

文章编号: 1001-3555(2014)06-0564-10

## ITQ-13 分子筛合成及 DFT 理论计算

杨冬花<sup>1</sup>, 石宝宝<sup>1</sup>, 代蓉<sup>1</sup>, 郭超<sup>2</sup>, 王新波<sup>1</sup>, 窦涛<sup>3,4</sup>, 武正簧<sup>1</sup>, 韩培德<sup>5</sup>

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 中国矿业大学 力建学院(北京), 北京 100083;

3. 太原理工大学 精细化工研究所, 山西 太原 030024; 4. 中国石油大学(北京) 化工学院 催化重点实验室, 北京 102249;

5. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 以氢氧化已烷双铵( $R(OH)_2$ )和溴化六甲双铵( $HMBR_2$ )为模板剂分别合成了 ITQ-13、B-ITQ-13、Al-ITQ-13 分子筛, 采用 XRD、SEM-EDX、 $N_2$  吸附-脱附、FT-IR、MAS NMR 等手段对合成的分子筛进行表征, 比较了两种模板剂合成的 ITQ-13 分子筛的性质, 以溴化六甲双铵( $HMBR_2$ )为模板剂, 在碱性加晶种的条件下, 反应 3 ~ 10 d 合成出了 ITQ-13 以及含杂原子 B、Al 的 ITQ-13 分子筛, 降低了合成的成本. 以溴化六甲双铵为模板剂合成的 ITQ-13 晶貌有块状和球形针状堆积混合晶貌组成, 孔道宽, 晶粒因堆积形成的介孔居多. 量子力学中的密度泛函理论(DFT)计算 Ge、B、Al 同晶取代 Si 在 ITQ-13 分子筛 9 个不同 T 位的分布,  $T_5$  位对于 ITQ-13 分子筛的特殊骨架结构形成具有重要作用, 对于骨架的电荷平衡以及几何约束力都有重要作用. Al 原子容易替代的位置是位于九元环和十元环孔口相交处的  $T_6$ 、 $T_7$  位.

**关键词:** ITQ-13 分子筛; 合成; Ge、B、Al 同晶取代; DFT 理论

**中图分类号:** O643.36      **文献标志码:** A

ITQ-13 分子筛是由 Mobil 公司在 2002 年发明的一种同时具有九元环和十元环特殊孔道的新型微孔材料<sup>[1]</sup>. 该分子筛具有三维正交连通孔道结构, 其九元环孔道为平行于 a 轴的直孔道, 开口大小为 0.40 nm × 0.49 nm; 其它两套孔道均为十元环, 分别为平行于 b 轴的直孔道(0.47 nm × 0.51 nm) 和 大体平行于 c 轴的正弦形曲折孔道(0.48 nm × 0.53 nm)<sup>[2]</sup>. ITQ-13 分子筛由于其特殊的孔道结构, 因而在催化裂化反应中产生独特的择形效果, 尤其对丙烯有很好的选择性<sup>[3]</sup>. ITQ-13 分子筛在芳烃转化<sup>[4]</sup>、润滑油脱蜡<sup>[5]</sup>、润滑油改性<sup>[6]</sup>等方面也有广泛的应用前景.

许多研究者将溴化六甲双铵( $HMBR_2$ )处理获取二羟基已烷双铵( $R(OH)_2$ )为模板剂来合成 ITQ-13 分子筛, 处理过程用离子交换树脂树脂交换制取, 制取的过程比较繁琐, 纯度低; 以氧化银等为催化剂制取的成本较高, 使合成的成本增大. 本研究直接以溴化六甲双铵( $HMBR_2$ )为模板剂, 在碱性加晶种的条件下, 反应 3 ~ 10 d 合成出了 ITQ-13 以及含杂原子 B、Al 的 ITQ-13 分子筛, 降低合成的成本,

解决模板剂不易处理问题. 与以氢氧化已烷双铵( $R(OH)_2$ )模板剂合成 ITQ-13、B-ITQ-13、Al-ITQ-13 分子筛进行比较, 获取两种模板剂合成 ITQ-13 分子筛的性质, 达到 B、Al 原子调变其孔道的酸性, 改善催化活性目的.

目前新型分子筛的合成与发现仍旧是一种主要靠探索式的方式完成, 这要求研究者必须在较大范围内, 系统地考察各种反应物种及条件变化因素的影响, 并在很大程度上靠一定的机遇来制备出一种新的分子筛, 在实验中很难精确地描述合成体系原子与分子筛的相互作用<sup>[6]</sup>, 核磁共振<sup>[7-8]</sup>或红外光谱<sup>[9]</sup>检测 Si、Al 原子的分布或羟基振动频率, 但并不能准确给出催化剂活性位的信息. 我们采用簇模型及量子化学从头计算的方法研究了 Ge、B、Al 原子在 ITQ-13 分子筛骨架中的位置, 并对 B、Al 原子进入骨架后电荷平衡质子的位置进行考察. 通过 DFT 计算的结论, 给出杂原子在骨架不同位置的酸性及在骨架中所处的位置, 进一步探索性讨论落位问题和杂原子活性的问题, 对于指导新型多孔材料的设计与合成, 优化配方和生产工艺, 都具有重

收稿日期: 2014-09-16; 修回日期: 2014-10-30.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 项目)(2012CB215002), 国家自然科学基金(20973123)及山西省自然科学基金(2013011041-1).

作者简介: 杨冬花(1962-), 女, 教授, E-mail: ydh1962@163.com. 主要从事主要从事分子筛及催化材料的合成与研究.

要的理论意义.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

偏铝酸钠(分析纯)和氟化铵(分析纯),天津光复科技发展有限公司;氢氧化钠(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;二氧化锆(质量分数为99.99%),天津市光复精细化工研究所;硼酸(分析纯),天津市申泰化学试剂有限公司;硅溶胶( $5.98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),北京兴达信化工公司;实验室自制的溴化六甲双铵( $\text{HMBR}_2$ ,质量分数为98%).

### 1.2 分子筛的合成

将溴化六甲双铵( $\text{HMBR}_2$ )加入到含有一定质量NaOH的去离子水中搅拌,溶解之后作为溶液a;再将偏铝酸钠或硼酸加入到一定量的去离子水中搅拌至溶解,随后加入二氧化锆、硅溶胶和氟化铵,搅拌均匀后作为溶液b;将a和b混合,再加入20%~10%的ITQ-13分子筛作为晶种,搅拌形成均匀的凝胶,凝胶的摩尔比为 $n(\text{HMBR}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{NaOH}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{NH}_4\text{F}) : n(\text{GeO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \sim 25 : 0.25 : 0.2 \sim 10 : 10 \sim 20 : 1 \sim 15 : 1 \sim 4 : 20 \sim 50$ .然后将溶胶转移至有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中静态在 $170 \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 $3 \sim 10 \text{ d}$ ,取出后将釜中物质用水沉化 $3 \text{ h}$ 、抽滤、洗涤、干燥, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧得到白色固体粉末. B-ITQ-13分子筛合成中需加入适量硼酸(硼酸的加入量与偏铝酸钠的加入量接近);纯的ITQ-13分子筛,则不需要加入偏铝酸钠或硼酸,其它步骤与上述相同.

