

Ω 型分子筛中两种结晶学不等价四面体位上的铝分布

孙平川 李子元 金庆华 王敬中* 丁大同

(南开大学, 天津 300071)

胡 澄

(南京大学固体微结构实验室 210008)

本文用 Monte Carlo 模拟实现 Ω 型分子筛中硅铝分布的物理模型, 把由此计算获得的 $\{\text{Si}_k(\text{nAl})\}$ 结构单元相对数量与 ^{29}Si MAS NMR 实验及 Klinowski 等的统计计算结果相比较, 无论是 B 位 $\{\text{Si}_B(\text{nAl})\}$, 还是 A 位 $\{\text{Si}_A(\text{nAl})\}$ 分布, 从总体上全面的逼近 NMR 实验分析值。对铝浓度不很高时 ^{29}Si MAS NMR 实验分析呈现出的 $I_{\text{Si}_B(2\text{Al})} > I_{\text{Si}_B(1\text{Al})}$ 的令人费解的情况, 也得到了初步阐明。这说明, 本文提出的 T_B 位硅有同时桥联两个骨架铝原子的倾向假设是合理和自洽的, 也是影响 Ω 型分子筛中硅、铝分布的一个因素。

关键词: Ω 型分子筛 硅、铝分布 Monte Carlo 方法

前 言

Ω 型分子筛有两种结晶学不等价四面体位, T_A 位和 T_B 位, 如图 1 所示。 Ω 型分子筛的催化性质与硅、铝原子在两种位上的分布及状态有关。

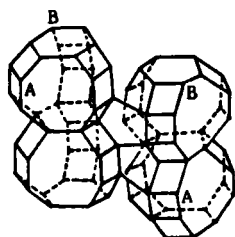


图 1 Ω 分子筛中两种不等价位 A、B

Fig. 1 Two nonequivalent sites A and B in zeolite omega

分子筛中的部分硅被铝置换后, 骨架上硅原子可能形成五种结构单元 $\{\text{Si}_k(\text{nAl})\}$, ^{29}Si 的化学线移因 n 不同而引起差异。用固体高分辨魔角旋转核磁共振可以识别分子筛中五种结构单元的 NMR 讯号, 并通过高斯型反卷积确定它们的相对强度 $\{I_{\text{Si}_k(\text{nAl})}\}$ 。

对具有两种不等价位的 Ω 型分子筛, 因存在十种结构单元 $\{\text{Si}_k(\text{nAl})\}$ ($k=A$ 或 B), 使 ^{29}Si MAS NMR 谱的分析复杂化了。由 ^{29}Si MAS NMR 谱确定 Ω 型分子筛骨架硅铝比的公式是⁽¹⁾

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{nmr}} = \frac{\sum_{n=0}^4 [I_{\text{Si}_A(n\text{Al})} + I_{\text{Si}_B(n\text{Al})}]}{\sum_{n=0}^4 0.25n[I_{\text{Si}_A(n\text{Al})} + I_{\text{Si}_B(n\text{Al})}]}$$

近年来用 ^{27}Al MAS NMR 已经能分辨出 Ω 型分子筛中处在两种不等价位上 Al 的化学线移的差别, 其中 Al (A) 的化学线移约为 65ppm, Al (B) 的化学线移约为 55ppm. 对 Ω 型分子筛中硅铝分布有两种看法: 认为硅铝分布并非完全无规的观点得到了近期 NMR 实验支持^[1,2], 另外一种看法与此相反^[3,4]. 类似的争论也波及具有两种不等价四面体位的其他分子筛, 如 Offretite^[4,5,6,8].

本文用 Monte Carlo 模拟实现 Ω 型分子筛中硅铝分布的物理模型, 把计算结果与 ^{29}Si MAS NMR 实验对照, 评述他人提出的分布模型, 并提出分布模型的新改进.

Ω 型分子筛中硅铝分布不是完全无规的

Klinowski 等用 ^{27}Al MAS NMR^[2] 证实 Ω 型分子筛原粉 ($\text{Si}/\text{Al}=4.24$) 中两种不等价位上铝占据比率是 $N_{\text{Al}}(A)/N_{\text{Al}}(B)=1.41$ 而不是 2, 说明在 Ω 型分子筛中铝占据有择优 B 位 (S6R) 的倾向.

