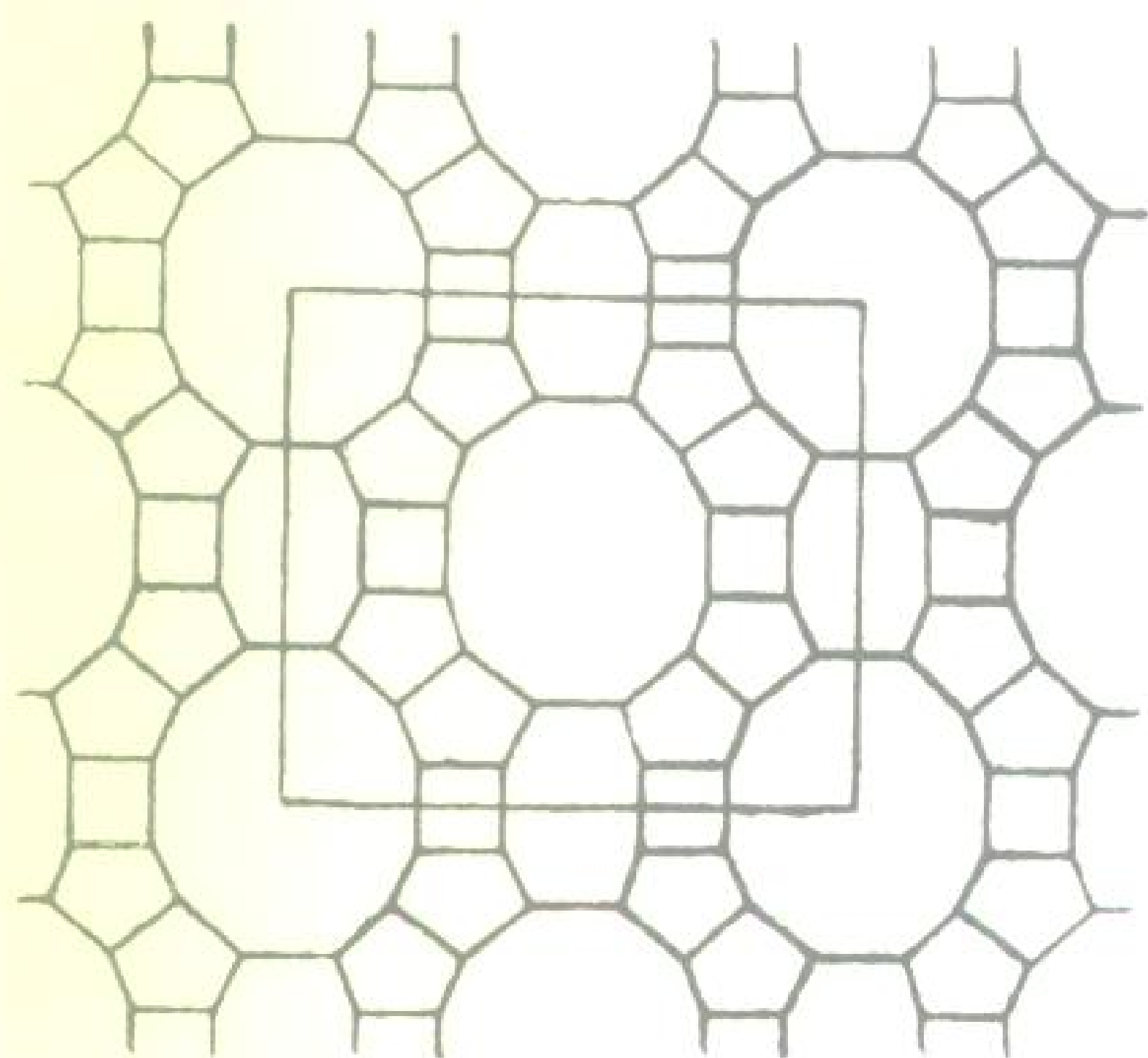


沸石分子筛的结构与合成

Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis

徐如人 庞文琴 屠昆岗 等著



吉林大学出版社

沸石分子筛的结构与合成

Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis

徐如人 庞文琴 屠昆岗 等著

吉林大学出版社

沸石分子筛的结构与合成

徐如人 庞文琴 屠昆岗 等著

*

吉林大学出版社出版 吉林工学院印刷厂印刷
吉林省新华书店发行

*

850×1168 大32开 15.875印张 408 000字
1987年8月 第1版 1987年8月 第1次印刷

印数：(精装) 1—500册

ISBN 7—5601—0043—0/O·8

统一书号：13323·27 定价：(精装) 4.20元

序 言

沸石型分子筛以及近十年来开发的新型分子筛型无机微孔材料, 由于它们结构与性能上的特点, 已被广泛地应用在催化、吸附及离子交换等各个领域。在应用中, 对分子筛型材料不断提出新的性能与结构的要求, 又促进了新型分子筛型无机微孔材料的研究与开发。近十多年来可说是硕果累累, 特别在下面两个基本问题上有了较大程度的突破: 一是组成元素多样化。1982年U.C.C的S.T.Wilson与E.M.Flanigen等人首次合成了二十余种新型 AlPO_4-n 分子筛, 从而打破了沸石型分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体组成的传统观念。此外, 许多过渡元素, 如Fe, Cr, Ti, V, Zr……等, 可以在水热条件下进入分子筛骨架, 生成不同类型的含杂原子的分子筛。1986年, 在第七届国际沸石会议上, E.M.Flanigen又介绍了含金属元素的磷酸盐型分子筛, 不仅金属元素可多达13种, 而且还可以生成二元、三元甚至六元多组分金属磷酸盐型分子筛。这些成果为分子筛型无机微孔材料组成元素的多样化展示了广阔前景。二是结构单元的多样化。众所周知, 沸石型分子筛、磷酸铝分子筛以及许多含杂原子分子筛, 它们的一级结构单元均是 TO_4 四面体结构, 如 SiO_4 , AlO_4 , PO_4 , MeO_4 , 因此分子筛可以说是由 TO_4 四面体为基础组成的孔道结构的晶体。1983年我国地质学家沈今川在美国发现并研究了黄磷铁矿(Cacoxenite)的单晶结构, 发现其晶体是由规整的一维大孔($14\sim 20\text{ \AA}$)组成。这是迄今所有天然与人工合成分子筛中具有最大的孔道结构, 而这个孔道是由Fe-O八面体、Al-O三角双锥和P-O四面体等一级结构单元组成的。这个发现不仅使大孔分子筛的人工合成成为可能, 也为组成分子筛孔道结构基本单元的多样