### 1.3 分子筛的物化表征方法

采用Shimadzu/XRD-6000型X射线衍射仪来表征样品的XRD谱图,测试条件:Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线,后单色器,管电压 $36 \text{ kV}$ ,管电流 $30 \text{ mA}$ ,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$ ,扫描范围 $5^\circ \sim 35^\circ$ ,扫描步长 $0.02^\circ$ ;采用TSM-1型扫描电子显微镜来观察样品的形貌,分辨率 $3.5 \sim 6 \text{ nm}$ ,放大倍数范围为 $15 \sim 20\,000$ 倍;热分析采用德国Netzsch/STA409C仪器,载气:氮气,载气流量为 $30 \text{ mL}/\text{min}$ ,升温速率: $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度范围: $29 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ;并采用美国Accelrys公司的Materials Studio软件计算了其9个不等价位Si的取代能和质子亲和势;红外光谱分析采用日本岛津Shimadzu/FT-IR-8400型红外光谱仪,扫描波数 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为 $2 \text{ cm}^{-1}$ ,固体样品与

KBr按质量比1:200混合,研磨,压片.

### 1.4 密度泛函理论(DFT)计算方法

1.4.1 计算模型 ITQ-13分子筛具有ITH的骨架结构,具有三维正交连通的孔结构.从国际分子筛协会(IZA)网站上导出ITH的骨架结构,为了使所选取模型更能代表ITQ-13分子筛的骨架结构及孔结构特征,截取含有九元环和两个十元环的41T簇模型,包含了所有活性中心和大部分孔道结构,能更好地模拟B-酸位周围的电子环境,选取的模型较大,提高了计算的可信度.ITQ-13分子筛中有9个结构不等价的T位<sup>[10-11]</sup>(T代表Si或Ge),所选的41T模型含有154个原子,包含了ITQ-13分子筛骨架中的9个不同的等价位.所有模型中,最外层的骨架O原子都用H原子替代,用来饱和骨架所形成的悬断键,同时固定Si—H键长在 $0.1460 \text{ nm}$ ,其指向与之前的Si—O键方向一致.

1.4.2 计算方法 所有计算都在Materials Studio软件包中的DMol<sup>3</sup>模块<sup>[12]</sup>中完成,采用加入梯度校正的非局域态密度近似(GGA)的方法,选择BLYP泛函来处理交互相关能,所用原子都采用DNP基组<sup>[13]</sup>.

计算过程中,将簇模型的外层H原子和没有形成孔或环的Si原子固定在晶体结构的位置上,其它的内部原子在优化过程中松弛,这样可以在优化过程中保证杂原子和质子周围的骨架结构进一步的调整,又使整个模型始终保持ITQ-13分子筛的骨架结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成分子筛的XRD表征

从所得的分子筛样品XRD谱图(图1)可以看出,以溴化六甲双铵( $\text{HMBR}_2$ )为模板剂在加晶种条件下合成ITQ-13分子筛以及含杂原子B、Al的ITQ-13(图1A),与文献[10,14]中报道用 $\text{R}(\text{OH})_2$ 合成的ITQ-13以及含B、Al的ITQ-13分子筛(图1B)的XRD谱峰位置完全重和,无杂晶,说明成功的合成了含B、Al的ITQ-13.一般情况下Al-ITQ-13由于难合成而一般通过同晶取代的方法制取,许多文献也说明了这一点<sup>[15]</sup>.

### 2.2 合成样品的SEM和EDX分析

扫描电子显微镜可以观察晶体存在的形态、晶粒形貌和晶粒大小,图2是以两种不同模板剂合成的ITQ-13分子筛的扫描电镜(SEM)图.以 $\text{R}(\text{OH})_2$

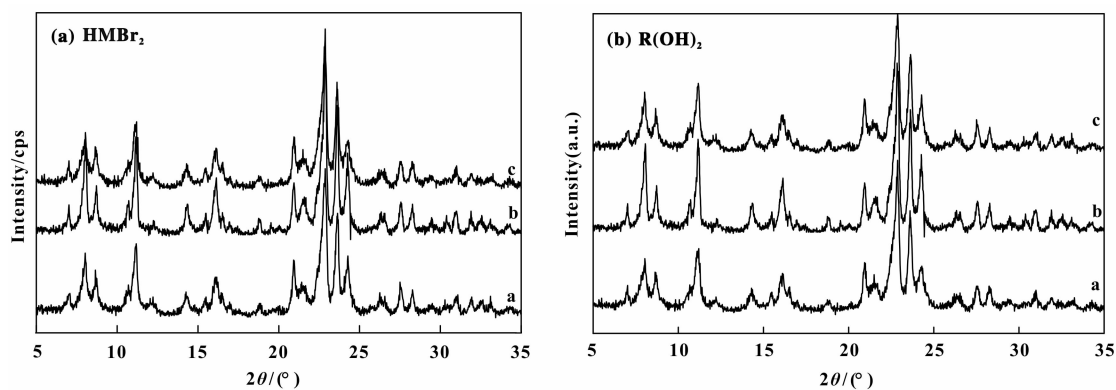


图1 ITQ-13 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ITQ-13 molecular sieves

