

SAPO-11 分子筛模板剂理论筛选及改进合成

王利军 黄茜丹 赵伟 李全芝*

(复旦大学化学系, 上海 200433)

本文通过能学计算, 表明二乙胺比二丙胺更有利于合成出高 Si 含量的 SAPO-11 分子筛。以二乙胺作模板剂、较高温水热条件下合成出不同 Si/Al 比的 SAPO-11 样品。Si/Al 比升高, 结晶度下降, 晶粒变小。 ^{29}Si NMR 谱表明 Si/Al 比为 0.33 的 SAPO-11 的 SAPO 区明显扩大。

关键词: 分子筛 能学计算 SAPO 区 Si 区
分类号: O647

0 引言

载 Pt 或 Pd 的 Si-Al-P 分子筛是有较好长链烷烃加氢异构化活性的催化剂^[1,2]。其中, SAPO-11 具有独特的 0.39nm × 0.63nm 非交叉孔道, 在科研中最受注目。SAPO-11 的催化性能与结构有很大关系。一般认为^[1], SAPO-11 分子筛中硅以两种方式进入骨架。(1) 1 个 Si 取代 1 个 P; (2) 2 个 Si 取代 1 个 Al 和 1 个 P。前一种方式将产生 1 个 Brönsted 酸位, 形成 SAPO 区即 Si(4Al, 次近邻有 P); 后一种则使骨架保持中性, 形成 Si 区即 Si(4Si)。扩大 SAPO 与 Si 区的交界区 Si(*n*Al, *n* 为 1~3) 则既可得到较多的酸位, 又可得到较强的酸强度。

常规的 SAPO-11 合成条件是^[1,3]: 二丙胺为模板剂, 假勃母石为铝源, 磷酸为磷源, 硅酸乙酯或硅溶胶为硅源, 晶化温度 473K, 晶化时间 24 小时。许多研究均致力于改进溶胶组成和晶化条件使 SAPO-11 骨架中形成更多 SAPO 区^[4,5]。

模板剂与沸石骨架之间的半定量非键相互作用能学讨论已经一定程度地诠释了某些情况下模板剂与沸石骨架之间所表现出的分子识别现象^[6,7]。本文通过能学计算, 得出二乙胺比二丙胺更有利于合成高 Si 含量的 SAPO-11 分子筛; 由于二乙胺作模板剂在常规合成条件下, 更易生成 AIPO-11^[8]、CHA^[9]等, 所以本文改进常规方法, 采用二乙胺为模板剂, 得到

SAPO 区及交界区较多的 SAPO-11 分子筛。

1 模板剂理论筛选

用分子模拟方法对模板剂分子 - 分子筛骨架能学分析计算步骤简述如下。

1.1 生成模板剂构象

首先用 Chem3D^[10] 在分子动力学初温 2000K 随机产生模板剂分子一定概率范围内的构象抽样, 继而对如此生成的抽样进行能量最小化以获取模板剂的一个低能稳定构象几何细节, 以它作为注入基质分子筛的应试体。

1.2 分子筛坐标的生成

SAPO-11 分子筛: 空间群 *Ibm2*, 原子坐标按文献^[11]所报道的数据。由于 Si 为 0.0 或含量较高 (Si/Al 为 0.17~1.0); 在计算中按 Si-Si 不毗邻原则将 Si 随机占位。由于所得到的骨架 Si 分布比较均匀, Si 位具体位置的改变一般不影响模拟的效果。模拟空间为 2.7 × 3.7 × 1.7nm³。

1.3 模板剂分子 - 分子筛骨架间非成键相互作用能计算公式

模板剂分子与分子筛骨架间的非成键相互作用能按以下指数势公式^[10]计算:

$$E_{vdw} = \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (290000e^{-12.5R_{ij}} - 2.25R_{ij}^{-6})$$

当两个原子之间的相互作用能呈正值时, 则用下面的

收稿日期 2001-11-06。收修改稿日期: 2002-03-18。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29733070) 和上海市博士后基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: qzli@fudan.edu.cn

第一作者: 王利军, 男, 29 岁, 博士后, 研究方向: 沸石催化与纳米新材料研究。

公式替代上式, 以便计算迅速收敛:

$$E_{\text{vdw}} = 336.176 \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} R_{ij}^{-2}$$

$$\text{其中: } R_{ij} = \frac{r_{ij}}{R_i^* + R_j^*}, \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$$

r_{ij} : 骨架原子 i 与模板剂分子中原子 j 之间的实际距离

R_i^* 、 R_j^* : 原子 i 和原子 j 的范德华半径

在计算两个既定原子间相互作用能时以上公式中所取相应参数^[10]见表 1:

