

9331-335

模板剂在分子筛合成过程中的作用机理

朱水平 金庆华 李宝会 王利军 王敬中 丁大同

(南开大学物理系, 天津 300071)

TQ 426.7
TQ 424.25

启用分子模拟途径, 通过 Lennard-Jones 势对模板剂分子与分子筛骨架间非成键作用的能学分析, 论证 $n=5, 6$ 的双季铵盐 $[(CH_3)_5N(CH_2)_nN(CH_3)_3]Br_2$ 在 ZSM-50 分子筛骨架合成过程中所起的模板作用。

ZSM-50

关键词: 分子筛 模板剂 分子模拟
分类号: O647.33

合成

0 引言

分子筛在催化、吸附、分离等方面获广泛应用是与其微观尺度上具有规则孔道的结构特征有关。为获得具有大尺度孔穴、孔径的分子筛需在人工合成过程中加入模板剂。

最早使用的模板剂是碱金属或碱土金属阳离子, 后来称之为第一代模板剂, 只能合成出较小孔径或笼的分子筛^[1,2]。

60年代初 Barrer & Denny 等人首次用四甲基季铵盐或季铵碱成功地合成出具有方钠石笼的沸石^[3]。随后人们使用其它如四乙基季铵阳离子^[4]合成出高硅或全硅沸石, 是所谓第二代模板剂。

80年代初, 人们用有机胺合成出磷铝分子筛^[5-7]。继而发现醇^[8]、酮^[9]、吗啉^[10]、甘油^[11]、有机硫^[12]等均可作为模板剂合成分子筛, 是所谓第三代模板剂。

迄今已有超过 40 种类型无自然对应物的骨架藉种种模板剂人工合成。有证据支持以下的共识: 在确定结晶生成物结构特征方面, 模板剂的尺寸和形状起着重要的作用。对这种作用提出过一些相应的定性机理, 如

对微孔分子筛的形成: 氧化物四面体 (AlO_2 或 SiO_2) 围绕单个有机模板剂分子排布形成特定的几何拓扑结构, 为与之相应的骨架结构提供初始的组建单元。

对中孔分子筛的形成: 有机模板剂首先聚集成各种形状的胶束。这些球状、棒状或层状的胶束使氧化物四面体围绕它们排布成与某种特定骨架相对应的组建单元。

分子筛的合成是涉及诸多因素的复杂过程。然而就模板剂-分子筛合成结果间的关联而言, 大致可归纳为三种:

收稿日期: 1998-03-24. 收修改稿日期: 1998-06-28.

国家自然科学基金资助项目 (No. 29603004).

通讯联系人。

第一作者: 朱水平, 男, 36岁, 博士生, 研究方向: 分子筛结构设计、性能及合成机理研究。

(1) 一种模板剂可以合成出多种分子筛。这种事实突出地显示了合成过程中胶凝条件所起的重要作用; OH^- 浓度、投料比、各种原料的溶解度、凝胶老化时间、晶化温度、晶化时间、升温速度以及搅拌速度等都可能成为影响合成结果的因素。

(2) 几种模板剂可以合成出同一种分子筛。对于这种情况, 模板剂(如甲醇和乙二胺)可被想象成体积填充物, 对分子筛结构的形成在细节上并无至关重要的贡献。这几种模板剂一般具有类似的特征如尺度、形状、碱度等等。它们将胶体化学引向特定结构型主(motif)的形成, 有人称之为结构导向(structure directing)。

(3) 某些分子筛目前只发现极为有限的模板剂, 甚至只在唯一与之相配的模板剂作用下才能成功合成, 如 ZSM-18^[13]、ZSM-57^[14]。这种情况寓示模板剂分子与分子筛骨架之间具有相当紧凑的匹配。因此有人称模板剂在合成中对分子筛骨架形成所起的几乎是一一对应的作用为纯正的模板导向(true templating)。