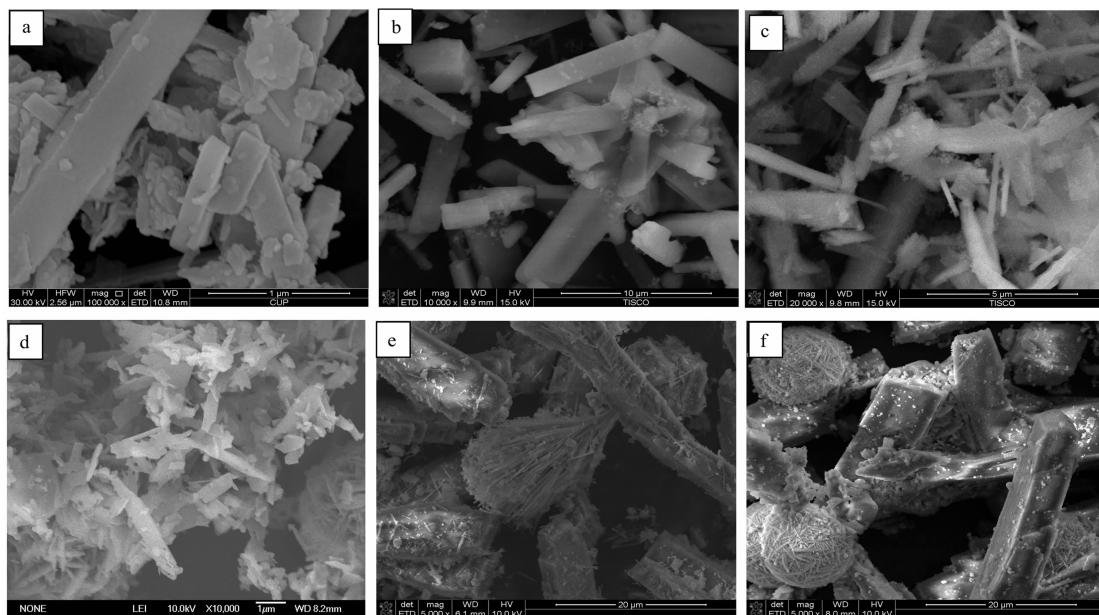
(a)  $\text{HMBBr}_2$ ; (b)  $\text{R}(\text{OH})_2$  (a. ITQ-13; b. B-ITQ-13; c. Al-ITQ-13)

图2 不同模板剂合成的 ITQ-13 分子筛样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of ITQ-13 molecular sieves synthesized by different templates

(synthesis by  $\text{R}(\text{OH})_2$  as the structure-directing agent; a. ITQ-13; b. Al-ITQ-13; c. B-ITQ-13; synthesis by  $\text{HMBBr}_2$  as the structure-directing agent; d. ITQ-13; e. Al-ITQ-13; f. B-ITQ-13)

为模板剂合成的 ITQ-13 晶貌为片状结构, 尺寸大小长约为  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ , 宽  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ , 表面光洁; 合成的 Al-ITQ-13 和 B-ITQ-13 晶貌都是厚片状, 长、宽约为  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ , 厚度大约为  $0.3 \mu\text{m}$  左右, 这与文献报道的晶貌相同<sup>[15-16]</sup>, 只是晶粒尺寸大小不一样. 用  $\text{HMBBr}_2$  为模板剂合成的 ITQ-13 由块状和针状堆积体混合晶貌组成, 尺寸约为  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  之间; 合成的 Al-ITQ-13 和 B-ITQ-13 由块状和球形针状堆积混合晶貌组成, 尺寸在  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  之间, B-ITQ-13 的球形针状堆积稍微散开一点, 形似伞状. 这说明不同的模板剂对合成 ITQ-13 分子筛

的晶貌有一定的影响, 可以改变其晶貌以及晶粒尺寸的大小, 分析原因可以理解为: 两种模板剂中阴离子与分子筛主体骨架之间的作用过程一定的差异, 二羟基已烷双铵 ( $\text{R}(\text{OH})_2$ ) 中的羟基键 ( $-\text{OH}$ ) 对合成溶胶的表面电荷和溶胶稳定性影响小, 与分子筛作用力弱. 溴化六甲双铵 ( $\text{HMBBr}_2$ ) 中  $\text{Br}^-$  离子对合成溶胶的表面电荷和溶胶稳定性影响大, 溴离子与羟基键 ( $-\text{OH}$ ) 比较聚沉能力较强, 此时降低合成溶胶的稳定性, 胶体粒子容易聚集, 因此溴化六甲双铵 ( $\text{HMBBr}_2$ ) 合成的分子筛由针状堆易于聚集成球型颗粒.

SEM 和 EDX 分析的结合不仅可对样品微区进行形态观察,而且还可以对样品的组成元素(包括重金属)进行定性和定量分析<sup>[17]</sup>. 选取晶貌较特别的 f 图中长方体块状和球形针状堆积晶貌进行微区化学组成分析,从图中(图 3)可以看出两种形状的晶貌都含有相同的化学元素, Si 和 O 的特征峰明显,块状晶貌含有的 Na、Ge、Al 元素较球形针状堆积体的多. 这可能是由于在分子筛凝胶体系中,溴化六甲双铵和 NaOH 发生了离子交换反应,脱出了部分 Br<sup>-</sup>,在导向合成 ITQ-13 的反应过程中影响了整个体系的溶胶及形成分子筛稳定性, B、Al、Ge 的原子半径以及价电等性质不同,使得晶体的生长环境变化,单晶以不同的取向连在一起形成了不同的晶簇,从而出现了不同的分子筛晶貌.

### 2.3 合成的 Al-ITQ-13 分子筛样品性质影响的表征

分子筛的比表面积对其参加反应的接触面积大小起决定性作用,孔的结构及其大小影响其对反应物的扩散和吸附. 两种模板剂合成的 Al-ITQ-13 分子筛在晶相、晶貌、孔结构参数等差异主要是由于模板剂的结构特性不同引起了导向性能不同. 表 1 是用两种模板剂合成的 Al-ITQ-13 分子筛的比表面积和孔结构参数,由表可以看出以溴化六甲双铵为结构导向剂合成的 Al-ITQ-13 分子筛,平均孔径和

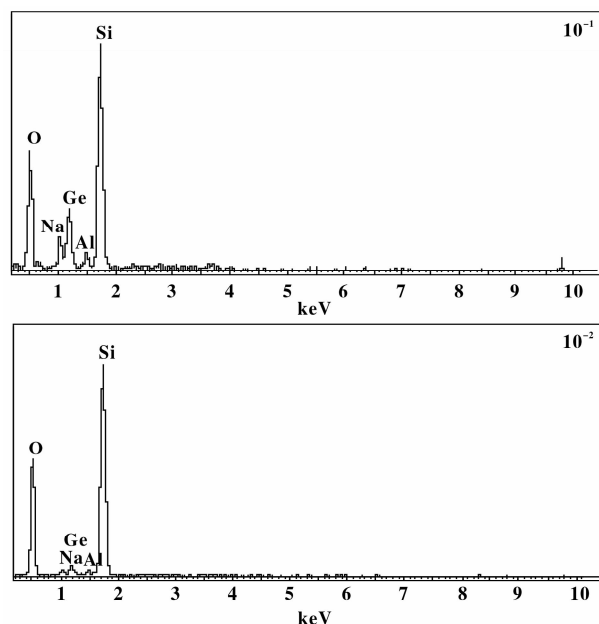


图 3 Al-ITQ-13 分子筛微区化学组成 EDX 图  
Fig. 3 Al-ITQ-13 molecular sieve micro-area composition of EDX graph (10<sup>-1</sup> and 10<sup>-2</sup> EDX graph are the cuboid crystal and spherical needle packing of Al-ITQ-13 molecular sieve chemical composition in SEM image f of Fig. 2)

总孔体积增大,微孔体积较小,孔道宽,与图 2(e)可以看出针状堆积体成球形后,介孔增多.