Ω 型分子筛结构属 $P6_3/mmc$ 空间群, 晶格参数为 $a=b=18.12\text{\AA}$, $c=7.61\text{\AA}$. 两种不等价 T_A 和 T_B 位的 Wyckoff 符号分别是 $24(1)$ 和 $12(j)$, 根据 Ω 分子筛 X-射线衍射数据, 相对于原点 $\bar{3}m$ 的坐标参数列于表 1^[7].

表 1 Ω 分子筛中 T 位的坐标参数

Table 1 Positional Parameters of Zeolite Omega

		x/a	y/b	z/c
B, T_B	$12(j)$	0.1572	0.4908	$-1/4$
A, T_A	$24(1)$	0.0934	0.3565	0.0472

据此可以计算 T_A 和 T_B 各与其四个最近邻 T 位的距离:

表 2 两最近邻 T 位之间的距离

Table 2 Distances between Two Nearest-Neighboring T Sites

center site	n-n * site	distance ($\text{\AA}$)	center site	n-n * site	distance ($\text{\AA}$)
A	B	3.092	B	B	3.188
A	A	3.087	B	B	3.196
A	A	3.075	B	A	3.092
A	A	3.018	B	A	3.092

* n-n site-nearest-neighbor site

可见 B 位较 A 位所处的几何空间相对宽松些, 这或许是铝更倾向占据 B 位的一种原因.

Ω 型分子筛中铝择优占据 B 位得到 Massiani 等 NMR 研究的进一步证实。他们所研究样品 $N_{Al(A)}/N_{Al(B)}$ 均小于 2, 约分布于 0.9–1.3 之间⁽⁸⁾。铝择优占据 B 位是很明显的。

Klinowski 等基于 Al (Si) 在 A 位或 B 位上无规分布的设想, 用统计方法计算 Ω 型分子筛的 ^{29}Si MAS NMR 谱, 结果与实验有明显不符。所以他们认为 Al(A) 或 Al(B) 各自在 A 或 B 位上的占据也是完全无规的⁽²⁾。

本文用 Monte Carlo 方法探讨了上述设想, 以 ^{27}Al MAS NMR 实验确定的 $N_{Al(A)}/N_{Al(B)} = 1.41$ 作为 Si/Al = 4.42 分子筛中铝占据 A 或 B 位铝量分配的依据, 在不违反 Loewenstein rule 前提下按实验确定的分配数令铝分别随机地占据 A 或 B 位, 统计每一次随机组态的 $\{\text{Si}_k(n\text{Al})\}$ 的数目。所得到的相对数 $\{\text{Si}_k(n\text{Al})\}$ 是大量随机组态的平均。我们把基于以上设想的 Monte Carlo 模拟称为第一模型, 计算结果列于表 3 的 Model-1 栏, 与 Klinowski 等报道的实验及理想结果比较是十分接近的。

表 3 ^{29}Si NMR 实验分析数据与 Klinowski 和 Monte Carlo 计算结果

Table 3 ^{29}Si NMR Experimental Analytical Data and the Calculated Results by Klinowski and Monte Carlo Method

type of unit $\text{Si}_k(n\text{Al})$		NMR ⁽²⁾ spectra	Klinowski ⁽²⁾	model-1	model-2	model-3
T	n					
A	0	15.82	25.1	25.34	19.70	15.85
	1	44.58	28.7	28.74	38.00	44.98
	2	8.20	12.3	11.70	10.00	7.80
	3	0.0	2.3	2.38	0.01	0.04
	4	0.0	0.1	0.20	0.00	0.00
B	0	9.87	9.1	8.02	6.50	10.01
	1	9.72	13.2	14.68	17.16	9.95
	2	11.83	7.2	6.98	7.20	10.74
	3	0.0	1.7	1.34	0.01	0.64
	4	0.0	0.2	0.13	0.00	0.00