化开辟了新的途径。1986年吉林大学冯守华、徐如人首次合成了系列 $\text{GaPO}_4\text{-C}_n$ ($n=1\sim 12$)型分子筛,从 $\text{GaPO}_4\text{-C}_3$ 与 $\text{GaPO}_4\text{-C}_4$ 单晶的结构分析中发现组成二维孔道结构的Ga-O一级结构单元是 TO_4 型和 TO_5 型。此外,他们又从首次合成的钛酸盐和硼酸盐分子筛的结构中发现有 TiO_6 和 BO_3 型结构单元存在。这些事实说明了由不同配位态的元素有可能生成分子筛。

这些令人鼓舞的发现为新型分子筛的开发与研究展示了广阔的前景。为了使新型高效的分子筛催化材料在我国石油化工、煤化工和其它化学工业中得到开发应用,以及对无机物造孔合成相关的基础理论研究有所促进,我们结合多年来自身研究工作的一些经验和体会,以及近期国际分子筛界的一些重要研究成果与发展动态,写成了这本题名为《沸石分子筛的结构与合成》的小书,抱着抛砖引玉的心情,奉献给国内广大的同行与读者。

关于本书的内容和编排,顾名思义,是以分子筛合成与结构两个方面展开的。在合成方面,本书安排了六章。除第七章是专门介绍目前主要类型分子筛的合成方法外,书中用了相当大的篇幅(第三、四、五、六、八章)从合成化学与生成机理的角度系统介绍了分子筛合成中的有关基础理论和规律。从目前情况看,大量分子筛的合成主要还是采用水热晶化途径,因而更多着眼于介绍分子筛水热晶化机理的一些主要研究成果与观点。其中包括硅、铝原料在液相中的聚合状态及其相互间的聚合反应,成核前期的液相结构,成核与晶化机理,晶体生长动力学,模板效应以及分子筛介稳相之间的转晶等。虽然,其中有些还是不够成熟或者有争议的问题,然而我们还是如实介绍给读者,让从事具体合成工作的同行更多注意些合成化学方面的问题,通过自己的实践来发展和完善这方面的规律与基础理论。除此之外,我们在这本书中专设一章来介绍分子筛水热晶化合成以外的其它合成途径和方法(第九章),如非水体系中分子筛的合成,气固相置换合成与改性,液固相置换合成以及某些特种合成技术。这些新的或刚处于

起步阶段的合成方法与技术对于进一步开发新型分子筛无机微孔材料或研究其成孔规律,可能会起到愈来愈重要的作用。关于结构方面,在本书中除了比较系统地介绍了目前一些主要类型的分子筛结构以外,还专设一章并用了较大的篇幅来向读者介绍目前国际上常用的一些关于结构(其中包括分子筛晶体结构与分子筛生成过程中有关原料,以及液相结构与胶态结构等)的近代研究方法。其中主要有X射线多晶衍射法,固体MAS-NMR法,高分辨电镜(HREM),电子衍射法,各种近代波谱与能谱技术以及TMS-GC, TMS-GPC等,并附录有相当数量的文献供读者参考。分子筛的种类日益繁多,而结构又相当复杂,加之合成条件对分子筛生成异常敏感,甚至所用原料的存在状态,如同为硅源的水玻璃、硅溶胶、硅凝胶等,都对合成结果有明显的影响,因此要想比较深入地研究此类问题,就必须搞清这些物种以及生成过程中很多中间状态的结构。这个问题,目前甚至在国际上也由于缺乏有效的研究手段而处于一个摸索前进的阶段。就是为了这个原因,我们想多向读者介绍一些有关结构的近代研究方法,以供读者应用时参考,并期望我们的同行们多注意开拓与创建更有效的研究方法。