表 1 ITQ-13 分子筛的比表面和孔结构参数

Table 1 The specific surface area and pore parameters of Al-ITQ-13

Zeolites	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$	$V_{\text{total}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Meso}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
HMBBr <sub>2</sub>	270.41	4.51	0.31	0.11	0.20
R(OH) <sub>2</sub>	298.61	3.51	0.26	0.13	0.13

下图(图 4)是两种模板剂合成的 Al-ITQ-13 分子筛的红外谱图, 1 650 cm<sup>-1</sup> 微小的吸收峰为表面水的羟基的振动, 1 100 cm<sup>-1</sup> 左右的谱峰为分子筛内部 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动<sup>[18]</sup>. 790 cm<sup>-1</sup> 左右的谱峰可归结为 Si—O—Si 键的内部对称伸缩振动, b 谱峰中 550 和 577 cm<sup>-1</sup> 分别为双四元环和五元环的振动峰<sup>[19]</sup>. a 谱峰中 612 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可归为六元环, 466 和 472 cm<sup>-1</sup> 为 SiO<sub>4</sub> 和 AlO<sub>4</sub> 内在四面体振动. a 的谱峰尖而高, 吸收比 b 强, 总体上稍微向高波数方向移动. 这可能是由于溴化六甲双铵中溴离子以及加入的碱金属阳离子 Na<sup>+</sup> 使分子筛的 IR 谱带向低波方向移动, 即发生红移<sup>[18]</sup>.

图 5 为两种模板剂合成的 Al-ITQ-13 分子筛的

TG-DTG 图, 由图 5(a)可以看出以 R(OH)<sub>2</sub> 合成的 ITQ-13 分子筛在 437、515 K 有两个失重峰, 都可归属为水的脱出峰; 437 K 处为表面吸附水的脱除, 515 K 处为空穴内水的脱除; 水的失重率大约为 5%, 同时在 660 和 700 处有两个宽的相连失重峰, 失重率约 10%, 这主要是模板剂的脱出峰; 由于模板剂在分子筛中的作用力不同, 导致其脱除温度不同. 图 5(b)是用 HMBBr<sub>2</sub> 合成的 Al-ITQ-13 分子筛, 448 K 为水的失重峰, 失重率约为 1.7%, 665 K 为模板剂的脱除峰, 失重率约为 3.3% 左右, 同时在 1 048 K 处有个大的脱除峰, 分析是没有完全脱除模板剂及分子筛骨架的塌陷形成, 这说明以 HMBBr<sub>2</sub> 为模板剂合成的 Al-ITQ-13 分子筛骨架的特殊性.

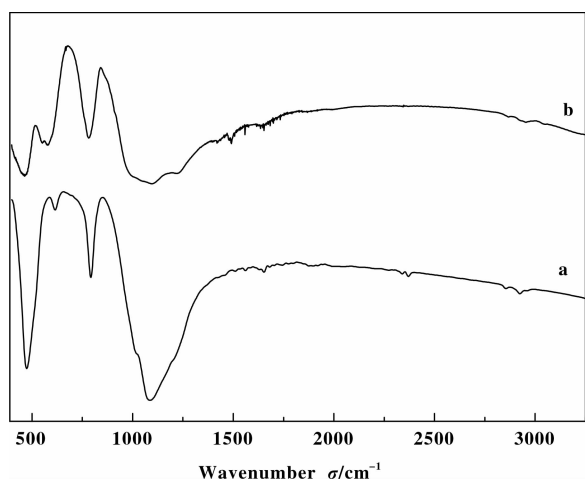


图4 不同模板剂合成 ITQ-13 分子筛的 FT-IR 图谱  
Fig. 4 Synthesis with different templates of the ITQ-13 molecular sieves FT-IR spectra  
(a)  $R(OH)_2$ ; (b)  $HMBBr_2$

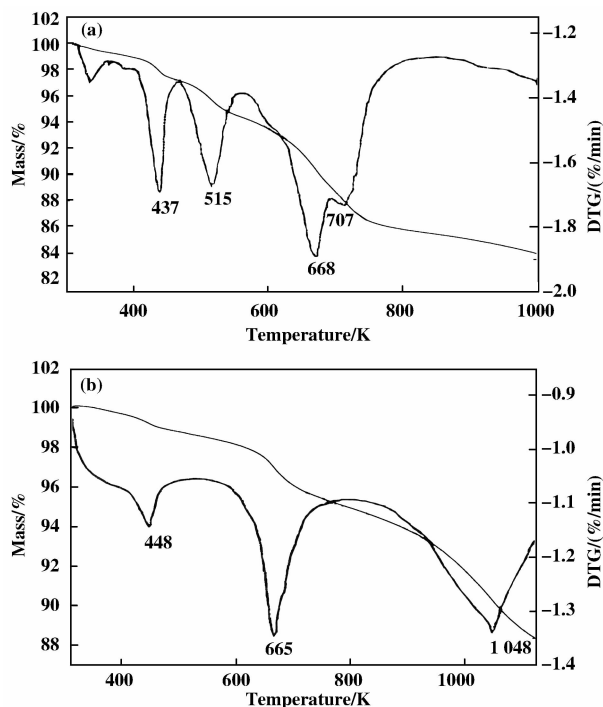


图5 ITQ-13 分子筛的 TG-DTG 曲线  
Fig. 5 TG curves of Al-ITQ-13 molecular sieve  
(a)  $R(OH)_2$ ; (b)  $HMBBr_2$

可以理解为：两种模板剂中阴离子与分子筛主体骨架之间的形成化学键的作用过程一定的差异，导致模板剂与分子筛主体骨架之间作用力不同，二羟基己烷双铵( $R(OH)_2$ )中的羟基键( $-OH$ )对合成溶胶的表面电荷和溶胶稳定性影响小，与分子筛骨架作用力弱，在 668 和 707 K 处有两个宽的相连

失重峰。而溴化六甲双铵( $HMBBr_2$ )模板剂合成的 ITQ-1 脱出峰同时在 1 048 K 处有个大的脱除峰，说明中 Br 离子对合成溶胶的表面电荷和溶胶稳定性影响大，与分子筛骨架作用力强，导致部分模板剂在较高温度才从分子筛脱出。

