

Na - W - Mn/SiO₂ 催化剂中 Na - Mn 协同作用的分子轨道研究

陈宏善 牛建中 夏春谷 李树本*

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 对于甲烷氧化偶联 Na - W - Mn/SiO₂ 催化剂中组分效应的研究表明,单独负载 Mn 的催化剂非常活泼,具有很强的烃类氧化能力并导致深度氧化产物 CO_x 的形成;而 Na 的加入能抑制其活性并对提高催化剂的 C₂ 选择性起了关键作用.对催化剂电子结构及不同金属中心分子轨道的研究揭示了 Na—Mn 协同作用的机制.催化剂中 Na 的存在将产生自由电子,处于体相的 Mn 将在 -3 eV 附近产生空的能带.处于催化剂表面的 Mn,无论以分散形式存在或是以氧化物团簇存在,其 LUMO 能级都很低,具有很强的氧化能力.加入 Na 以后,由 Na 产生的自由电子将处在体相 Mn 产生的空带或占据表面 Mn—O 中心的低 LUMO 轨道.其结果,一方面使 Na 的加入并不使催化剂呈现强的碱性而导致 CO₂ 中毒;另一方面,Mn—O 中心接受电子后将抑制其强氧化能力而保证了催化剂的高选择性.

关键词 甲烷氧化偶联, Na - W - Mn/SiO₂, Na—Mn 协同作用, 分子轨道研究

An MO Study on Na - Mn Interaction in Na - W - Mn/SiO₂ Catalyst

CHEN Hong - Shan NIU Jian - Zhong XIA Chun - Gu LI Shu - Ben*

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation,

Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Abstract The performance of Na - W - Mn/SiO₂ catalyst for oxidative coupling of methane shows that manganese loaded alone is very active and results in deep oxidation of hydrocarbons to form CO_x. Adding sodium will strongly restrain the activity of manganese containing catalysts and give high C₂ selectivity. Study on the electronic structure of the catalyst and the nature of molecular orbital of possible metal sites reveals the mechanism of the Na—Mn interactions. Sodium in the catalyst will give out free electrons, and manganese in the bulk phase produce a virtual band at about -3 eV. Over the catalyst surface, manganese exists as dispersed tetrahedral [MnO₄] or oxide clusters. The energy level of the LUMO in the Mn—O sites, dispersed centers, or clusters, is rather low (-7 eV ~ -5 eV). The low LUMO level of the Mn—O sites leads to strong ability to oxidize hydrocarbons. When sodium is added, the free electron produced will occupy the virtual band produced by bulk manganese or take the LUMO of the surface Mn—O sites. As a consequence, adding sodium will not significantly increase the basicity and the catalysts will not be poisoned due to subsequent adsorbing CO₂. However, the Mn—O sites will lose their strong oxidation activity after accepting electrons from sodium. The Na—Mn interaction plays a key role in the high C₂ selectivity of the Na - W - Mn/SiO₂ catalyst.

Keywords oxidative coupling of methane, Na - W - Mn/SiO₂, Na—Mn interaction, molecular orbital study

* E-mail: liab@263.net

收稿日期: 2000-05-09, 修回日期: 2000-10-16, 定稿日期: 2001-01-14; 国家重点基础研究专项经费和甘肃省自然科学基金(ZS001-A25-012-Z)资助

(Received May 9, 2000. Revised October 16, 2000. Accepted January 14, 2001)

Na-W-Mn/SiO₂ 是甲烷氧化偶联的优良催化剂之一,它不仅具有很好的甲烷活化能力和 C₂ 烃选择性,且适合于加压条件下反应^[1,2].该催化剂还是众多甲烷氧化偶联催化剂中具有独特性质的一个体系,一方面,催化剂含有 Na,但它并不表现出强的碱性,因此在反应温度下并不吸附 CO₂ 而中毒;另一方面,催化剂中含有多变价态的 Mn,通常是不利于选择氧化的,而该体系却具有很高的选择性. Lunsford^[3]曾评价该体系的这种性质是令人惊奇的.