铝的次近邻回避

Model-1 计算结果与 Klinowski 统计计算结果相近, 与实验的 NMR 拟谱结果比较不理想, 这寓示着对铝原子分布的考虑中有些因素被忽略了。Jarman 等⁽³⁾曾建议一种弱约束, 即铝原子在 Ω 型分子筛骨架上的分布使 Al-Al 次近邻出现数达到极小。

在低硅铝比 Ω 型分子筛中 Al-Al 次近邻的存在是显然的。从总体看, 使 Al-Al 次近邻数目达到极小意味着铝原子间除了有彼此最近邻排斥的强约束外, 还有彼此不形成次近邻的倾向, 我们称之为铝原子间“次近邻回避”原则。Model-2 计算就是在 Model-1 基础上增添了“次近邻回避”的考虑。

为体现 Al 占据 B 位择优, 设次近邻已有 m 个铝原子 ($m=0, 1, 2, 3, 4, \dots$) 的空位各自以概率 $P_k(m\text{Al})$ 接受第 $N+1$ 个铝原子的随机注入, 且 $P_k(m\text{Al}) > P_k(m+1\text{Al})$; 为体现铝原子“次近邻回避”, 设 $P_k(0\text{Al}) \gg P_k(1\text{Al}) \gg P_k(2\text{Al}) \dots$ 。这意味着, 随机注入的铝原子分别以概率 $P_B(0\text{Al})$ 或 $P_A(0\text{Al})$ 占据无次近邻铝的 B 位或 A 位。计算中暂取 $P_B(0\text{Al})/P_A(0\text{Al}) = P_0 = 1$ 。随着注入铝原子数 N 的增大, 骨架上不再有次近邻铝为零的空位

时, 使继续注入的铝原子以概率比为 $P_B(1Al)/P_A(1Al)=2$ 占据仅有一个次近邻铝的 B 或 A 位。直至注入铝浓度达到预期设置 (对应于 $Si/Al=4.42$ 的 Ω 型分子筛原粉) 为止, 从而形成了一个设置硅铝比的加权随机分布组态, 统计出这一组态的 $\{Si_k(nAl)\}$ 数目。经大量重复采样得到我们所关注的 $\{Si_k(nAl)\}$ 的平均值。Model-2 的计算结果亦列于表 3 中。

与 Model-1 相比, Model-2 的结果关系 A 位的 $Si_A(nAl)$ 结构单元分布有显著改进: $Si_A(0Al)$ 的计算值由 25.3 下降到 19.7, $Si_A(1Al)$ 由 28.7 上升到 38.0, 更接近 NMR 实验分析数据 $I_{Si_A(0Al)}=15.82$ 和 $I_{Si_A(1Al)}=44.58$ 。这说明铝的“次近邻回避”原则使骨架上的铝更均匀地分散, 从而使没有最近邻铝的 $Si_A(0Al)$ 结构单元数目尽可能少。

然而 Model-2 关系 B 位的结构单元 $\{Si_B(nAl)\}$ 分布的计算结果仍与实验分析数据不符。在铝浓度不很高情况下, ^{29}Si MAS NMR 实验分析值呈现出 $I_{Si_B(2Al)}=11.83$, 大于 $I_{Si_B(1Al)}=9.72$, 令人费解。无论 Klinowski 理论, 还是 Model-1 和 Model-2 的计算, 都得不到 $Si_B(2Al)$ 大于 $Si_B(1Al)$ 、 $Si_B(0Al)$ 的结果, 寓示着尚有影响分布的因素未计入上述理论之中。

从 Klinowski 等关于 Ω 型分子筛原粉 ($Si/Al=4.24$, $r=1.41$) 的 ^{29}Si MAS NMR 实验分析数据来看, 可以设想处在骨架 B 位的硅原子有桥接两个铝原子的倾向。为考核这种设想, 我们进行了 Model-3 的 Monte Carlo 模拟尝试。