## 2.4 Ge、B、Al 在 ITQ-13 分子筛中的 DFT 研究

根据文献[10-11]报道 ITQ-13 分子筛有 9 个晶体学不等价 Si 位，截取含有九元环和两个十元环的 41T 簇模型(图 6-8)，不仅可以避免因模型小

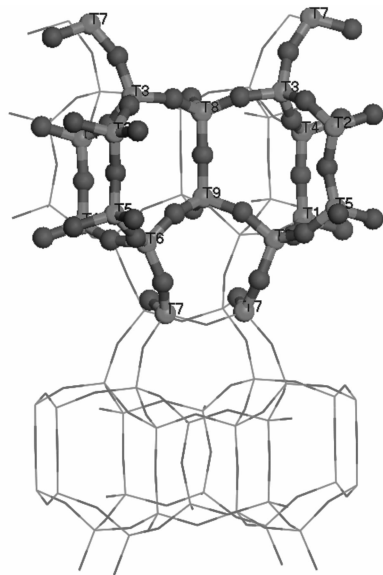


图6 ITQ-13 分子筛[010]晶面结构以及 9 个不等价 T 位的图  
Fig. 6 The structure of ITQ-13 zeolite unit-cell viewed down the [010] direction and nine different T sites

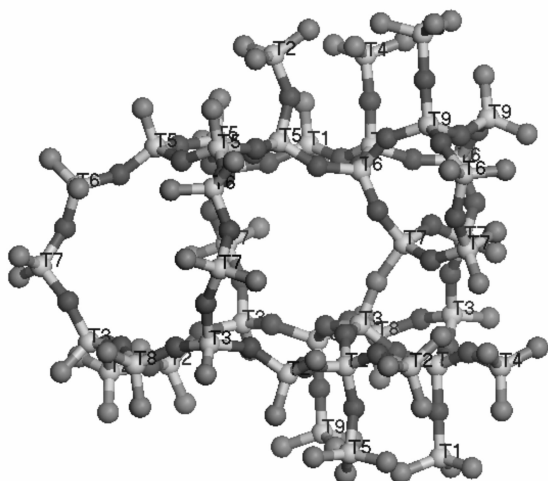


图7 选取的 ITQ-13 分子筛簇模型(含 41T 和 154 个原子)  
Fig. 7 41T cluster model of ITQ-13 zeolites  
(Containing 154 atoms)

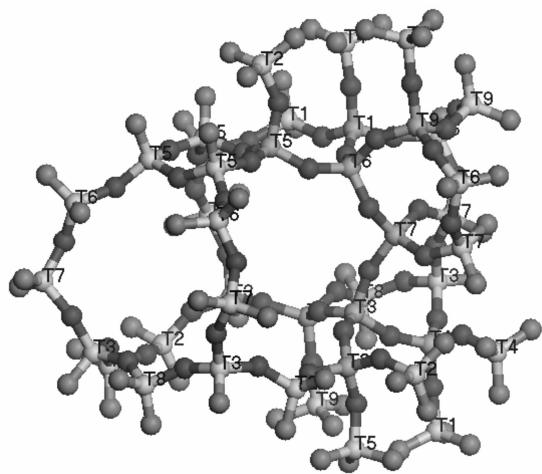


图 8 不同 T 位被杂原子所取代的位置

Fig. 8 Different T sites replaced by heteroatomic of model

使计算结果可信度不高, 而且保持了 ITQ-13 分子筛的骨架结构. 分别用 Ge、B、Al 原子替代所选簇模型中  $T_1$  至  $T_9$  的不同等价位, 当一个 Si 原子被 Ge 原子取代时, 整个模型为电中性; 而当一个 Si 原子被 B、Al 原子取代而无平衡质子时整个模型的电荷数为 -1; 当模型中的 T 原子被 B、Al 取代后在其周围的任意一个桥氧上加一个平衡质子时, 整个模型为电中性. 根据文献[20]的计算公式:  $\Delta E_{\text{sub}} =$

$(E_{\text{T-O-Si}} + E_{\text{Si}^{4+}}) - (E_{\text{Si-O-Si}} + E_{\text{T}})$ , 其中  $\Delta E_{\text{sub}}$  为取代能,  $E_{\text{Si-O-Si}}$  代表中心原子为 Si 时的能量, 而  $E_{\text{T-O-Si}}$  代表中心原子为 Ge、B、Al 时的能量,  $E_{\text{Si}^{4+}}$  为带 4 个正电荷的硅原子能量,  $E_{\text{T}}$  为带正电荷的 Ge、B、Al 离子的能量.

2.4.1 Ge 在 ITQ-13 分子筛骨架中的取代位置 在 41T 簇模型中, 分别用 Ge 原子替代  $T_1$  至  $T_9$  位并计算其取代能, 计算结果见表 2. 为了便于比较, 以  $T_5$  的  $\Delta E_{\text{Ge}}$  作为参考, 其它的都和它相减, 得到相对取代能  $\Delta E'_{\text{Ge}}$ . 由表 2 可以看出, 各位点的取代能有较大差异, 表明各中心 T 原子周围骨架稳定性存在差异, Ge 原子的取代具有选择性, Ge 原子优先位于取代能较小的位置.  $T_9$  位的相对取代能 155.52 kJ/mol 远远大于其它位置的取代能, 说明 Ge 很难取代  $T_9$  位, 这是由于  $T_9$  位处于次级结构 3 个五元环和七元环的相交处, 被其他 T 原子包围, 使其周围有较大的位阻效应. Ge 可以显著的起到结构导向剂的作用, 对整个晶化过程的具有促进作用, 可以优先取代双四元环上的硅原子<sup>[16,21]</sup>.  $T_5$ 、 $T_2$  位于双四元环上,  $T_5$  位的取代能最小, 说明 Ge 原子最容易取代双四元环上的  $T_5$  位, 其次取代能较小的是  $T_7$ 、 $T_6$  和  $T_8$  位, 这些位置都位于九元环和十元环相交处, 是有机分子扩散和吸附容易接触的位置.