SiO₂ 负载的 Mn 是 Sofranko 从众多过渡金属氧化物中挑选的 OCM 催化剂,该催化剂具有很强的活化甲烷能力,但它的选择性很差.在 15% (质量分数)的 Mn 担载量下,通过 CH₄ 和 O₂ 交替进料的循环操作反应,可得到约 50% 的 C₂ 烃选择性^[4].如果在 Mn/SiO₂ 中加入碱金属或碱土金属,则可明显改善催化剂的反应性能^[5].特别是加入质量分数为 5% 的 Na₄P₂O₇ 以后,可在适度降低其活性的条件下使 C₂ 选择性提高到约 80%.对于 Na 的作用机理, Sofranko 曾认为 Na 的加入一方面降低了催化剂的比表面,另一方面是由于增强了催化剂的碱性.

Lunsford^[6]对 SiO₂ 和 MgO 负载的 Mn-Na₂WO₄, NaMnO₄ 进行了比较研究.提出了统一的 Na-O-Mn 活性中心,并认为 Mn 主要起活化 O₂ 的作用,由此提供的 Mn-O 中心进一步活化甲烷;而 Na 则可能通过提高 Mn 的分散度而提高了催化剂的选择性.但是,尽管 NaMnO₄/MgO 具有较好的活性和选择性,而 NaMnO₄/SiO₂ 的活性很低,CH₄ 转化率不到 5%.

最近,我们^[7]对 Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂中各组分在甲烷氧化偶联反应中的作用进行了仔细考察,发现单独担载 Mn 的催化剂,无论 SiO₂ 载体具有大比表面还是小比表面,都具有极高的活性,反应中可将 O₂ 完全转化,而产物主要为 CO_x.加入 Na 则具有很强的抑制含 Mn 催化剂活性的作用,同时使催化剂的 C₂ 选择性大幅提高.对催化剂结构的不同表征没有能提供 Na-Mn 协同作用的有效证据.而我们对催化剂电子结构的分子轨道研究则给出了令人满意的解释.本文即报道相关结果.

1 理论方法

对催化剂及表面可能形成的活性中心结构,利用 Cerius² 软件包在 SGI 图形工作站上进行了分子模拟;各金属组分对催化剂电子结构的影响在

HF/3-21G 水平和 DFT (density functional theory)/GGA (generalized gradient approx.) 水平进行了研究;对各种可能的活性中心结构利用 DFT 方法进行了优化并对其分子轨道和电子结构特征进行了分析. HF 和 DFT 计算使用的程序是 Gaussian 94 和 ADF 2.0 (by Vrije University, Amsterdam, 1995). 在 DFT 计算中, O 和 Na, Si 的价电子分别取 2s2p 和 3s3p, Mn 和 W 的价电子基组取 3d4s4p 和 5d6s6p, 它们的基函数使用了 3 ζ 基组加一个极化基. 密度泛函的定域部分使用了 Vosko 等^[8] 的函数形式, 电子之间的交换能和相关能则采用了 Perdew^[9] 和 Becke^[10] 的修正形式.

2 计算结果

2.1 Na, Mn 对催化剂能带结构的影响

对 Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂,由于 Na 的诱导作用,焙烧过程中无定型氧化硅载体转变为 α -方石英结构^[11]. α -方石英的结构是比较疏松的,晶胞中央是由硅氧原子形成的笼状结构.由于 Na 不形成共价键,在 SiO₂ 中只能以离子形式 Na⁺ 存在并通过库仑作用与 O²⁻ 作用.如果 Na 处在晶胞中央,则与它最邻近的是 12 个等距离的 O²⁻,如图 1a 所示.选取图 1b 的模型进行计算,则由 HF/3-21G 得到表 1 的能级结构.如同我们预期的那样,Na 的 3s 电子极易激发形成自由电子.

