 125-133.
- [20] Feng Xiao-na ( 冯 晓 娜 ), Yang Dong-hua ( 杨 冬 花 ), Wu Zheng-huang ( 武 正 簧 ), *et al.* Acidity of EU-1 zeolites with isomorphous substitution of B, Al, La calculated by density functional theory ( B, Al, La 同晶取代 EU-1 分子筛酸性的密度泛函理论计算) [J]. *Acta Petro Sin (Petro Proce Sec)* ( 石油学报 ( 石油加工 ) ), 2013, **29**(4): 647-654.
- [21] Li Ji-Yang ( 李 激 扬 ), Yu Ji-hong ( 于 吉 红 ), Xu Ru-ren ( 徐 如 人 ). Theoretical study on structures of EU-1 and ZSM-50 with EUO zeo-type ( 理论研究两种具有 EUO 骨架结构类型的分子筛 EU-1 和 ZSM-50) [J]. *Chem J Chin Univer* ( 高等学校化学学报 ), 2005, **26**(3): 397-400.
- [22] Li Hai-yan ( 李 海 岩 ), Dou Tao ( 窦 涛 ), Gong Yan-jun ( 巩 雁 军 ), *et al.* Synthesis of ZSM-5 zeolite with special morphology in extra concentrated system and its crystallization mechanisms study ( 极浓体系合成特殊形貌 ZSM-5 分子筛及晶化机理研究) [J]. *Petro Proce Petrochem* ( 石油炼制与化工 ), 2010, **41**(10): 40-46.
- [23] Hao Qiu-feng ( 郝 秋 凤 ), Zhang Min-hua ( 张 敏 华 ), Yu Ying-zhe ( 余 英 哲 ). DFT study of the catalytic reactivity of Pd/Au ( 100 ) alloy surface for vinyl acetate synthesis from acetoxylation of ethylene ( Pd/Au ( 100 ) 表面上乙

- 烯气相氧化法合成乙酸乙烯酯催化活性的密度泛函理论研究[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 173-180.
- [24] Bao Ying (鲍莹), Zhou Dan-hong (周丹红), Yang Ming-mei (杨明媚), *et al.* Density functional theory study on the acidity of MCM-22 zeolite (MCM-22 分子筛酸性的 DFT 理论计算研究)[J]. *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报), 2005, **21**(7): 971-976.
- [25] Lohse U, Parltitz B, Patzelova V. Y zeolite acidity dependence on the silicon/aluminum ratio [J]. *J Phys Chem*, 1989, **93**(9): 3677-3683.
- [26] Van Santen R A, Kramer G J. Reactivity theory of zeolitic broensted acidic sites[J]. *Chem Rev*, 1995, **95**(3): 637-660.
- [27] Goergen S, Guillon E, Patarin J, Roureau L. Shape controlled zeolite EU-1 (EUO) catalysts: Dry gel conversion type synthesis, characterization and formation mechanisms [J]. *Micro Mes Mater*, 2009, **126**(3): 283-290.
- [28] Zheng An-ming (郑安民), Huang Xin-jiong (黄信灵), Wang Qiang (王强), *et al.* Progress in development and application of solid-state NMR for solid acid catalysis (固体核磁共振技术在固体酸催化剂表征及催化反应机理研究之应用进展)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2013, **34**(3): 436-491.
- [29] Zhao Guo-liang (赵国良), Teng Jia-wei (滕加伟), Xie Zai-ku (谢在库), *et al.* Characterization and catalytic performance of  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -modified HZSM-5 catalyst for  $\text{C}_4$  olefin cracking (氟硅酸铵改性的 HZSM-5 催化剂的表征及其碳四烯烃裂解催化性能)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2006, **26**(12): 1083-1087.
- [30] Segall M D, Pickard C J, Shah R, Payne M C. Population analysis in plane wave electronic structure calculations [J]. *Mol Phys*, 1996, **89**: 571-577.

## Theoretical Study on the Acidity of Neighboring Acid Sites in EU-1 Zeolite and Its Acidity Characterization

DAI Rong<sup>1</sup>, YANG Dong-hua<sup>1\*</sup>, ZHENG Zi-liang<sup>1</sup>, LV Ai-ning<sup>1</sup>, LI Jian-hua<sup>1</sup>,  
DOU Tao<sup>2,3</sup>, HAN Pei-de<sup>4</sup>

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;  
2. Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;  
3. Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;  
4. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The substitution of framework Al pairs at T1, T2, T3, T6, T7 and T8 sites in EU-1 zeolite was calculated by the density functional theory method, and the stability and Brønsted acidity of the neighboring acid sites were theoretically studied. According to the calculated energy, the stable acid sites of EU-1 zeolite were located at Al7 (Si6-Si7) Al8, Al1 (Si2-Si2) Al1, Al2 (Si1-Si2) Al2, Al1 (Si2-Si2) Al3, Al1 (Si2) Al3. The localization of acidic proton was explored by calculating (Al/Si, H) substitution energy, and the stable proton sites of EU-1 zeolite were at (O12-H) Al1-(O12-H) Al1, (O12-H) Al1-Al1 (O13-H), (O12-H) Al1-Al1 (O12-H), (O14-H) Al2-(O14-H) Al2, Al2 (O12-H)-(O14-H) Al2, Al1 (O12-H)-(O15-H) Al3, (O26-H) Al7- Al8 (O28-H). The calculation of proton affinity indicated that the Brønsted acid strength of NNN sites were stronger than the NNN sites. The synthesized products with different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio were characterized by MAS NMR, the results showed that the area of Brønsted acid is higher when EU-1 zeolite with lower  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio. According to  $\text{NH}_3$ -TPD, the temperature of the desorption and the acid strength were decreased with the decreasing of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of EU-1 zeolite.

**Key words:** EU-1 Zeolite; DFT method; next-nearest-neighbor acid site