用实验直接确定在沸石基质中有机模板剂分子的处境及构象是很困难的, 所以相当长时间对模板剂作用停留于定性讨论。90 年代中期, 人们开始将模板剂在合成过程中作用的分析推向量化。

本文报道启用分子模拟途径, 通过对模板剂分子与分子筛骨架间非成键作用的能学分析, 论证 $n=5, 6$ 的双季铵盐 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}_2$ 可对 ZSM-50 分子筛骨架起稳定作用, 一定程度地解释了 Moini 等人固定胶凝条件, 实验考察以双季铵盐系列作为模板剂的某些合成结果。

1 实验

鉴于胶凝条件和模板剂同时影响分子筛骨架的形成, Moini 等人为了比较模板剂对合成结果的作用, 在固定的胶凝条件下(见表 1)考察了以双季铵盐为模板剂的合成结果(见表 2)^[11]。

表 1 合成分子筛的胶凝条件
Table 1 Conditions for Synthesizing Zeolites

| Si/Al | H ₂ O/Si | OH ⁻ /Si | Na ⁺ /Si | template/Si | time(days) | temperature/°C |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|------------|----------------|
| 45 | 60 | 0.26~0.31 | 0.28~0.32 | 0.10 | 6 | 170~180 |

表 2 分子筛与模板剂 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}_2$ 在合成过程中的对应关系
Table 2 Relationship between Zeolites and Templates during Syntheses

| <i>n</i> | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 11 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| zeolites | ZSM-50 | ZSM-50 | ZSM-23 | ZSM-23 | ZSM-12 | NU-87 | ZSM-23 | ZSM-23 | ZSM-12 |
| channel ring | 12 | 12 | 10 | 10 | 12 | 12 | 10 | 10 | 12 |

2 模板剂分子-分子筛骨架的能学研究

以下介绍采用分子模拟方法对模板剂与分子筛骨架之间的作用进行能学分析的要点。

(1) 建立模板剂分子构象的库文件

由于模板剂在分子筛中所取构象并不预知, 所以首先要对参与讨论的有机模板剂在真空

中一定概率范围内可能持有的构象进行抽样,以对每一种有机模板剂分子按 MM-3 力场优化随机生成的构象抽样集合建立该模板剂的构象库文件。这种建库手续虽然一定程度地引入人为因素,但只要库文件足够大,一般不影响讨论结果;较之按分子动力学迹线抽样要节省大量的计算时间。

(2) 模板剂分子-分子筛骨架非成键能量计算公式

我们的讨论是对全硅分子筛进行的。骨架硅原子(用 i 标示)与某一构象模板剂分子中的原子(用 j 标示)间的非成键能为分属二者原子之间两体相互作用能 E_{ij} 的总和:

$$E = \sum_{ij} E_{ij}$$

求和所涉及的 E_{ij} 项按 Lennard-Jones 势描述:

$$E_{ij} = A_{ij}/r_{ij}^{12} - B_{ij}/r_{ij}^6$$

其中 $A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}$, $B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}$, r_{ij} 为相互作用原子对的距离。参数 $\{A_i, A_j, B_i, B_j\}$ 引用 CVFF 力场经验值^[16]见表 3。

表 3 分子筛与模板剂间非成键相互作用参数
Table 3 Non-bonding Parameters for Zeolites and Templates

| atom type | $A_{ij}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{12})$ | $B_{ij}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^6)$ |
|-----------------------------------|--|---|
| sp^3 N in protonated molecules | 2266873.4 | 1230.56 |
| sp^3 or sp^2 C (non-aromatic) | 1790340.7 | 528.48 |
| H | 7108.4 | 32.87 |
| sp^2 aromatic | 29668.4 | 1325.71 |
| Si in zeolite | 3149175.0 | 710.00 |
| O in zeolite | 272894.8 | 498.88 |