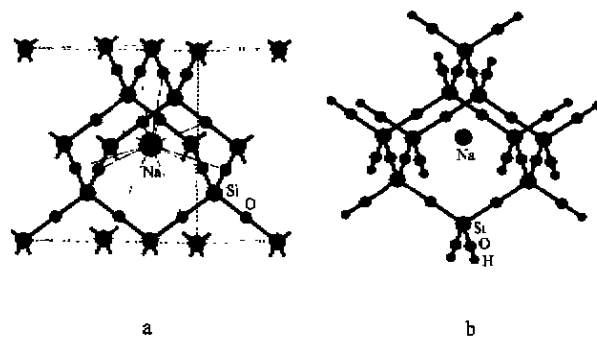


图 1 α -方石英的晶胞结构及其中的钠离子
当钠离子处于晶胞中央时,与它最邻近的离子是 12 个相距
0.29 nm 的 O²⁻, 4 个相距 0.32 nm 的 Si⁴⁺
和 8 个相距 0.36 nm 的 Si⁴⁺

Fig. 1 Lattice cell of α -cristobalite and the sodium ion in the cell

When Na⁺ is in the cell center, its near neighbors are 12 O²⁻ spaced from 0.29 nm, 4 Si⁴⁺ spaced from 0.32 nm and 8 Si⁴⁺ spaced from 0.36 nm.

表 1 体相钠对氧化硅载体能带结构的影响
Table 1 Effect of sodium on energy band of silica support (eV)

SiO ₂	SiO ₂ -Na		
	α	β	
-25.75 ~ -23.66	-26.28 ~ -24.20	-26.28 ~ -24.19	O2s
-16.43 ~ -12.27	-16.86 ~ -12.78	-16.86 ~ -12.77	Si3s
-9.54 ~ -6.35	-10.39 ~ -6.75	-10.35 ~ -6.75	O2p + Si3p
-0.69 (LUMO)	-1.44 (HOMO)	-1.27 (LUMO)	Na3s
-0.30	-0.63	-0.56	
+0.16	-0.40	-0.20	
	-0.10	-0.04	
	-0.08	-0.01	
	+0.13	0.20	

XPS 表明,在 Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂中, Mn 主要处在体相而不发生表面偏析^[12]. Raman 光谱研究还发现,对于含 Mn 的催化剂,属于 SiO₂ 载体的振动频率发生位移^[11]. 因此我们认为 Mn 可能进入体相取代了 Si 原子的位置. 利用图 2 的模型,在 DFT/GGA 水平得到表 2 的能带,由于 Mn 有一个未配对电子,电子相关能减小,将在 -3 eV 附近产生一个空带.

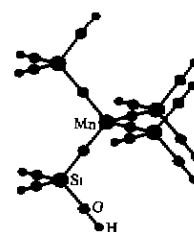


图 2 锰原子替代氧化硅中硅原子的计算模型

Fig. 2 Calculation model for substitution of manganese for silicon in SiO₂ support

表 2 体相锰对氧化硅载体能带结构的影响
Table 2 Effect of manganese on energy band of silica support

SiO ₂	SiO ₂ -Mn		
	α	β	
-25.64 ~ -23.74	-25.13 ~ -23.14	-25.12 ~ -23.08	O2s
-16.26 ~ -12.49			Si3s
-9.15 ~ -6.41	-15.59 ~ -6.37	-15.58 ~ -6.32	+ O2p + Si3p + Mn4s + Mn4d
-0.69 (LUMO)	-4.06 (HOMO)	-3.34 (LUMO)	Mn4d
-0.20	-3.07	-2.65	(unpaired)
+0.35	-0.60	-0.60	
	-0.12	-0.12	
	+0.42	+0.43	

2.2 锰氧中心的结构及其分子轨道特征

α -方石英的($\pm 1 \pm 1 \pm 1$)晶面具有完全相同的层状结构,为最易暴露晶面. 分子模拟及 DFT 结构优化表明, W/Mn 在方石英表面最易形成的担载方式是如图 3 所示以单个桥氧配位形成四面体结构. 由于 W 与 Mn 存在配位点竞争, SEM 表征及理论研究表明 W 更易于分散而 Mn 则易于形成氧化物团

簇^[7]. 无论 Mn 是以分散的 [MnO₄] 存在或是以氧化物团簇存在,在其形成的 Mn-O 结构中,分子轨道的共同特征都是 LUMO 能级很低,约在 -7 ~ -5 eV 之间. 表 3 给出了以单个桥氧担载在氧化硅表面的 [MnO₄] 以及几个典型 Mn-O 团簇结构的价轨道能级.

