

模板剂在沸石合成过程中的作用机理研究^{*}

王利军 李宝会 金庆华 朱水平 郭振亚 王敬中 丁大同^{**}

(南开大学物理系 天津 300071)

摘要: 通过分子模拟途径,对有机模板剂分子与沸石骨架间非成键相互作用的能学分析,论证不同链长的双季铵盐 $[(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_2)_n\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3]2\text{Br}^-$ 在四种沸石(ZSM-50, ZSM-12, NU-87和ZSM-23)合成中所起的模板作用,认为这种模板作用可用非成键相互作用能定量表达;在一定程度上解释了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合成结果。

关键词: 沸石; 模板剂; 分子模拟

中图分类号: O647

文献标识码: A

1 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。为获得有大尺度孔穴、孔径的沸石须在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,只能合成出较小孔径或笼的沸石^[1,2]。60年代初, Barrer 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实现了人工合成。在确定结晶生成物结构特征方面,模板剂分子尺度和形状起着重要的作用。就模板剂-沸石合成结果间的关联而言,大致可归纳为:①一种模板剂可合成出多种沸石;②几种模板剂可以合成出同一种沸石;③某些沸石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]。

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。90年代用分子模拟技术显示模板剂与沸石骨架间的分子识别现象(molecular recognition phenomenon),并基于能学分析论证模板剂与沸石产物间对应关系的研究已取得进展。

鉴于胶凝条件和模板剂同时影响沸石骨架的形成, Moini 等人为了比较模板剂的作用,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)^[15]。

本文启用分子模拟途径,通过对模板剂分子与沸石骨架间非成键作用的能学分析,讨论以

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号:29603004)。

^{**} 通讯联系人: E-mail: dingdt@sun.nankai.edu.cn

收稿日期: 1999-07-16; 修回日期: 2000-02-28。

双季铵盐 $[(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2)_3]_2\text{Br}^-$ ($n=5\sim 14$) 作为模板剂在合成 ZSM-50、ZSM-12、NU-87、ZSM-23 沸石时所起的作用。

表 1 合成沸石的胶凝条件

Table 1 Experimental conditions for systematic study

Si/Al	H ₂ O/Si	OH ⁻ /Si	Na ⁺ /Si	Template/Si	T/ d	T/ °C
45	60	0.26 ~ 0.31	0.28 ~ 0.32	0.10	6	170 ~ 180

表 2 沸石合成结果与模板剂 $[(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2)_3]$ 的对应关系Table 2 Zeolites as function of diquat-n chain length $[(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2)_3]$

n	5	6	7	8	9	10	11	12	14
Zeolite	ZSM-50	ZSM-50	ZSM-23	ZSM-23	ZSM-12	NU-87	ZSM-23	ZSM-23	ZSM-12
Pore/channel (ring)	10 and 12	10 and 12	10	10	12	10 and 12	10	10	12

2 模板剂分子 - 沸石骨架的能学研究

2.1 建立模板剂分子构象的库文件

由于模板剂在沸石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;对于每一种有机模板剂分子,以随机抽样方式生成尔后经 MM-3 力场优化的构象集合来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,但只要库中存入了足够数量的优化构象,一般不影响讨论结果。本文的讨论只涉及线性双季铵盐分子。

2.2 模板剂分子 - 沸石骨架非成键能量计算公式

我们的讨论是对全硅沸石进行的。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:

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

其中, $A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}$, $B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}$, r_{ij} 为相互作用原子对之间的距离。参数 $\{A_i, A_j, B_i, B_j\}$ 引用 CVFF 力场经验值^[6]。

2.3 沸石骨架中模板剂构象、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经过优化的可能构象,随机注入固定的全硅沸石模拟骨架,在数值计算中模拟骨架保持其结构的刚性,根据 Lennard-Jones 势的收敛范围,其体积取成大于 $20 \times 20 \times 30 \text{ \AA}^3$ (针对不同沸石晶胞的特点,略有调整)。依照 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,就能完全确定相应情况下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)途径通过该构象在模拟骨架中的平动和转动以获取非成键

互作用能量极小值,也就是说在我们优化二者构型的手续中,不考虑有机分子的形变,只能按其每次既定的注入构象刚性地调整其在模拟沸石骨架中的相对位置和取向。

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3列出双季铵盐有机分子的链长 n , 与所获最低能量 $E(n)$ 的对应关系。

表3 模板剂 $[(CH_3)_2N^+(CH_2)_nN^+(CH_3)_2]$ 与四种沸石的作用能优化值(kJ/mol)

Table 3 Nonbonded interactions energy of Bis-quaternary Amines in various siliceous frameworks $[(CH_3)_2N^+(CH_2)_nN^+(CH_3)_2]$

n	5	6	7	8	9	10	11	12	14
ZSM-50	-185.6	-124.2	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
NU-87	-31.32	-59.54	-60.33	-62.38	-109.3	-128.4	-70.50	-60.62	-67.08
ZSM-12	-182.5	-195.0	-210.8	-236.9	-236.3	-253.7	-275.2	-290.9	-309.6
ZSM-23	-95.12	-132.4	-219.5	-37.47	-90.43	-201.3	-206.1	-79.80	-227.8