这本书的出版是吉林大学合成与催化研究所无机合成研究室有关同志共同努力的结晶。在统一思想的指导下,各章节分别由下列同志执笔:第一章,徐翊华;第二章,李连生;第三章,马淑杰;第四、五章,李守贵;第六章,庞文琴;第七~十章,屠昆岗。庞文琴教授、屠昆岗副教授及我本人主要做了确定本书的编写思想,制定各章节的主要内容以及统一修改与编纂工作。这里特别值得提出的是:我们邀请了北京大学物理化学研究所的林炳雄教授与张婉静副教授撰写了“X射线多晶衍射结构分析”一节;南京大学配位化学研究所陈荣三副教授撰写了“硅溶胶与硅凝胶的制备”一节。这为本书的出版增添了光彩,是值得向他们致谢的。由于本书的编写时间比较匆促,因而肯定有不少不妥,甚至错误之

处，诚恳地希望国内同行与广大读者不吝指正。

徐如人

谨识于长春吉林大学

一九八六年十二月

目 录

第一章 沸石分子筛的结构	1
§ 1-1 沸石分子筛的基本结构单元与特点	1
1. 一级结构单元	1
2. 二级结构单元	3
§ 1-2 沸石分子筛的分类	10
§ 1-3 各类沸石分子筛的骨架结构	11
1. 第一类沸石分子筛中的笼及其压缩平面图	11
2. 第一类沸石分子筛中几个典型骨架结构 与阳离子在骨架中的分布情况	16
3. 第二类沸石中的笼及它们的骨架结构	24
4. 第三类沸石分子筛的结构	34
5. 第四类沸石分子筛的结构	40
6. 第五类沸石分子筛的结构	42
§ 1-4 硅铝原子在分子筛骨架中的分布	43
§ 1-5 磷酸铝系列分子筛的结构	44
§ 1-6 黄磷铁矿的结构给人们的启示	46
参考文献.....	47
第二章 沸石分子筛结构的近代研究方法	48
§ 2-1 固体核磁共振技术在分子筛 结构分析中的应用	48
1. 核自旋和化学位移	48
2. 固体核磁共振在分子筛结构分析中的应用	50
§ 2-2 电子显微分析技术在分子筛 结构分析中的应用	76
1. 电镜中的电子衍射	76
2. 高分辨电子显微镜、电子衍射和光学衍射 技术在沸石结构研究中的联用	79

§ 2-3 红外光谱法在分子筛

结构研究中的应用 90

1. 沸石分子筛的骨架振动红外光谱 91
2. 红外光谱法对沸石表面化学性质的研究 104
3. 红外光谱法在分子筛研究中的应用 117
4. 红外测试新技术在沸石分子筛研究中的应用 126

§ 2-4 多晶X射线衍射法测定分子筛

结构的基本原理 131

1. 衍射实验 131
2. 强度公式 132
3. 电子密度函数的分布 134
4. 多晶X射线衍射观察与计算强度的
全图拟合结构参数的修正 136
5. 测定结构的步骤 144
6. 分子筛结构研究中的应用 146

参考文献 161

第三章 硅溶胶、硅凝胶、硅酸盐溶液中硅酸根离子

聚合状态及其研究方法 163

§ 3-1 硅酸盐聚合态的研究 163

1. 硅酸盐聚合态的研究方法 163
2. 三甲基硅烷化法 165
3. 三甲基硅烷化法在测定硅酸根离子存在
状态中的应用 172
4. NMR方法研究硅酸盐聚合态 178
5. IR和Raman 光谱法研究硅酸根离子聚合态 178

§ 3-2 沸石合成中常用硅源的结构及制法 179

1. 碱性介质中可溶性硅酸盐的液相结构 180
2. 硅溶胶的结构与制备方法 191
3. 硅凝胶及无定型 SiO_2 的结构与制备 203
4. 硅的有机螯合物 215
5. 液相中铝酸盐的状态与结构 216