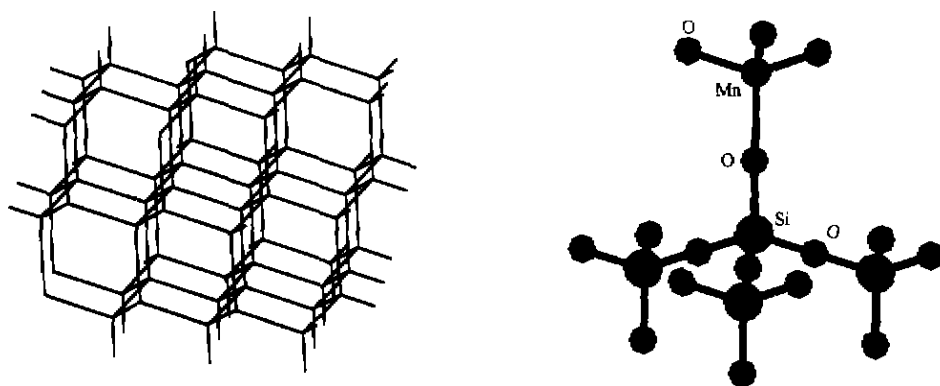


图3 α -方石英的结构以及通过单个桥氧在其(111)晶面形成的四面体 $[\text{W}/\text{MnO}_4]$

Fig. 3 Structure of α -cristobalite and the tetrahedral $[\text{W}/\text{MnO}_4]$ formed on the (111) face with single bridge oxygen

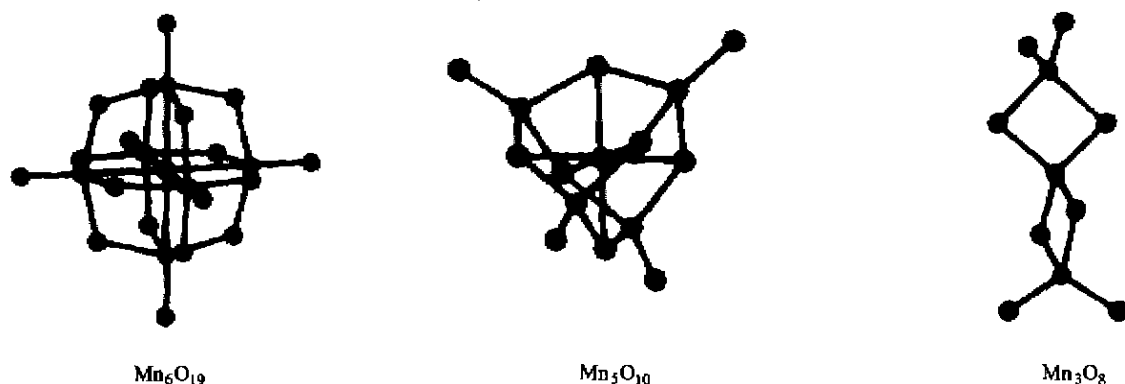


图4 锰氧团簇的几个典型配位结构

黑实心为锰原子;阴影者为氧原子

Fig. 4 Typical coordination structures of manganese oxide clusters

The filled atoms are manganese and the dashed oxygen

表3 单桥 $[\text{MnO}_4]$ 四面体以及锰氧团簇 Mn_6O_{19} , Mn_5O_{10} 和 Mn_3O_8 价轨道能级

Table 3 Energy levels of the valence orbitals in monografted tetrahedral $[\text{MnO}_4]$ and the oxide cluster Mn_6O_{19} , Mn_5O_{10} and Mn_3O_8