在对既定的模板剂—沸石骨架配对的讨论中,如果它们之间的非成键互作用能量经优化后仍为正值,则寓示它们是不适配于合成的;如果非成键互作用能量优化值为负,则寓示这种有机分子的介入起到稳定骨架的作用,有利于该沸石的合成,不同链长的双季铵盐以持有与既定沸石骨架更低的非成键互作用能负值显示其在该沸石合成中的模板作用优势。

3 结果和讨论

1994年 Moini 等人用双季铵盐作为模板剂的系列合成实验是在固定胶凝条件下进行的,从而突出了所使用模板剂与产物之间的关联,这样就给本文对有机模板剂与沸石骨架之间分子识别现象的研究提供了较为理想的前提。

3.1 ZSM-50

ZSM-50 所属空间群 $Cmra$ (No.67), 在我们的计算中,晶胞参数、原子坐标引用了 Briscoe 等人报道的数据^[17], ZSM-50 骨架包括十员环直型孔道以及与之垂直联通的十二员环侧袋(side pocket)结构,如图 1A 所示。

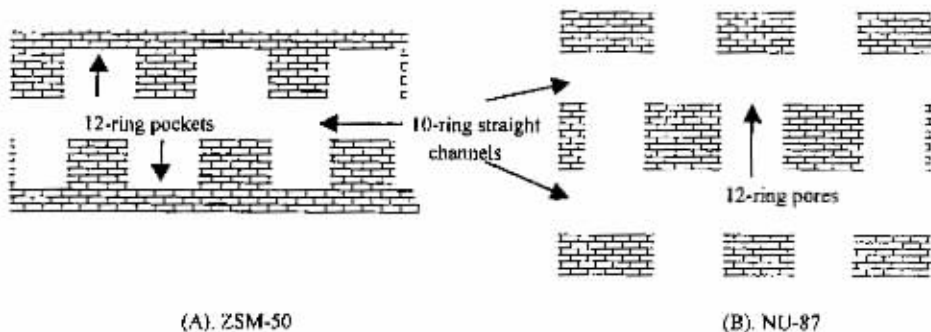


图1 ZSM-50和NU-87孔道示意图

Fig. 1 Idealized representations of the channel/pore systems ZSM-50 and NU-87

表3列出了 $n=5\sim 14$ 双季铵盐有机分子在十二员环侧袋中与全硅骨架非成键作用能的优化值。 $n>7$ 的双季铵盐与骨架非成键作用能为正值,不利于骨架的稳定;当 $n=5,6$ 时能量为负值,则有利于ZSM-50骨架的稳定,所以根据我们的计算,对ZSM-50骨架起稳定作用的双季铵盐只有链长 $n=5,6$ 的两种;从而对Moini等人用 $n=5,6$ 的双季铵盐为模板剂合成出ZSM-50的结果作了一定程度的说明。

3.2 NU-87

NU-87所属空间群 $P12_1/c1$ (No.14)。在我们的计算中,晶胞参数、原子坐标引用了Shannon等人报道的数据^[20]。NU-87结构与ZSM-50结构很相似,其骨架也包括十员环直型孔道以及与之垂直联通的十二员环孔道,如图1B所示。

根据我们的计算,9种双季铵盐中以链长 $n=10$ 的双季铵盐在十二员环孔道中与全硅骨架非成键作用能值最低(见表3),将最有利于NU-87结构的稳定。这组计算结果也一定程度地解释了Moini等人用 $n=10$ 的双季铵盐合成出NU-87的实验结果。

3.3 ZSM-23

ZSM-23所属空间群 $P112_1$ (No.4)。在我们计算中,晶胞参数、原子坐标引用了Marler等人报道的数据^[19]。ZSM-23结构只含十员环直型孔道。

根据我们的计算,双季铵盐与全硅ZSM-23骨架间的非成键作用能随其链长呈现周期性变化;分别在 $n=7$ 和 11 时两次出现极小值(见表3),这两种双季铵盐的长度相差约 5 \AA ,与沸石在 y 方向,即孔道方向的晶胞常数 $b=5.025\text{ \AA}$ 相当,所以这种周期性看来是由ZSM-23的结构决定的,我们的计算能说明 $n=7$ 和 11 的双季铵盐有稳定ZSM-23骨架的作用;可以一定程度地解释了Moini等人用它们合成出ZSM-23的结果,但是却很难用以同样手续获得 $n=8$ 和 12 的计算结果(见表3)解释它们作为模板剂实际合成出ZSM-23(见表2)的优势。