表 1 指数势非键相互作用计算参数

Table 1 Exponential Potential Parameters for Non-Bonding Energy

atom	$R_i^*/\text{\AA}$	$\varepsilon_i/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	atom	$R_i^*/\text{\AA}$	$\varepsilon_i/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
Si	2.250	0.140	C	1.900	0.044
Al	2.698	0.200	N	1.820	0.055
P	2.180	0.168	H(-C)	1.500	0.047
O	1.740	0.050	H(-N)	1.050	0.034

1.4 分子筛模拟骨架中模板剂分子位置、取向的优化

将模板剂分子稳定构象应试体随机注入模拟骨架中, 根据二者的初始相对坐标, 它们之间的非成键相互作用能即可按上述公式计算。然后经模拟退火途径通过应试体在模拟骨架中的刚性平动和转动得到对应最低能值的优化位置和取向。通过以上手续计算的非成键相互作用能值越负, 则说明模板剂对该组成 SAPO-11 分子筛贡献越大, 合成出该组成 SAPO-11 分子筛可能性也越大。

2 实验部分

2.1 试剂

假勃母石, 温州双华试剂公司。磷酸、二乙胺均为分析纯, 上海化学试剂公司。白炭黑 (SiO_2 99.0%), 上海吴径电化厂。仪器: XRD Rigaku D/MAX-II 衍射仪; ^{29}Si MAS NMR 用 Bruker MSL-300 核磁仪。

2.2 合成及催化剂制备

假勃母石、磷酸、蒸馏水、白炭黑、二乙胺按摩尔比 1:1.1:45: x :1.6 混合均匀, x 分别为 0.17, 0.33, 0.5 和 1.0。经适当预处理, 移入 60mL 不锈钢反应釜中, 一定温度下晶化 2 小时。取出, 过滤, 373K 烘干, 823K 焙烧 15 小时。

3 结果与讨论

3.1 计算结果

系列 Si/Al 比的 SAPO-11 与二乙胺和二丙胺模板剂之间非键相互作用能计算结果如表 2 所示。

表 2 模板剂与 SAPO-11 骨架之间的非键相互作用能

Table 2 Non-Bonding Energy between Templates and SAPO-11 Framework

Si/Al ratio	non-bonding energy/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
	diethylamine	dipropylamine
0.0	-102.1	-120.4
0.17	-85.1	-82.2
0.33	-70.6	-51.8
0.50	-51.3	-23.7
1.0	-20.5	11.3

可以看出, 对 Si/Al = 0, 即 AlPO-11, 二丙胺比二乙胺模板剂贡献大; 随 Si/Al 比升高, 二乙胺的贡献逐渐占优势; 同时, 模板剂对高 Si 与低 Si 含量 SAPO-11 的能学贡献差值二乙胺小于相应的二丙胺。因此, 从能学角度上来看, 二乙胺比二丙胺更有利于合成出高 Si 含量的 SAPO-11。

3.2 合成结果

不同 Si/Al 比的 SAPO-11 样品的 XRD 如图 1 所示。

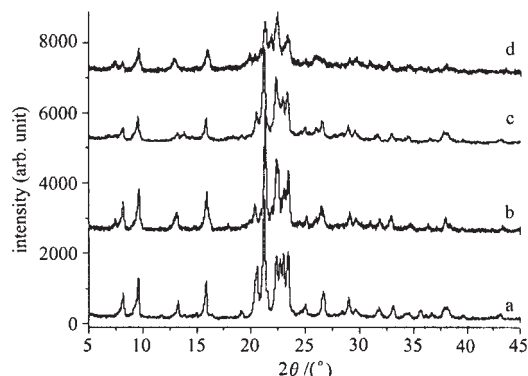


图 1 SAPO-11 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of SAPO-11

Si/Al, a: 0.17, b: 0.33; c: 0.50; d: 1.0

可以看出, 随 Si/Al 比从 0.17 增加到 1.0, 所有合成出的样品均为 SAPO-11 结构; 样品的结晶度明显下降; 同时, 衍射峰变宽, 说明晶粒逐渐减小。

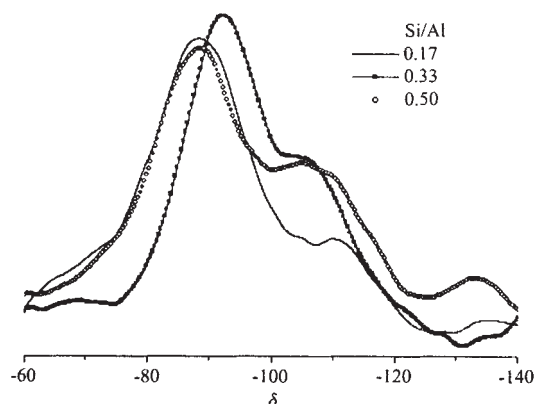
3.3 ^{29}Si MAS NMR 谱

SAPO-11 的 ^{29}Si MAS NMR 如图 2 所示, 相应谱图拟合分峰结果列于表 3。

^{29}Si MAS NMR 谱中谱峰^[4]可分解为: -86ppm, 对应 Si(4Al) 即 SAPO 区; -91ppm、-97ppm、-102.5ppm 对应 SAPO 区和 Si 区交界区;