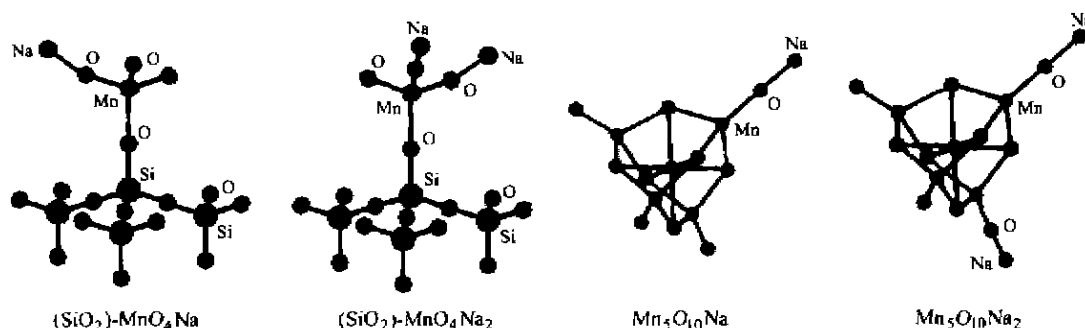
	$(\text{SiO}_2) - \text{MnO}_4$	Mn_6O_{19}	Mn_5O_{10}		Mn_3O_8	
			α	β	α	β
最低价轨道	-17.99	-14.33	-13.43	-13.36	-13.87	-13.75
最高占据轨道	-8.03	-7.80	-6.56	-7.39	-7.21	-7.61
部分占据轨道		-7.11		-6.37		
最低空轨道	-6.76	-7.01	-6.05	-5.85	-6.16	-6.59

2.3 钠与锰氧中心的作用

由于锰氧中心的 LUMO 能级很低,它有很强的接受电子能力或直接与钠结合的倾向.我们对氧化硅表面的 $[\text{MnO}_4]$ 中心和不同锰氧团簇结合一个或两个电子形成的负离子物种以及结合一个或两个钠原子后的结构进行了优化.计算结果表明,各锰氧中心接受电子后,它们的结合能增大,即稳定性增加;各体系结合钠原子后,尽管体系的总键能也明显增大,

但从平均键能来看,体系的稳定性基本不变.

当锰氧中心接受电子或结合钠原子后,体系的轨道能级都有明显升高.特别是当结合电子后,由于电子之间的排斥能迅速增大,各能级升高的幅度很大,当结合两个电子时,体系的 HOMO 能级几乎为零,处于该轨道上的电子已相当于自由电子了.表4列出了以单个桥氧担载在氧化硅表面的 $[\text{MnO}_4]$ 和 Mn_5O_{10} 接受电子或结合钠原子后的价轨道能级.

图 5 单桥[MnO₄]和 Mn₅O₁₀团簇结合钠原子后的计算模型Fig. 5 Structure models of the monografted [MnO₄] and Mn₅O₁₀ cluster combined with sodium atoms表 4 单桥[MnO₄]和 Mn₅O₁₀团簇结合电子或钠原子后的价轨道能级Table 4 Energy levels of the monografted [MnO₄] and Mn₅O₁₀ cluster after accepting electrons or combining sodium

	(SiO ₂) - MnO ₄ ¹⁻		(SiO ₂) - MnO ₄ Na		(SiO ₂) - MnO ₄ Na ₂
	α	β	α	β	
最低价轨道	-14.33	-14.23	-16.48	-16.37	-16.21
最高占据轨道	-2.82	-2.70	-3.82	-6.09	-5.31
部分占据轨道	-0.78	-0.14			-2.67
最低空轨道	0.06	0.17	-2.79	-3.47	-1.83
	Mn ₅ O ₁₀ ¹⁻		Mn ₅ O ₁₀ Na		Mn ₅ O ₁₀ Na ₂
最低价轨道	-8.90		-11.82		-10.35
最高占据轨道	-1.91		-4.83		-3.43
部分占据轨道					-2.99
最低空轨道	-1.36		-4.30		-2.75