(3) 分子筛骨架中模板剂构象、位置及取向的优化

从讨论所涉及的每一种模板剂库文件中依次提取该有机模板剂分子存入的可能构象,随机注入固定的全硅 ZSM-50 沸石模拟骨架。根据势的收敛范围,我们在数值计算中将模拟骨架的体积取成 $40 \times 40 \times 40 \text{\AA}^3$ 。按 Lennard-Jones 公式,由随机方式注入模板剂分子相对模拟骨架的坐标,就能完全确定持本次构象的有机模板剂分子与骨架之间非成键相互作用能的数值。

继而以模拟退火(常规的非零温 Monte Carlo 技术)途径通过该构象的刚性平动和转动调整其在固定模拟骨架中的位置和取向以获取非成键相互能量极小值。

按以上手续获得的能量极小值只对应库文件中一个可能的构象,依次以相同的手续逐一获取库文件中每一个可能构象的能量极小值,经比较只取它们中最低能量以及它所对应的构象在分子筛骨架中的位置和取向作为这种模板剂的最终优化结果。

以上优化手续对双季铵盐系列逐一进行,表 4 列出双季铵盐有机分子的 n 值与所获最低能量 $E(n)$ 的对应关系。

表 4 模板剂与分子筛的最佳作用能
Table 4 Optimal Interaction Energies between $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ and ZSM-50, ZSM-12
kcal · mol⁻¹

| n | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 14 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ZSM-50 | -45.04 | -36.38 | 6.02 | 674.02 | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| ZSM-12 | -23.21 | -23.90 | -24.74 | -24.73 | -26.95 | -25.91 | -24.45 | -28.47 | -29.77 |

3 结果和讨论

为了 94 年 Moini 等人用双季铵盐作为模板剂的系列合成结果进行对比,我们讨论了其中的两种沸石:ZSM-50 和 ZSM-12。

(1) ZSM-50

ZSM-50 所属空间群(*Cmma*, No. 67)、晶胞参数、原子坐标引自 Briscoe^[17]等人分析结果。

根据我们的数值计算,双季铵盐在 ZSM-50 结构 12 元环孔道中的非成键相互作用能普遍低于 10 元环孔道,表明作为模板剂的双季铵盐趋于在 12 元环孔道中起结构稳定作用。

表 4 列出了 $n=5\sim 14$ 双季铵盐有机分子在 ZSM-50 的 12 元环孔道中与全硅骨架非成键相互作用的优化值。当 $n=5,6$ 时,有最低的负值能量; $n>7$ 的双季铵盐与骨架的非成键相互作用能为正值,将不利于分子筛结构的稳定。所以在表列出的 9 种双季铵盐有机分子中,只有 $n=5,6$ 两种有可能作为合成 ZSM-50 的模板剂。

我们的这一组计算对 Moini 等人用 $n=5,6$ 的双季铵盐合成出 ZSM-50 的结果作了一定程度的理论说明。

(2) ZSM-12

ZSM-12 所属空间群(*C2/c*, No. 15)、晶胞参数、原子坐标引自 Fyfe^[18]等人的分析结果。

表 4 列举我们对 9 种双季铵盐的计算结果中, $n=14$ 的双季铵盐与全硅骨架有最低的非成键相互作用能值; $n=9$ 的双季铵盐所对应的能量显示出具有比 $n=8,10$ 的双季铵盐更低的能量优势。

我们的这一组计算与 Moini 等人用 $n=9,14$ 的双季铵盐作为模板剂合成结果为 ZSM-12 的事实,也有某种意义上的关联。

本文在能学研究中忽略了静电 Coulomb 作用。这是因为对长程 Coulomb 作用求和收敛缓慢,要涉及很多远距模板剂的沸石原子的贡献,从而不敏感于模板剂的几何形状。与长程作用相比较,短程非成键相互作用在讨论中更能突出不同模板剂在分子筛骨架中的个性。Lewis 等人曾就通过对模板剂作用的分析得出结论:忽略 Coulomb 相互作用只影响总能量的讨论,而不影响有机分子(TPA)作为非成键物质出现在沸石(ZSM-5)中对合成过程起主导模板作用的论证^[19]。