表 3 ^{29}Si MAS NMR 拟合分峰结果Table 3 Deconvolution Results of ^{29}Si MAS NMR

Si/Al	distribution of simulated peaks/%					
	-86ppm	-91ppm	-97ppm	-102.5ppm	-107ppm	-110ppm
0.17	48.2	25.0	10.7	1.8	3.6	10.7
0.33	0.0	64.5	4.9	1.6	27.4	1.6
0.50	43.1	18.2	8.3	1.3	19.1	10.0

图 2 SAPO-11 样品的 ^{29}Si MAS NMRFig. 2 ^{29}Si MAS NMR patterns of SAPO-11

-110ppm 对应 Si 区。-107ppm 没有明确给出归属。可以看出, 较低 (0.17) 和较高 (0.50) 的 Si/Al 比均生成较多的 Si(4Al) 和 Si 区, 即较高的 Si/Al 比和较低的 Si/Al 比均容易形成 SAPO 区 Si(4Al) 和 Si 区; 与常规方法用二丙胺作模板剂合成的 SAPO-11 结果^[1, 4, 12]相比, Si/Al 比为 0.33 生成较多的交界区 Si(3Al)。

4 结 论

本文通过能学计算方法, 得出二乙胺比二丙胺更有利于合成出高 Si 含量 SAPO-11 分子筛; 采用改进的 SAPO-11 合成方法, 用廉价的二乙胺作模板剂和白碳黑作硅源, 在较高晶化温度和较短晶化时间下, 合成出系列 Si/Al 比的 SAPO-11 样品; ^{29}Si MAS NMR 表明 Si/Al 比为 0.33 的 SAPO-11 样品的 Si(4Al) 与 Si 区交界区明显扩大。

参 考 文 献

- [1] Mériaudeau P., Tuan V. A., Nghiem V. T., Lai S. Y., Hung L. N., Naccache C. *Journal of Catalysis*, **1997**, **169**, 55.
- [2] Höchtel M., Jentys A., Vinek H. *Catalysis Today*, **2001**, **65**, 171.
- [3] Campelo J. M., Lafont F., Marinas J. M., Ojeda M. *Applied Catalysis A*, **2000**, **192**, 85.
- [4] Mériaudeau P., Tuan V. A., Nghiem V. T., Lai S. Y., Hung L. N., Naccache C. *Microporous Mesoporous Materials*, **1998**, **22**, 435.
- [5] Sinha A. K., Sainkar S., Sivasanker S. *Microporous Mesoporous Materials*, **1999**, **31**, 321.
- [6] WANG Li-Jun(王利军), LI Bao-Hui(李宝会), CHEN Tie-Hong(陈铁红), JIN Qing-Hua(金庆华), WANG Jing-Zhong(王敬中), TANG Shi-Xiong(唐世雄), DING Da-Tong(丁大同) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. of Inorg. Chemistry)*, **2000**, **16**, 591.
- [7] WANG Li-Jun(王利军), LI Bao-Hui(李宝会), CHEN Tie-Hong(陈铁红), JIN Qing-Hua(金庆华), WANG Jing-Zhong(王敬中), TANG Shi-Xiong(唐世雄), DING Da-Tong(丁大同) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. of Inorg. Chemistry)*, **2000**, **16**, 739.
- [8] Tapp N. J., Milestone N. B., Bibby D. M. *Zeolites*, **1988**, **8**, 183.
- [9] Campelo J. M., Lafont F., Marinas J. M., Ojeda M. *Appl. Catal. A*, **2000**, **192**, 85.
- [10] *CS Chem3 D Pro Software: MM2 Atom Type Parameters*, Cambridge, Ver. 4.0, **1997**.
- [11] Richardson J. W., Jr. Pluth J. J., Smith J. V. *Acta Cryst. B44*, **1988**, 367.
- [12] Singh P. S., Bandyopadhyay R., Rao B. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**, 2017.

Theoretical Template Selection and Improved Synthesis of SAPO-11

WANG Li-Jun HUANG Xi-Dan ZHAO Wei LI Quan-Zhi*

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433*)

By energetic analysis it shows that diethylamine is more suitable to be the template than dipropylamine in synthesizing higher Si-contented SAPO-11. Serial SAPO-11 samples with different Si/Al ratios are synthesized with diethylamine as template at high temperature. With the Si/Al ratio increases, crystalline and SAPO-11 size decrease. ^{29}Si NMR spectra show SAPO-11 sample with Si/Al 0.33 enhances the neighboring region between SAPO region and Si region significantly.

Keywords: **molecular sieve** **energetic calculation** **SAPO region** **Si region**