参考文献 218

第四章 沸石分子筛生成机理	220
§ 4-1 固相转变机理	221
§ 4-2 液相转变机理	226
§ 4-3 双相转变机理	239
§ 4-4 液相中硅酸根与铝酸根 离子的聚合反应	241
§ 4-5 阳离子的模板效应	249
参考文献	257
第五章 沸石分子筛晶体生长和晶化动力学	259
§ 5-1 非自发成核体系的晶体生长模型	260
§ 5-2 自发成核体系的晶化模型	264
参考文献	275
第六章 沸石分子筛的合成和介稳相图	276
§ 6-1 钠型沸石、钾型沸石、钠钾型沸石 晶化条件及典型组成	276
§ 6-2 分子筛生成过程中两类主要的相平衡	276
1. 凝胶相图	284
2. 沸石分子筛结晶相图	287
§ 6-3 沸石相图及相平衡特点	288
1. 沸石相区决定于体系组分的组成	288
2. 第二阳离子组分对体系中沸石相的影响	293
3. 原料组分的特性对沸石相生成的影响	298
4. 温度对沸石晶化相区的影响	299
5. 沸石相的介稳性	305
参考文献	310
第七章 沸石分子筛合成的进展	311
§ 7-1 沸石分子筛的低温合成	313
§ 7-2 高硅沸石的合成	315
1. ZSM沸石分子筛的合成	317
2. 其它新型沸石分子筛的合成	323
3. 有机胺在沸石合成中的作用	331

§ 7-3 杂原子沸石分子筛的合成	334
1. 铍沸石	335
2. 磷沸石	335
3. 镓沸石 和 锆沸石	337
4. 硼沸石	337
5. 锆沸石 和 钛沸石	340
6. 钒沸石	340
7. 铬沸石	341
8. 铁沸石	341
9. 砷沸石	341
§ 7-4 磷酸盐分子筛的合成	342
1. 磷酸铝分子筛的合成	343
2. 磷酸硅铝分子筛的合成	347
3. 磷酸钛铝分子筛的合成	351
4. 其它杂原子磷酸铝分子筛的合成	353
§ 7-5 大晶体沸石分子筛的合成	358
§ 7-6 超微沸石分子筛的合成	360
§ 7-7 天然资源制取沸石分子筛	361
1. 粘土类矿物制取高硅分子筛	361
2. 火山玻璃类矿物制取高硅分子筛	367
3. 关于杂质铁的问题	368
参考文献	369
第八章 沸石的转晶	373
§ 8-1 沸石转晶的概况	373
§ 8-2 水热反应中沸石的转晶	379
参考文献	394
第九章 沸石分子筛的特种合成路线	
和改性实验技术	395
§ 9-1 沸石分子筛的特种合成路线	395
1. 从液相中直接合成沸石分子筛	395
2. 非水溶剂中合成沸石分子筛	401
3. 高压下合成沸石分子筛	403

§ 9-2 沸石分子筛改性实验技术	405
1. 气固相置换法	405
2. 液固相置换法	416
参考文献	423
第十章 新型分子筛的吸附性质和催化性质	425
§ 10-1 杂原子M-ZSM-5沸石分子筛	425
1. 杂原子M-ZSM-5分子筛的吸附性质	425
2. 杂原子M-ZSM-5分子筛的催化性质	429
§ 10-2 磷酸铝分子筛	432
1. AlPO_4 分子筛的吸附性质	432
2. AlPO_4 分子筛的催化性质	440
§ 10-3 磷酸硅铝分子筛	442
1. SAPO分子筛的吸附性质	442
2. SAPO分子筛的催化性质	445
§ 10-4 磷酸钛铝分子筛	446
1. TAPO分子筛的吸附性质	446
2. TAPO分子筛的催化性质	447
§ 10-5 其它杂原子磷酸铝分子筛	448
参考文献	449
附录 各种沸石分子筛组成、空间群、晶胞常数和X射线粉末衍射数据	450

第一章 沸石分子筛的结构

无论在沸石分子筛的合成化学中，还是在它们的应用研究中，沸石分子筛的微观结构一直是人们十分关切的研究课题。随着固体结构近代研究方法的发展，对沸石分子筛结构的认识正在不断深入。本章将主要讨论一些典型的硅铝沸石分子筛的结构特征，以及一些新型硅铝和磷铝分子筛的骨架结构。

§1-1 沸石分子筛的基本结构单元与特点

1. 一级结构单元

构成沸石分子筛的骨架元素是硅、铝（称为骨架硅、铝）及与其配位的氧原子。也可以用磷、镓、锗、钒、钛、铬、铁等元素替代或部分取代骨架硅或铝，而形成一些杂原子型分子筛。通常在讨论分子筛时，除非特别指明骨架元素外，一般均指硅铝分子筛。

构成硅铝沸石分子筛骨架的最基本结构单元是硅氧四面体(SiO_4)和铝氧四面体(AlO_4)，在磷酸铝分子筛中，则为磷氧四面体(PO_4)。在这些四面体中，硅、铝和磷都以高价氧化态的形式出现，采取 sp^3 杂化轨道与氧原子成键。这些键键长分别为： Si—O 键 $1.61 \text{ \AA}$ ， Al—O 键 $1.75 \text{ \AA}$ ， P—O 键 $1.54 \text{ \AA}$ 。由于硅或铝的原子半径比氧原子半径小得多，因此，它们处于氧原子组成的四面体的包围之中（见图1-1）。