3.4 ZSM-12

ZSM-12所属空间群 $C12/c1$ (No. 15)。在我们的计算中,晶胞参数、原子坐标引用了Fyfe等人报道的数据^[23]。ZSM-12结构只含十二员环直型孔道。

我们的计算结果显示,双季铵盐进入ZSM-12直型孔道一般使系统相互作用能量降低;对全硅骨架起稳定作用。随着链长的增加,双季铵盐与全硅ZSM-12骨架间的非成键作用能有递降的趋势(见表3)。可以设想9种双季铵盐中最长链, $n=14$,在合成ZSM-12结构时更具优势的。

通过有机分子与沸石骨架间非成键作用能的计算来分析它在合成中所起的模板作用显然是一种有参考价值的途径;在本文的研究中已有明显表现:① 凡计算中出现相互作用能为正值、从而预言其不适的模板剂-沸石配对,均未出现于实际合成结果。所以这种计算分析在既定结构沸石实际合成中,为缩小对应模板剂的遴选范围具有参考意义。② 9种链长的双季铵盐中,凡能作为模板剂成功实现某种沸石合成者,均显示出它具有较其余不同链长双季铵盐与该种沸石骨架更低的非成键作用能计算值。所以这种计算分析可在合成某种既定结构沸石时,对拟使用的几种模板剂的模板作用进行有一定根据的比较。③ 若要形成有限长度的孔道(如ZSM-50, NU-87),必须采用链长与实际孔道长度可比的模板剂。

为较全面地对本课题实施能学研究,本文目前的研究工作有待改进:① 模板剂在生成的沸石骨架中一般不是致密装填的;而模板剂对骨架的稳定作用应与其在单位体积结构中出

的平均数量,即密度有关。按本文目前仅从一个有机分子与沸石骨架间非成键相互作用能的讨论,往往不能直接解释既定模板剂的合成结果。② 应考虑模板剂-模板剂之间相互作用的后果,Lewis等人曾用ZSM-5或ZSM-11骨架中两个TPA或TBA有机分子毗邻对为例初步讨论了模板剂相互作用的影响^[2];Stevens等人则讨论过模板剂在骨架中致密装填的情况^[10]。

③ 将既定优化构象注入骨架后的优化手续中,除现行的刚性平动、转动外,应增添对有机分子在真空中经MM-3力场优化构象的进一步微调;以这种再优化手续体现有机分子在既定沸石骨架约束环境适配中所呈现一定程度的柔性。④ 补充有关静电Coulomb作用的计算。

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. 3306922, 1967
- [4] 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. 4310440, 1982
- [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, Kansas City, MO, 1982
- [8] Whittam T V. Eur. Pat. Appl. 0054386, 1982; Casci J L, Lowe B M, Whittam T V. Eur. Pat. Appl. 42226, 1981
- [9] Kadak J A. US Pat. 4323481, 1982
- [10] Idemitsu Kosan Co., Ltd. Jpn Kokal Tokkyo Kono, JP 8207816, 1982
- [11] Taramasso M, Perego G, Natari B. Fr. 2478063, 1981
- [12] Onodera T, Sakai T, Yamasaki Y, Sumitani K. US Pat. 4320242, 1982
- [13] Lawton S L, Rohrbaugh W J. *Nature*, 1990, 247: 1319
- [14] Sehlenker J L, Higgins J B, Valyocsik E W. *Zeolites*, 1990, 10: 293
- [15] Moini A, Schmitt K D, Valyocsik E W, Polomski R F. *Zeolites*, 1994, 14: 564
- [16] Adrian P, Stevens A M, Gorman C M, Freeman, Paul A C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92: 2065
- [17] Briscoe N A, Johnson D W, Shannon M D, Kokotailo G T, McCusker L B. *Zeolites*, 1988, 8: 74
- [18] Shannon M D, Casci J L, Cox P A, Andrews S J. *Nature*, 1991, 353: 471
- [19] Marler B, Deroche C, Gies H, Fyfe C A, Grondey H, Kokotailo G T, Feng Y, Ernst S, Weitkamp J, Cox D E. *J. Appl. Cryst.*, 1993, 26: 636
- [20] Fyfe C A, Gies H, Kokotailo G T, Marler B, Cox D E. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 3718
- [21] Lewis D W, Freeman C M, Catlow C R A. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 11194

An Energetic Study of the Templating Ability of Diquaternary Cations in Zeolite Synthesis*

Wang Lijun Li Baohui Jin Qinghua Zhu Shuiping
Guo Zhenya Wang Jingzhong Ding Datong**

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The efficacy of a template can be rationalized in terms of the energies of the host-template nonbonding interactions. This approach is used to investigate the relationship between zeolite products and the diquat template molecules in their synthesis. The systematic synthesis results, especially the diquat chain length dependence of the products, ZSM-23, ZSM-50, NU-87, and ZSM-12 are rationalized quantitatively.

Key words Zeolite, Template, Computer simulation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.29603004).

** To whom correspondence should be addressed.