表 2 选取的模型总能量及不同 T 位的 Ge/Si 替代能

Table 2 Total energies of cluster and Ge/Si substitution energies at different T sites,  $\Delta E'_{(\text{Ge})}$ 

$T_i$	$E_{\text{Ge-O-Si}} / (\text{a. u.})$	$E_{\text{Si-O-Si}} / (\text{a. u.})$	$\Delta E_{\text{Ge}} / (\text{a. u.})$	$\Delta E'_{\text{Ge}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$T_1$	-15734.46674	-15749.63685	0.09103	39.31
$T_2$	-15734.47362	-15749.63685	0.08415	21.28
$T_3$	-15734.47082	-15749.63685	0.08695	28.61
$T_4$	-15734.47664	-15749.63685	0.08113	13.34
$T_5$	-15734.48173	-15749.63685	0.07604	0
$T_6$	-15734.47926	-15749.63685	0.07851	6.49
$T_7$	-15734.48062	-15749.63685	0.07715	2.91
$T_8$	-15734.47736	-15749.63685	0.08041	11.46
$T_9$	-15734.42244	-15749.63685	0.13533	155.52

$$E_{\text{Ge}^{4+}} = -270.697908 \text{ a. u. and } E_{\text{Si}^{4+}} = -285.776991 \text{ a. u.}$$

从表 3 可以看出, ITQ-13 分子筛的 T—O 平均键长都基本相同, 大小约为 0.16 nm 左右. T—O—T 键的平均键角也相差不大, 只有位于单四元环上

的  $T_1$  位可能受到周围扭曲的六元环键的影响, 平均键角稍微大一些.

表3 ITQ-13分子筛骨架的9个不等价T位的平均键角及键长

Table 3 The average bond angles and bond lengths for different T sites in ITQ-13 framework

T <sub>i</sub>	$\alpha_{T-O-T}/(^{\circ})$	$d_{T-O}/\text{nm}$
T <sub>1</sub>	115.815	0.1609
T <sub>2</sub>	109.355	0.1610
T <sub>3</sub>	109.318	0.1600
T <sub>4</sub>	109.326	0.1609
T <sub>5</sub>	109.133	0.1610
T <sub>6</sub>	109.636	0.1609
T <sub>7</sub>	109.541	0.1610
T <sub>8</sub>	109.577	0.1608
T <sub>9</sub>	109.154	0.1610

2.4.2 B、Al的取代位置 由表4可以看出, B原子容易替代的位置是位于九元环和十元环孔口相交处的T<sub>7</sub>和T<sub>3</sub>位, 以及双四元环上的T<sub>5</sub>位. T<sub>7</sub>、T<sub>3</sub>位所在的位置孔径都较大, 空间位阻相对较小, 可以容纳较大尺寸的有机分子, 对于催化活性非常重要; T<sub>5</sub>位对于ITQ-13分子筛的特殊骨架结构形成具有重要作用, 对于骨架的电荷平衡以及几何约束力都有重要作用. Al原子容易替代的位置是位于九元环和十元环孔口相交处的T<sub>6</sub>、T<sub>7</sub>位以及T<sub>4</sub>位, 由于T<sub>4</sub>位处于四元环及五元环的相交处, 其周围骨架结构紧凑, 使得空间位阻较大, 在实际的催化反应中不如T<sub>6</sub>、T<sub>7</sub>重要.

表4 模型总能量及不同T位B、Al的相对取代能

Table 4 Total energies of cluster and B、Al substitution energies at different T sites,  $\Delta E'_B$ ,  $\Delta E'_{Al}$ 

T <sub>i</sub>	$E_{B-O-Si}/(\text{a. u.})$	$\Delta E_B/(\text{a. u.})$	$\Delta E'_B/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{Al-O-Si}/(\text{a. u.})$	$\Delta E_{Al}/(\text{a. u.})$	$\Delta E'_{Al}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
T <sub>1</sub>	-15484.99095	0.89048	14.17	-15702.71677	1.67931	27.04
T <sub>2</sub>	-15484.96623	0.91519	79.00	-15702.71334	1.68275	36.05
T <sub>3</sub>	-15484.99396	0.88747	6.28	-15702.69756	1.69852	77.43
T <sub>4</sub>	-15484.98750	0.89393	23.22	-15702.71978	1.67630	19.15
T <sub>5</sub>	-15484.99249	0.88894	10.13	-15702.67767	1.71841	129.60
T <sub>6</sub>	-15484.96334	0.91809	86.59	-15702.72708	1.66900	0
T <sub>7</sub>	-15484.99635	0.88508	0	-15702.72287	1.67322	11.06
T <sub>8</sub>	-15484.98870	0.89273	20.07	-15702.71131	1.68478	41.38
T <sub>9</sub>	-15484.93947	0.94196	149.21	-15702.68394	1.71214	113.15

$E_B^{3+} = -22.183680 \text{ a. u.}$  and  $E_{Al}^{3+} = -240.536224 \text{ a. u.}$

### 2.4.3 B、Al同晶取代后电荷平衡质子的位置

分子筛中掺入杂原子可以改变其稳定性、孔容大小、酸性、晶体形貌和催化吸附等性能. ITQ-13分子筛骨架中的每个Si原子与4个O原子成键, 当其它3价杂原子如B、Al等取代Si后, 起骨架电荷平衡作用的质子就会与杂原子周围的4个O原子中的任意一个结合, 即产生所谓的Brönsted酸位, 但是质子将优先位于取代能最小的位置<sup>[22-23]</sup>. 选取上面计算的取代能较小的位置计算质子与氧结合后的能量, 我们以T<sub>7</sub>、T<sub>3</sub>、T<sub>5</sub>位被B取代, T<sub>4</sub>、T<sub>6</sub>、T<sub>7</sub>位被Al取代后质子与其周围不等价O原子结合后的模型进行能量计算(T代表中心原子B、Al). 能量可用以下公式计算得到<sup>[10]</sup>:  $\Delta E_{(T,H)} = E_{T-OH-Si} - E_{Si-O-Si}$ ,  $\Delta E_{(T,H)}$ 越小, B-酸越易落位. 部分取代位中心原子T周围4个氧原子的位置可能有重复的, 重复的只计算一个.