为了书写方便，常把它们写成

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ m}.$$

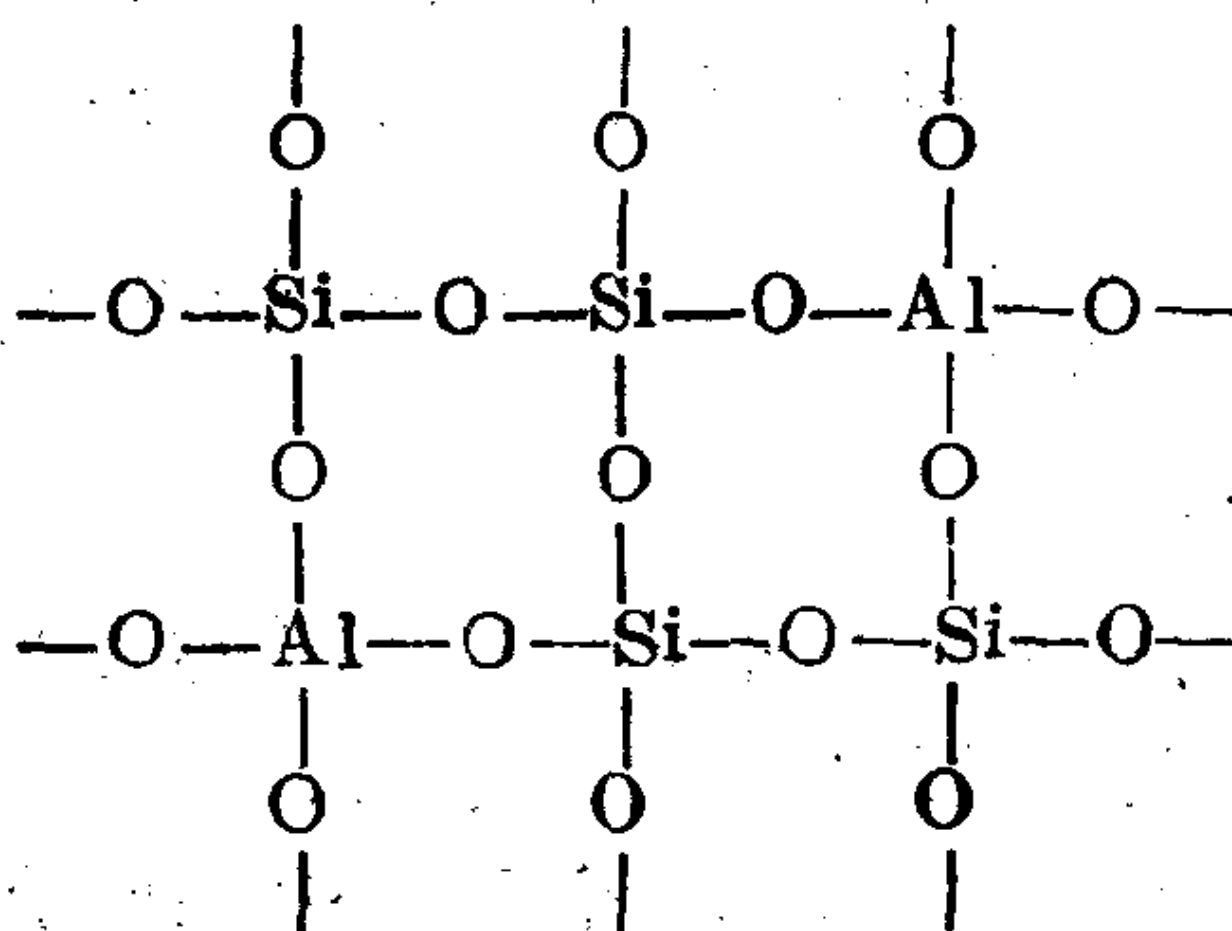


图1-1 硅氧四面体的堆积情况

平面结构式，表示为：



硅氧或铝氧四面体，可以通过顶点互相连接，形成各种各样的骨架结构。写成平面结构式，可表示为：



在这样的结构中，由于铝是正三价的，即铝氧四面体带有一个负电荷，因此需要有带正电荷的阳离子来中和，从而使整个骨架呈现电中性。

由上述形式构成的分子筛具有如下特点：

(1) 在分子筛骨架结构中形成许多有规则的孔道和空腔。这些孔道和空腔在分子筛形成过程中充满着水分子和一些阳离子。其中水分子可以通过加热被驱除，形成有规则的孔道和空腔结构骨架，而阳离子则定位在孔道或空腔中一定位置上。

(2) 在孔道和空腔中的阳离子是可以交换的。经某些阳离子交换后，可以使分子筛的催化及吸附性能有较大的变化。例如A型分子筛骨架中的钠离子可以被 K^+ ， Ca^{2+} 等离子交换，不同离子交换后的A型分子筛的吸附有效孔径会发生变化；用稀土离

