

研究简报

非碱性介质中合成 ZSM-39 型分子筛

赵大庆 庞文琴

(吉林大学合成与催化研究所, 长春 130023)

关键词: ZSM-39 非碱性体系 合成

自 1981 年 Bracc 报导 ZSM-39 分子筛合成工作之后^{〔1〕}, 人们在用不同有机胺模板剂合成 ZSM-39 分子筛方面做了很多工作^{〔2-5〕}, 并在甲胺存在下, 加晶种的方法得到了全硅 ZSM-39 单晶^{〔5〕}。目前合成 ZSM-39 的报道都是在碱性体系进行, Guth 等报道了在非碱性介质中合成 ZSM-5 的新途径^{〔6〕}, 认为全硅 ZSM-5 孔道内模板剂是以 TPAF 形式存在。本工作在非碱性介质中, F⁻离子存在下, 合成出 ZSM-39 分子筛, 得到了全硅 ZSM-39 大单晶, 并对其结构进行了测定。

实 验 部 分

一、主要原料和仪器

1. 原料 硅溶胶, 白碳黑, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NH_4F , 四甲基溴化铵(TMABr)和去离子水。
2. 仪器 日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪, 日本日立公司 X-650 型电子扫描显微镜, Nicolet 公司 R3 型四元衍射仪。

二、合成方法

采用水热合成法, 反应混合物的物料配比范围是: $1.0\text{SiO}_2 \cdot (0-0.1)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0.4-2.5)\text{TMABr} \cdot (0.5-4)\text{NH}_4\text{F} \cdot (30-200)\text{H}_2\text{O}$ 。投料顺序依次为铝源、 H_2O 、TMABr、 NH_4F 和硅源。混合物 pH = 5.5-8.5, 晶化是在带聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜内进行, 温度为 150~200℃, 时间为 5-20d, 晶化前后 pH 值基本不变。样品物相分析用 XRD 法。

结 果 与 讨 论

一、ZSM-39 分子筛的合成条件

反应混合物中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 越大, 晶化速度越快, 这与非碱性体系 ZSM-5 的合成结果一致^{〔1〕}。pH = 3-10 时, 在 F⁻离子作用下, SiO_2 可转化为可溶性 SiF_6^{2-} 离子, 进而水解成带有

Si-O 键形式的 SiOF_2^- 离子, 从而使硅酸盐聚合晶化成分子筛。由于存在 SiF_6^{2-} 水解平衡, 液相中硅酸根的溶解度较小并且在晶化中浓度基本不变, 使得成核减少, 比较容易生长出尺寸较大的晶体。在配比为 $1.0\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{TMABr} \cdot 2.0\text{NH}_4\text{F} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ 的反应混合物中, 190°C 晶化 7d., 得到了晶体尺寸为 $450\mu\text{m}$ 的全硅 ZSM-39 大单晶, 其外形由八面体晶面构成(图 1)。

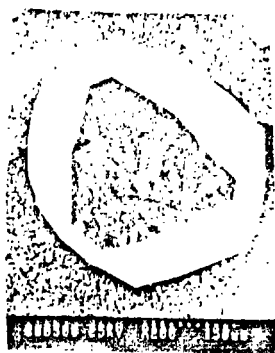


图 1 ZSM-39 单晶形貌照片

Fig.1 SEM of ZSM-39 single crystal

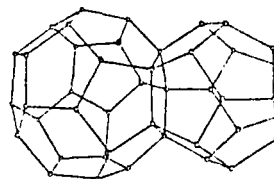


图 2 ZSM-39 的多面体单元

Fig.2 Polyhedral building units of the ZSM-39

二、结构分析结果

在 $1/8$ 反射球中收集 $20 < 50^\circ$ 的衍射点 3605 个, 其中 $|F| > 4\sigma(|F|)$ 的可观察的独立衍射点为 292 个。测得的晶体学参数为: ZSM-39 属于立方晶系, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 19.391(8)\text{\AA}$, 晶胞体积 $V = 7292.0\text{\AA}^3$, 最后偏离因子 $R = 0.084$ 。