计算结果见表5. 为了便于比较, 以B5-O5H-

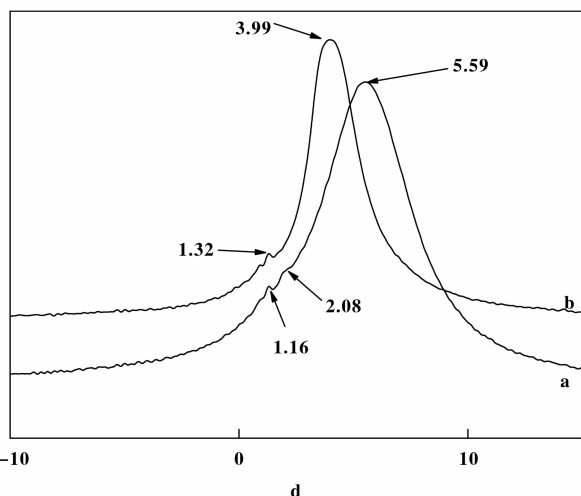
Si5和Al7-O11H-Si7作为参考, 用 $\Delta E'_{(B,H)}$ 和 $\Delta E'_{(Al,H)}$ 表示相对取代能. 由表5可以看出B7-O3H-Si6、B3-O9H-Si8、B3-O8H-Si2位于九元环和十元环相交处, B5-O5H-Si5位于双四元环上, 这些位置周围空间大, 取代能较小, 与最大相对取代能的B5-O10H-Si2、B5-O12H-Si6的能量相差0.645~0.65 kJ/mol之间, 相对值相差约230倍, 形成B-酸位的可能性较大. 对于Al取代来说, Al7-O11H-Si7、Al7-O2H-Si7、Al6-O1H-Si9、Al7-O3H-Si6这些位置都位于九元环和十元环孔道上, 氢原子裸露在孔道中, 空间位阻小, 在催化中容易被接触, 取代能相对较小, 容易形成B-酸位; Al6-O15H-Si1、Al6-O3H-Si7、Al4-O17H-Si4、Al4-O18H-Si1处的氢原子伸向骨架内部或位于骨架的次级结构处, 空间位阻效应大, 取代能值 $\Delta E'(Al,H)$ 高出最低取代能值0.62 kJ/mol, 相对差值较大, 不利于B-酸落位.

表5 不同 T 位的 (B, H)/Si、(Al, H)/Si 取代能

Table 5 Total energies of cluster and (B, H)/Si、(Al, H)/Si substitution energies at different T sites,  $\Delta E'_{(B, H)}$ 、 $\Delta E'_{(Al, H)}$ 

Model	$E_{B-OH-Si}/(\text{a. u.})$	$\Delta E'_{(B, H)}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Model	$E_{Al-OH-Si}/(\text{a. u.})$	$\Delta E'_{(Al, H)}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
B3-O4H-Si4	-15485.47617	0.01968	Al4-O17H-Si4	-15702.57591	0.4702
B3-O7H-Si7	-15485.48754	0.00831	Al4-O18H-Si1	-15703.1867	0.4648
B3-O8H-Si2	-15485.4921	0.00375	Al4-O4H-Si3	-15702.57591	0.4637
B3-O9H-Si8	-15485.49299	0.00286	Al4-O4H-Si3	-15702.57591	0.4637
B5-O10H-Si2	-15484.84727	0.64858	Al6-O12H-Si5	-15702.86511	0.3268
B5-O12H-Si6	-15484.84727	0.64858	Al6-O15H-Si1	-15702.57345	0.6185
B5-O5H-Si5	-15485.49585	0	Al6-O1H-Si9	-15703.19081	0.0011
B5-O6H-Si5	-15485.49067	0.00518	Al6-O3H-Si7	-15702.57345	0.6185
B7-O11H-Si7	-15485.48861	0.00724	Al7-O11H-Si7	-15703.19191	0
B7-O2H-Si7	-15484.84848	0.64737	Al7-O2H-Si7	-15703.19127	0.0006
B7-O3H-Si6	-15485.49311	0.00274	Al7-O3H-Si6	-15703.18221	0.0097
B7-O7H-Si3	-15484.84848	0.64737	Al7-O7H-Si3	-15703.17309	0.0188

2.4.4 ITQ-13 分子筛的 B 酸性 ITQ-13 分子筛的催化性能与其酸性、表面性质有关,从下面的<sup>1</sup>HMASNMR(图9)谱图也可以看出,Al-ITQ-13

图9 分子筛样品的<sup>1</sup>HMAS NMRFig. 9 <sup>1</sup>HMAS NMR spectra of molecular sieves samples

(a. Al-ITQ-13; b. B-ITQ-13)

的谱峰比 B-ITQ-13 稍宽,且 3.6 ~ 5.6 左右的谱峰面积比 B-ITQ-13 的大,3.6 ~ 5.6 可归属为桥式羟基(SiO-HAl),即为 Bronsted 酸位<sup>[28-29]</sup>,化学位移在 1.3 ~ 2.1 属于硅羟基(SiOH)吸收峰低,可以说明 Al-ITQ-13 分子筛的 B-酸含量较多。

### 3 结论

3.1 以氢氧化已烷双铵(R(OH)<sub>2</sub>)和溴化六甲双铵(HMBr<sub>2</sub>)为模板剂分别合成了 ITQ-13、B-ITQ-

13、Al-ITQ-13 分子筛. 两种模板剂性质的差异导致合成的含有杂原子的 ITQ-13 分子筛在的晶貌、晶粒尺寸的大小、孔结构参数、骨架稳定性等性质不同。

3.2 以溴化六甲双铵(HMBr<sub>2</sub>)为模板剂,在碱性加晶种的条件下合成的分子筛由针状堆易于聚集成球型颗粒. 平均孔径和总孔体积增大,微孔体积较小,孔道宽;模板剂在 1048K 处脱出峰有个大的脱除峰。

3.3 用 DFT 方法研究了 ITQ-13、B-ITQ-13、Al-ITQ-13 分子筛,结果表明 Ge 取代硅进入 ITQ-13 分子筛骨架时,最有可能存在的位置为 T<sub>5</sub>、T<sub>7</sub>、T<sub>6</sub>、T<sub>8</sub> 位. B 同晶取代 ITQ-13 分子筛硅最有可能的位置在 T<sub>7</sub>、T<sub>5</sub>、T<sub>3</sub> 位,Al 的取代最有可能的位置在 T<sub>6</sub>、T<sub>7</sub> 位. T<sub>5</sub> 位对于 ITQ-13 分子筛的特殊骨架结构形成具有重要作用,对于骨架的电荷平衡以及几何约束力都有重要作用。

3.4 Al-ITQ-13 分子筛的 B-酸含量较多。

### 参考文献:

- [1] Boix T, Puche M, Cambor M A, *et al.* Synthetic porous crystalline material ITQ-13, its synthesis and use: US [P], 6471941. 2002-09-29.
- [2] Skistad W, Teketel S, Bleken F L, *et al.* Methanol conversion to hydrocarbons (MTH) over H-ITQ-13 (ITH) zeolite[J]. *Top Catal*, 2014, **57**(1/4): 143-158.
- [3] Jia Miao-juan (贾妙娟), Li Xiao-feng (李晓峰), Pan Rui-li (潘瑞丽), *et al.* Rapid synthesis and characterization of Al-ITQ-13 zeolite(Al-ITQ-13 分子筛的快速合成