子交换后的Y型分子筛具有很好的催化裂化反应活性。

研究分子筛结构主要内容是骨架中硅（铝）氧四面体基本结构单元之间的连接方式。这些四面体结构单元通过氧桥相互连接成各种形式的环，进而又可以连接成具有三维结构的多面体空腔。因为这些空腔呈笼状，所以也叫笼。在分子筛的各种笼之间，可以通过各种形式的多面体环形成的孔道而相互贯通，这些孔道也是在吸附与反应过程中的气体分子以及交换过程中的离子出入的孔道。因此研究分子筛结构中的笼及其相连的孔道结构，对研究分子筛的催化、吸附及离子交换性能都有特殊意义。

2. 二级结构单元

由硅（铝）氧四面体为单位，首尾相连可构成多员环。一般称其为分子筛的二级结构单元或次级结构单元。例如由四个这样的四面体形成的环叫作单四员环，用S₄R表示。两个这样的S₄R相互连接，形成双四员环，也称立方体笼，用D₄R表示。同样，D₆R表示双六员环，也叫六方柱笼，它们都是由两层构成。同样，由八员环可以组成双八员环，用D₈R表示。双十员环在沸石结构中尚未发现。由S₄R和S₆R或S₈R还可以组成β笼和γ笼等更复杂的结构单元（见图1-2和1-3）。

在图1-2中，每个端点代表一个硅（铝）原子，每条边带表示一个氧桥，但氧原子不一定恰好在联线上，而是在其附近。虽然这些环有的可以近似看作平面状态，但大多数情况并不处在同一平面上。例如S₄R可以有近似平面型和船型两种结构，S₆R可以有近似平面型、椅型与船型三种结构（见图1-3）。

随着环的员数增加，环发生扭曲与褶皱的趋势也越大，多员环的形态也就越多，其孔径大小差别也越大。表1-1列出了多员环的最大孔径。表1-2是某些天然沸石中的八员环或十员环孔径的最大值和最小值。图1-4显示了几种沸石中八员环的形状和孔径。图中除A型沸石的孔口近似圆形以外，其余均为非平面的，近似椭圆形的孔口。