Sofranko^[4,5]曾发现,担载量为 15% (质量分数) 的 Mn/SiO₂ 具有很强的活化甲烷能力,但它的选择性很差;加入助剂 Na 以后,C₂ 选择性大幅提高,但其活性明显降低.在对 Na-W-Mn/SiO₂ 催化剂组分效应的研究中我们^[7]发现,当把 2.7% (质量分数) 的 Mn 担载在大比表面 (~230 m²/g) 的氧化硅上时,其 CH₄ 转化率为 13.1%,C₂ 选择性为 22.7%;担载在小比表面 (~3 m²/g) 氧化硅上时,其 CH₄ 转化率为 9.4%,C₂ 选择性为 37.5%.尽管对小比表面的载体,催化剂的选择性明显改善,但其绝对值是较低的.无论载体具有大比表面还是小比表面,催化剂的活性都很高,在烷氧比为 5:1 的反应气中可将氧完全转化.加入 Na 以后,催化剂的活性受到很强的抑制,同时其选择性大幅提高.在对催化剂结构的不同表征中,SEM 表明 Na 的加入可使 Mn 的分散度提高,但很显然,分散度的提高不应使催化剂失去活性.而本文对催化剂分子轨道和电子结构的计算结果则给出了钠锰作用影响催化剂反应性能的令人满意的解释.

对单独担载 Mn 的催化剂,无论 Mn 在催化剂表

面以分散形式存在还是以氧化物团簇存在,由于其 LUMO 能级很低,具有很强的夺电子能力,即具有很强的氧化能力,对于甲烷氧化偶联反应,将导致反应物 CH₄ 及产物 C₂ 烃的深度氧化形成 CO_x.而当加入 Na 以后,无论是处于体相的 Mn 产生的空带,还是表面 Mn-O 中心形成的低 LUMO 轨道,都将易于接受由 Na 产生的自由电子.其结果,一方面使催化剂中 Na 的存在并不导致强的碱性;另一方面,当 Mn-O 中心接受了由 Na 产生的自由电子或直接与 Na 结合后,其 LUMO 能级升高,也就失去了它的强氧化能力,并由此抑制了氧化烃类分子的活性.

References

- 1 Fang, X. - P.; Li, S. - B.; Lin, J. - Z.; Gu, J. - F. *Chinese J. Mol. Catal.*, **1992**, *55*, 427 (in Chinese).
- 2 Liu, Y.; Ph. D. Thesis, Lanzhou Institute of Chemical Physics, **1997** (in Chinese).
- 3 Lumsford, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 970.
- 4 Sofranko, J. A.; Leonard, J. J.; Jones, C. A. *J. Catal.*, **1987**,

- 103, 302.
- 5 Sofranko, J. A.; Leonard, J. J.; Jones, C. A.; Caffney, A. M. *Catal. Today*, **1988**, *3*, 127.
- 6 Wang, D. J.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. *J. Catal.*, **1995**, *155*, 390; **1995**, *157*, 270.
- 7 Chen, H. - S.; Niu, J. - Z.; Zhang, B.; Li, S. - B. *Chinese J. Catal.*, **2000**, *21*, 55 (in Chinese).
- 8 Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.
- 9 Perdew, J. P.; Zunger, W. *Phys. Rev.*, **1986**, *B33*, 8800.
- 10 Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098.
- 11 Chen, H. - S.; Niu, J. - Z.; Li, S. - B. *Acta Physico Chimica Sinica*, **2000**, *16*, 543 (in Chinese).
- 12 Kou, Y.; Zhang, B.; Niu, J. Z.; Li, S. B. *J. Catal.*, **1997**, *173*, 399.

(Ed. XIE Hui - Qin)

(ZHENG Guo - Cheng)