为简化讨论,我们只是孤立地考虑了一个模板剂分子与分子筛骨架的相互作用。实际上装填在骨架中模板剂彼此之间的相互作用也是应当斟酌的问题。为此 Lewis^[19]等人曾用 ZSM-5 和 ZSM-11 骨架中两个相邻的 TPA 或 TBA 有机分子对为例显示了模板剂-模板剂相互作用对讨论的影响。Stevens^[16]等人则讨论了模板剂在骨架中致密装填的情况。

参 考 文 献

- [1] Barrer R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, NY, 1982.
Barrer R. M. *Zeolites*, 1981, 1, 130.
- [2] Flanigen E. M. *Adv. Chem. Ser.*, 1973, 121, 119.
- [3] Barrer R. M., Denny P. J., Flanigen E. M. *US Pat.* 1967, 3306922.
- [4] Grose R. M., Flanigen E. M. *US PAT.* 1977, 4061724.

- Flanigen E. M. , Bennett J. M. , Grose R. M. , Cohen J. P. , Patton R. L. , Kirchner R. M. , Smith J. V. *Nature*, **1978**, **271**, 512.
- [5] Wilson S. T. , Lok B. M. , Flanigen E. M. *US Pat.* **1982**, 4310440.
- [6] Wilson S. T. , Lok B. M. , Messina C. A. , Cannan T. R. , Flanigen E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, **104**, 1146.
- [7] Wilson S. T. , Lok B. M. , Messina C. A. , Cannan T. R. , Flanigen E. M. presented at the 184th Meeting of the American Chemical Society, MO; Kansas City, **1982**.
- [8] Whittam T. V. *Eur. Pat. Appl.* **1982**, 0054386.
Casei J. L. , Lowe B. M. , Whittam T. V. *Aur. Pat. Appl.* **1981**, 42226.
- [9] Kadak J. A. *US Pat.* **1982**, 4323481.
- [10] Idemitsu Kosan Co. , Ltd. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP*, **1982**, 8207816.
- [11] Taramasso M. , Perego G. , Nataro B. *Fr.* **1981**, 2478063.
- [12] Onodera T. , Sakai T. , Yamasaki Y. , Sumitani K. *US Pat.* **1982**, 4320242.
- [13] Lawton S. L. , Rohrbaugh W. J. *Nature*. **1980**, **247**, 1319.
- [14] Sehtenker J. L. , Higgins J. B. , Valyocsik E. W. *Zeolites*, **1990**, **10**, 293.
- [15] Moiri A. , Schmitt K. D. , Valyocsik E. W. , Polomski R. F. *Zeolites*, **1994**, **14**, 564.
- [16] Stevens Adrian P. , Gorman Alan M. , Freeman Clive M. , Cox Paul A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , **1996**, **92**, 12, 2065.
- [17] Briscoe N. A. , Johnson D. W. , Shannon M. D. , Kokotailo G. T. , McCusker L. B. *Zeolites*. **1988**, **8**, 74.
- [18] Fyfe C. A. , Gies H. , Kokotailo G. T. , Marler B. , Cox D. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, **94**, 3718.
- [19] Lewis D. W. , Freeman C. M. , Catlow C. R. A. *J. Phys. Chem.* , **1985**, **99**, 11194.

MECHANISM OF TEMPLATE DURING THE SYNTHESSES OF ZEOLITES

ZHU Shui-Ping JIN Qing-Hua LI Bao-Hui

WANG Li-Jun WANG Jing-Zhong DING Da-Tong*

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

The molecular simulation and energetics in the form of Lennard-Jones potential for the interactions between the templates and molecular sieves are used to study the templating function of the organic compounds $[(CH_3)_3N(CH_2)_nN(CH_3)_3]Br_2$ with $n=5,6$ during the syntheses of molecular sieves.

Keywords: molecular sieves template molecular simulation