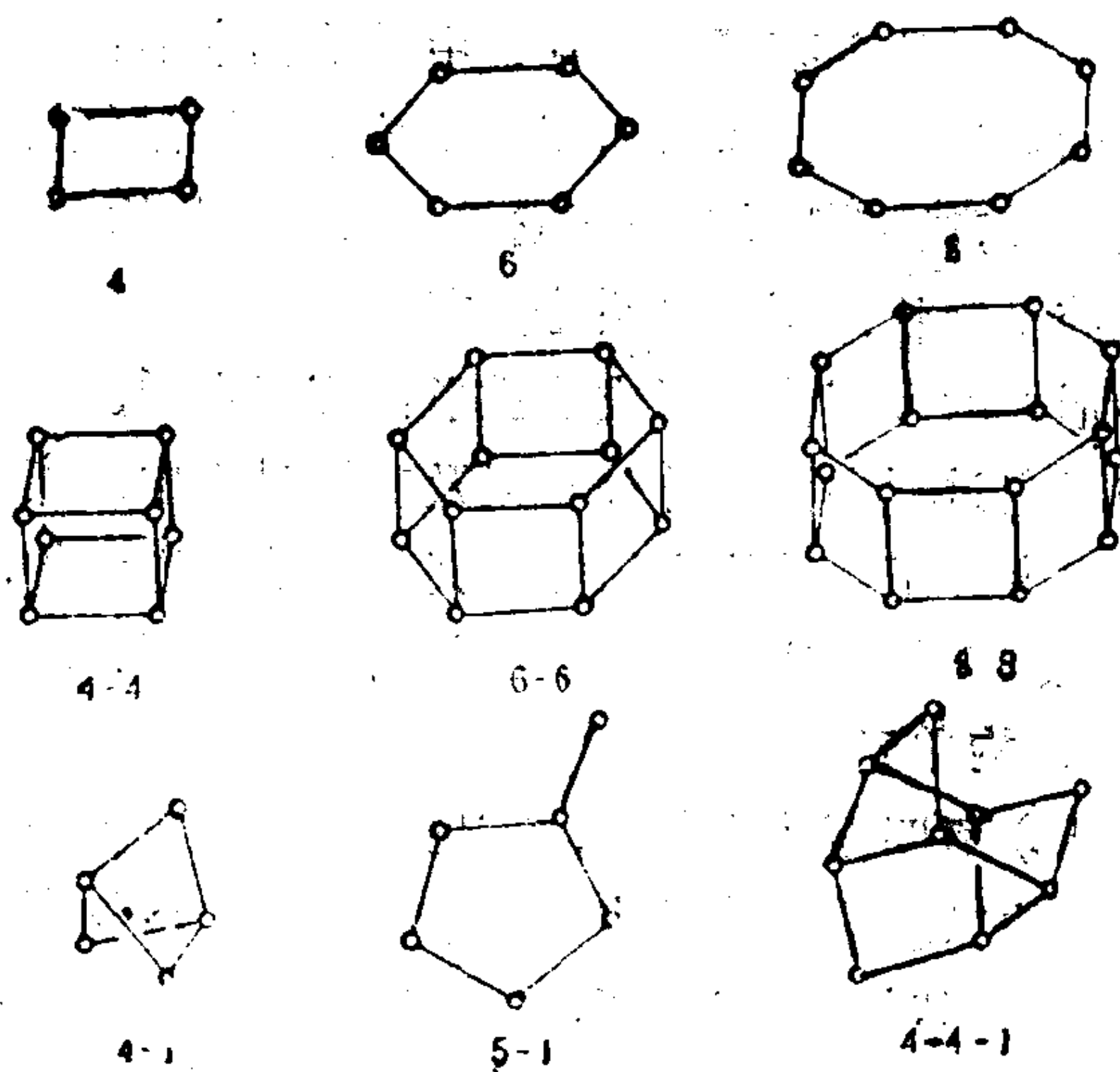


图1-2 由硅(铝)氧四面体进一步组成的各种次级结构单元
(氧原子位置未表示)