原子坐标、键长和键角数据分别列于表 1 和表 2。骨架中有三种结晶学不等价位置。组成 ZSM-39 骨架多面体结构单元示于图 2。十二个五元环组成五角十二面体, 这些十二面体共面相连形成十六面体, 十六面体由十二个五元环和四个六元环组成, 每个十六面体通过共用六元环与周围四个十六面体相连, 十六面体排列方式与金刚石结构中碳原子相同, 主孔道为六元环。

在结构测定中, 模板剂分子只能找到 N 原子的位置, N 原子处于 $\bar{4}$ 与 $\bar{3}$ 交点处, 其他原子位置未能定出, 这是由于 TMAF 分子很难适合骨架对称性, 只有无序地分布于十六面体笼中。

表 1 原子坐标和等效热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Equivalent Temperature Parameters

atom	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	0.1250(0)	0.1250(0)	0.1250(0)	0.018(7)
Si(2)	0.2164(4)	0.2164(4)	0.2164(4)	0.022(8)
Si(3)	0.1823(8)	0.1823(8)	0.3693(4)	0.026(4)
O(1)	0(0)	0.1559(3)	0.8440(7)	0.062(5)
O(2)	0.2002(9)	0.2002(9)	0.2940(6)	0.087(1)
O(3)	0.1250(0)	0.1250(9)	0.3734(5)	0.051(3)
O(4)	0.1700(7)	0.1700(7)	0.1700(7)	0.141(5)
N(1)	0.6250(0)	0.1250(0)	0.1250(0)	0.155(5)

表 2 键长与键角数据

Table 2 Bond Lengths and Angles

Si(1)—O(4)	1.514(26)	Si(2)—O(4)	1.557(26)
Si(2)—O(2)	1.569(11)	Si(3)—O(2)	1.540(11)
Si(3)—O(3)	1.576(3)	Si(3)—O(1)	1.576(6)
O(4)—Si(1)—O(4a)	109.5(0)	O(2)—Si(2)—O(4)	108.9(5)
O(2)—Si(2)—O(2a)	110.1(5)	O(2)—Si(3)—O(3)	109.6(4)
O(2)—Si(3)—O(1)	108.2(4)	O(3)—Si(3)—O(1)	111.5(8)
O(1)—Si(3)—O(1a)	109.8(2)	Si(3a)—O(1)—Si(3c)	169.9(2)
Si(2)—O(2)—Si(3)	177.6(9)	Si(2)—O(3)—Si(3b)	174.2(1)
Si(1)—O(4)—Si(2)	-180.0(0)		

参 考 文 献

- (1) Brace, P.P., U.S.Pat. 4, 259, 306 (1981).
- (2) Dwyer, F.G., Jenkins, E. E., U. S. Pat. 4, 287, 166 (1981).
- (3) Schlenker, J. L. et al., *Nature*, 294, 340 (1981).
- (4) Bibby, D. M. et al., *Zeolites*, 3, 11 (1983).
- (5) 龙莫才, 高等学校化学学报, 9, 1 (1988) .
- (6) Guth, J. L. et al., Proceedings of 7th. International Zeolites Conference, 121 (1988).
- (7) 裘式纶, 博士学位论文 (1988).

SYNTHESIS OF ZSM-39 ZEOLITES IN NON ALKALINE MEDIUM

Zhao Daqing Pang Wengqin

(Institute of Synthetic and Catalytic Chemistry of Jilin University, Changchun 130023)

ZSM-39 zeolites and ZSM-39 single crystal were obtained by hydrothermal crystallization from mixtures containing F^- anion and tetramethylammonium cation as template; pH values were 5.5–8.5. The influence factors of synthesis and thermal stability of ZSM-39 were studied. The structure of ZSM-39 was determined on diffractometer. The space group is $Fd\bar{3}m$ with $a = 19.391(8)\text{\AA}$. Final R factor was 0.084. The TMAF molecules were located in the point of intersection of $\bar{4}$ and $\bar{3}$ axis.

Keywords: ZSM-39 non alkaline medium synthesis