Model-3 计算

T_k 经两个氧桥与两个四面体位 T_i 和 T_j 相联, 则 T_i 和 T_j 成次近邻关系, 如图 2。

根据 Ω 型分子筛结构, T_A 位周围有四个最近邻 T 位 (3 个 T_A , 1 个 T_B), 经这 4 个近邻导联出 10 个次近邻 T 位 (6 个 T_A , 4 个 T_B); T_B 也经四个最近邻 T 位 (2 个 T_A , 2 个 T_B) 导联出 10 个次近邻 T 位 (8 个 T_A , 2 个 T_B)。形成次近邻关系的两个 T 位间的距离共有 9 种, 由 X 射线衍射实验数据, 可计算出来, 见表 4。

表 4 两个 T 位间形成 9 种可能的次近邻关系

Table 4 Nine Possible Next-Nearest-Neighborhoods between Two T Sites and Corresponding Distances

T_i	lmediate site	T_k	n-n-n distances *	note
A	A	A	4.35690	diagonals of four-member-rings
B	A	A	4.40332	
B	B	A	4.40332	
A	B	A	4.52338	
B	A	A	4.61404	"
A	A	A	4.80321	
B	B	B	5.52372	"
B	B	A	5.61183	
B	A	A	5.7488	"
A	A	A	5.84607	

* n-n-n, next-nearest-neighbor

任何一对成次近邻关系的四面体位 T_i 、 T_j , 根据它们之间的距离 r_{ij} 即可识别该中继位 T_k

的类型 (A 或 B) 以及形成该次近邻关系的一对 T_i 、 T_j 位的类型 ($A-A$, $A-B$ 或 $B-B$)。

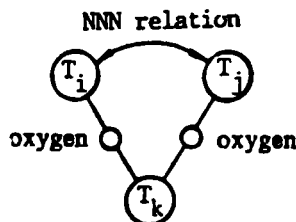
图2 T_k 的最近邻位 T_i 和 T_j

构成次近邻关系

Fig.2 T_i and T_j via their

nearest-neighbor T_k form

next-nearest-neighborhood



Model-3 的一个基本出发点就是提高 B 位硅桥接两个铝的概率。在注入铝的第一阶段, 先使 A 空位以概率 P_A 接受第 $N+1$ 个铝原子, 但只限于其次近邻位尚无铝原子的 $T_A(0Al)$ 位和次近邻位已有一个铝原子的 $T_A(1Al)$ 位中与该铝原子相距为 $4.52338\text{\AA}$ 或 $5.61183\text{\AA}$ 者。从表 4 看出, 上述两种距离都是以赋硅的 Si_B 为中继。若第 $N+1$ 个铝占据这类 $T_A(1Al)$ 位, 就使 T_B 位硅桥接第二个铝, 形成 Si_B 桥联两个铝原子的结构单元。在第二阶段, 骨架铝原子达到一定浓度 (相当低), 已没有符合第一阶段允许填充的 T 空位, 继续注入的铝原子将以概率 P'_A 进入与已注入铝原子相距 $4.40332\text{\AA}$ 成次近邻关系的 $T_A(1Al)$ 空位; 或与某两个已注入铝原子有次近邻关系但两者之一与此 $T_A(2Al)$ 空位距离必须是 $5.61183\text{\AA}$ 或 $4.52338\text{\AA}$ 或 $4.40332\text{\AA}$ 。这三种次近邻关系都是以 Si_B 为中继, 注入铝原子若占据这些位置则形成 Si_B 同时桥接两个铝原子的结构单元。铝原子还以概率 P'_B 进入尚未任何已注入铝原子作为次近邻的 $T_B(0Al)$ 空位。

在对 $Si/Al=4.24$ 、 $r=1.41$ ($r=N_{Al(A)}/N_{Al(B)}$) 的 Ω 型分子筛原粉的硅铝分布作 Model-3 模拟计算中, 第一阶段注铝时选参数 $P^{(1)}=P_A/P_B=0.5$; 第二阶段注铝时选 $P^{(2)}=P_A/P_B=1.0$ 。注铝使 Si/Al 达到预期值 4.25 时, 计算得 $\bar{r}\sim 1.40$ 。