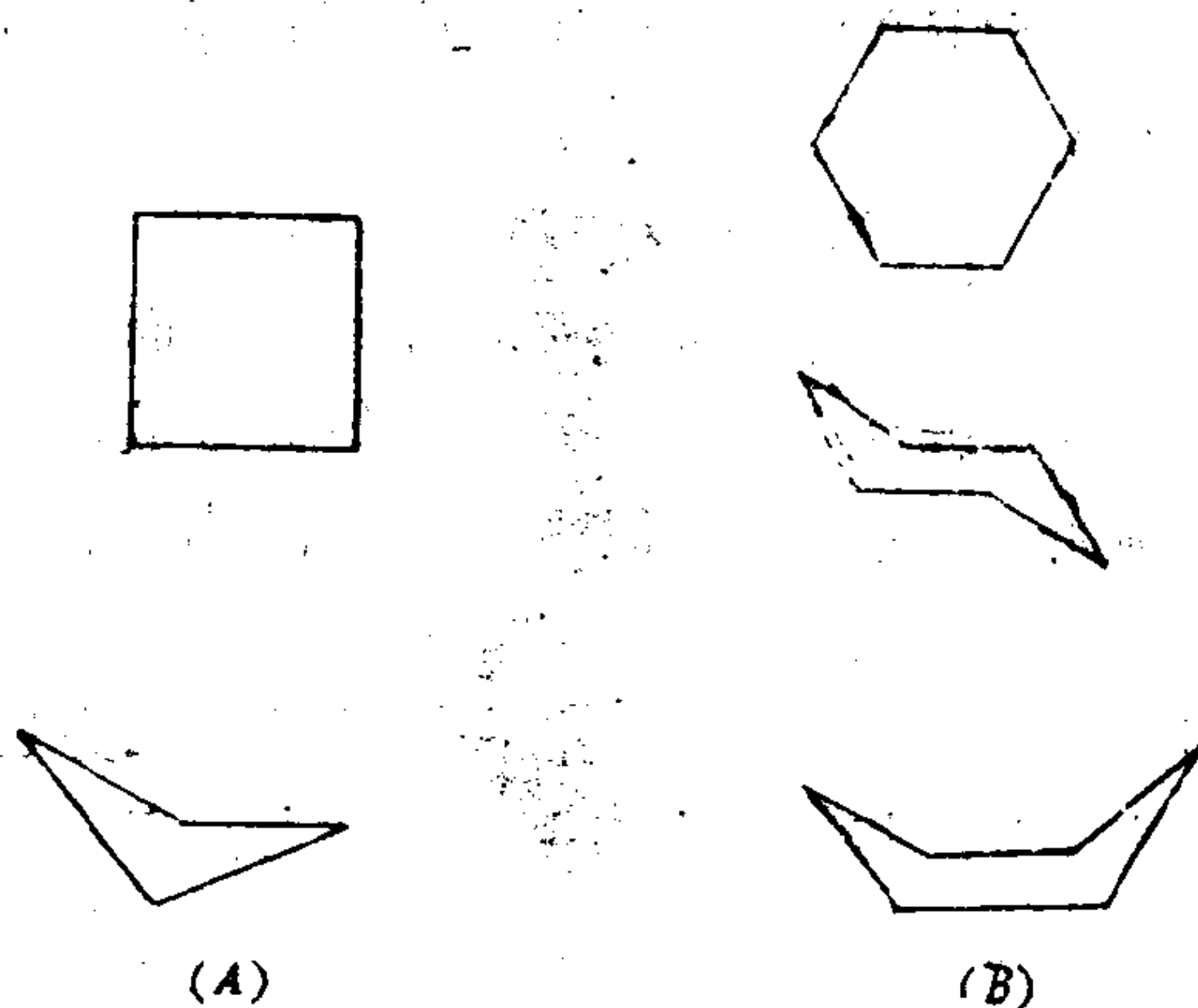


图1-3 四员环和六员环在分子筛骨架中可能存在的几种构形
(A)构成平面形(上)及船形(下)的四员环;
(B)构成平面形(上)、椅形(中)及船形(下)的六员环。

表1-1 多员环的最大孔径

环的员数	4	6	8	10	12
最大孔径 (Å)	1.55	2.8	4.5	6.3	8.0

表1-2 某些天然沸石中十员环和十二员环孔径的最大值和最小值

环	沸石类型	孔径最大值和最小值(Å)	
十员环	片沸石	7.8	3.2
	辉沸石	6.2	4.1
	环晶石	6.7	3.7
	柱沸石	5.3	3.2
	镁碱沸石	5.5	4.3
十二员环	钠菱沸石	6.9	
	水合钙霞石	6.2	
	丝光沸石	7.0	6.7
	八面沸石	7.4	

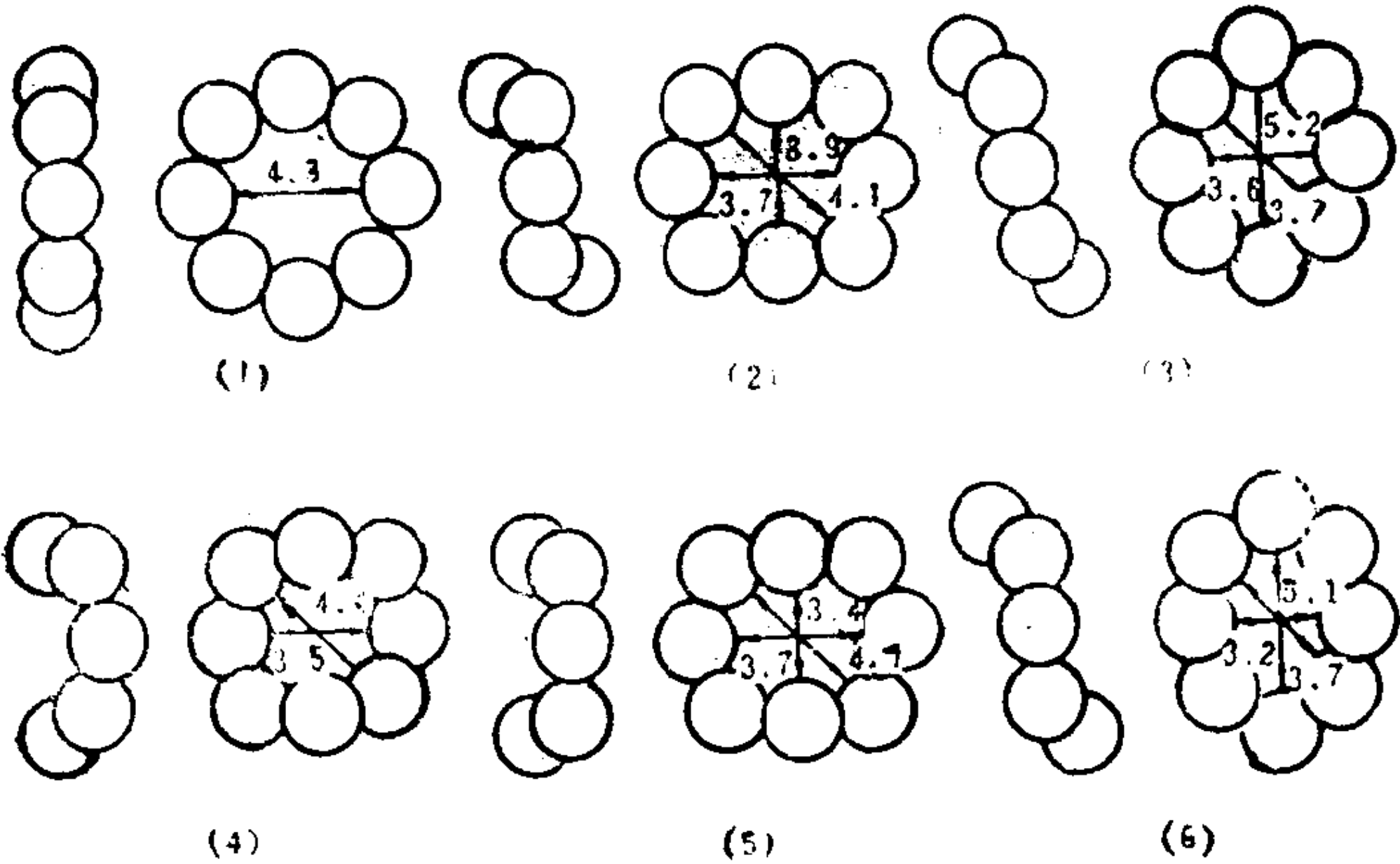


图1-4 几种含水沸石八员环的形状和大小
(图中圆圈代表氧原子, 数字为各八员环的有效孔径, 单位为Å)
(1)A型沸石, (2)菱沸石, (3)毛沸石, (4)NaP型沸石, (5)钠菱沸石, (6)插晶菱沸石.