为提高统计精度, 我们是用 $3^3=27$ 个晶胞来实现 Model-3 的 Monte Carlo 模拟计算的。

关于 $\{Si_k(nAl)\}$ 相对分布 (取 $\sum_{k,A} Si_k(nAl)=100$) 的计算结果也列于表 3 中, 以便与

^{29}Si MAS NMR 实验分析值或其他方法的理论值对照。可以看出, 相对 Model-2, Model-3 计算的 $\{Si_B(nAl)\}$ 分布与 NMR 实验的符合程度有重大的改善。其中, $Si_B(1Al)$ 计算值由 17.16 下降到 9.95, $Si_B(2Al)$ 值由 7.2 上升到 10.74, 更接近 NMR 实验分析数据 $I_{Si_B(1Al)}=9.72$ 和 $I_{Si_B(2Al)}=11.83$ 。终于呈现出 $Si_B(2Al)>Si_B(1Al)$ 或 $Si_B(0Al)$ 、 $Si_B(1Al)$ 和 $Si_B(2Al)$ 三者相近的符合实验的结果, 这是以前的理论未能实现的。

还可以看到, 与 Model-2 相比, Model-3 计算的 $\{Si_A(nAl)\}$ 分布与 NMR 实验符合的程度亦有明显的改善 (而不是变坏), 即 $Si_A(0Al)$ 、 $Si_A(1Al)$ 和 $Si_A(2Al)$ 的值由 19.7、38.0 和 10.0 进一步改善为 15.85、44.98 和 7.80, 从总体上逼近 NMR 实验分析值 15.82、44.58 和 8.20。这是我们始料未及的。

所以, Model-3 计算除了有可预料的直接改善结果外, 还得到了间接改善结果的支持。这说明 Model-3 所基的 Ω 型分子筛中处于不等价 T_B 位上的硅有同时桥联两个骨架铝原子的倾向假设是合理和自治的, 这种倾向也是影响 Ω 型分子筛中硅铝分布的一则因素。

参 考 文 献

- [1] Fyfe, C.A. et al., *Zeolites*, **5**, 179(1985).
- [2] Klinowski, J., Anderson, M.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 569(1986).
- [3] Jarman, R.H., Jacobson, A.J., Melchior, M.T., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5748(1984).
- [4] Raatz, F. et al., International Symposium on Innovation in Zeolite Materials Science, Nieuwpoort, Belgium, paper 45, (1987).
- [5] Raeder, J.H., *Zeolites*, **4**, 311(1984).
- [6] Lillerud, K.P., *Zeolites*, **7**, 14(1987).
- [7] Rinaldi, R., Pluth, J.J., Smith, J.V., *Acta Cryst.*, **B 31**, 1603(1975).
- [8] Massiani, P., Fajula, F., Figueras, F., Sanz, J., *Zeolites*, **8**, 332(1988).

AI-DISTRIBUTIONS ON TWO CRYSTALLOGRAPHICALLY NONEQUIVALENT TETRAHEDRAL SITES IN ZEOLITE OMEGA

Sun Pingchuan Li Ziyuan Jin Qinghua Wang Jingzhong Ding Datong

(Nankai University, Tianjin 300071)

Hu Cheng

(Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210008)

In the present work, several models of the Si, Al distribution on the framework of Zeolite Omega are studied. The relative populations of $\{Si_k(nAl)\}$ ($k = A, B$; $n = 0-4$) building units are calculated in terms of the Monte Carlo simulation for each distribution model. The calculated results are compared with both the experimental analytical data of ^{29}Si MAS NMR and the statistical calculations by Klinowski et al.

In model-3 of us, besides the "Loewenstein rule" and a consideration of the tendency of "the next-nearest-neighbor avoidance" among Al atoms, we assumed further that the Si_B tends to connect, via oxygen bridges, two Al atoms as its nearest-neighbors. The calculated results of model-3 gained a great deal of improvements namely not only the distribution of $\{Si_B(nAl)\}$, but also the distribution of $\{Si_A(nAl)\}$ closed overally to the experimental data.

As the Al concentrations are not very high the experimental data of Si MAS NMR showed that $I_{Si_B(2Al)} > I_{Si_A(1Al)}$ which had been a puzzlement were explained preliminarily.

Keywords: zeolite omega Si Al distribution Monte Carlo method