- 及表征[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(2): 97-104.
- [4] German S, Angeles P, Rafael C E, *et al.* Effect of the germanium incorporation in the synthesis of EU-1, ITQ-13, ITQ-22, and ITQ-24 zeolites[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 8830-8835.
- [5] Bishop A R, Genette W B, Johnson J W, *et al.* Oxygenate treatment of dewaxing catalyst for greater yield of dewaxed product. US, 20040072676, 2004-04-15.
- [6] a. Fyfe F E, Sanchez E, Baillargeon D J, *et al.* High viscosity-index base stocks, base oils and lubricant compositions and methods for their production and Use. US [P], 20040129603, 2004-07-08.  
b. Chen Wei-qing Huang Yong, Shi Qiu-jie, *et al.* Preparation and hydrodesulfurization performance of Ni-B amorphous alloy catalyst supported by APTS modified SBA-15[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(2): 148-153.  
c. Wang Ying-jun, Li Xiu-min, Suo Yan-hua, *et al.* Catalytic performance of mesoporous molecular sieves in n-heptane hydroisomerization[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(2): 154-161.
- [7] a. Zhao Wen-ping(赵文平), Li Man-li(刘满丽), Kong De-jia(孔德嘉), *et al.* Effect of alkaline treatment on pore and acidity of nano-ZSM-5 zeolite(碱液后处理对纳米 ZSM-5 沸石孔道和酸度的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(4): 307-315.  
b. Yin Jian-jun, Zing Wei-jing, Li Yu-bo, *et al.* The influence factors of the crystallinity and crystal size of ZSM-5 zeolite[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(2): 162-168.  
c. Shen De-jian, Liu Zong-zhang, Zhang Min-hua, *et al.* Ethylene production by catalytic dehydration of ethanol over modified HZSM-5 zeolites[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(3): 225-232.
- [8] a. Ma D, Deng F, Fu R Q, *et al.* MAS NMR studies on the dealumination of zeolite MCM-22[J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(9): 1770-1779.  
b. Ai Sha, Nu-la-hong, Liu Jia-xu, Zhao Wen-ping, *et al.* Aromatization of n-butane and i-butane over modified nano-HZSM-5 catalyst[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(3): 257-264.  
c. Xu Hui-qing, Liu Quan-jie, Jia Li-ming, *et al.* Effect of pore structure and acidity of molecular sieves on C8 aromatisation performance[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(3): 252-256.  
d. Fu Ge-hong, Lv Gong-xun, Ma Jian-tai. The effect of surfactant modification of MCM-41 on supporting ionic liquid for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(3): 218-226.
- [9] Meloni D, Laforge S, Martin D, *et al.* Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **215**(1): 55-66.
- [10] Liu X L, Ravon U, Tuel A. Effect of HF concentration on the composition and distribution of Ge species in the framework of ITQ-13 and ITQ-17 zeolites[J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **170**: 194-199.
- [11] Vidal-moya J A, Blasco T, Rey F, Corma, *et al.* Distribution of fluorine and germanium in a new zeolite structure ITQ-13 studied by 19F nuclear magnetic resonance [J]. *Chem Mater*, 2003, **15**(21): 3961-3963.
- [12] Hao Qiu-feng(郝秋凤), Zhang Min-hua(张敏华), Yu Ying-zhe(余英哲). DFT study of the catalytic reactivity of Pd/Au(100) alloy surface for vinyl acetate synthesis from acetoxylation of ethylene (Pd/Au(100)表面上乙烯气相氧化法合成乙酸乙烯酯催化活性的密度泛函理论研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 173-180.
- [13] Bao Ying(鲍莹), Zhou Dan-hong(周丹红), Yang Ming-mei(杨明媚), *et al.* Density functional theory study on the acidity of MCM-22 zeolite (MCM-22 分子筛酸性的 DFT 理论计算研究)[J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2005, **21**(7): 971-976.
- [14] Corma A, Diza-cabanias M J, Jorda J L, *et al.* High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD) study of the intergrowth in zeolites ITQ-13/ITQ-34[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(21): 9305-9308.
- [15] Jiao Yong-dong(焦永东), Zhu Bin(朱斌), Lin Ming(林民). The Synthesis and characteristic of ITQ-13 molecular sieve (ITQ-13 分子筛的制备与表征)[D]. China petroleum institute, the fifth oil refining academic annual meeting(中国石油学会第五届石油炼制学术年会), Beijing(北京), 2005-5-1.
- [16] Liu X L, Ravon U, Tuel A. Fluoride removal from double four-membered ring (D4R) units in As-synthesized Ge-containing zeolites[J]. *Chem Mater*, 2011, **23**(22): 5052-5057.
- [17] Kirk D W, Chan C C Y, Marsh H. Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash[J]. *J Hazardous Mater*, 2002, **90**(1): 39-49.
- [18] Xu Ru-ren(徐如人), Pang Wen-qin(庞文琴), Yu Ji-hong(于吉红), *et al.* Chemistry of zeolites and porous

- materials(分子筛与多孔材料化学)[M], *Science press, Bei jing*(北京: 科学出版社), 2004. 171-174.
- [19] Xu Chen(徐 臣), Guan Jing-qi(管景奇), Wu Shu-jie(吴淑杰), *et al.* Effect of silica source on the hydrothermal synthesis of ITQ-13(硅源对 ITQ-13 分子筛水热合成的影响)[J]. *Acta Phys-Chimi Sin*(物理化学学报), 2009, **25**(11): 2275-2278.
- [20] Yuan Shu-ping(袁淑萍), Wang Jian-guo(王建国), Li Yong-wang(李永旺), *et al.* Ab initial study on B, Al or Ga isomorphously substituted mordenites (B, Al, Ga 同晶取代丝光沸石的从头计算)[J]. *Acta Phys-Chimi Sin*(物理化学学报), 2001, **17**(9): 811-816.
- [21] Liu X L, Ravon U, Bosselet F, *et al.* Probing Ge distribution in zeolite frameworks by post-synthesis introduction of fluoride in As-made materials[J]. *Chem Mater*, 2012, **24**(15): 3016-3022.
- [22] Kramer G J, Van S R A. Theoretical determination of proton affinity differences in zeolites[J]. *J Ameri Chem Soc*, 1993, **115**(7): 2887-2897.
- [23] Feng Xiao-na(冯晓娜), Yang Dong-hua(杨冬花), Wu Zheng-huang(武正簧), *et al.* Acidity of EU-1 zeolites with isomorphous substitution of B, Al, La calculated by density functional theory(B, Al, La 同晶取代 EU-1 分子筛酸性的密度泛函理论计算)[J]. *Acta Petro Sin (Petro Proce Sec)* 石油学报(石油加工), 2013, **29**(4): 647-654.
- [24] Yu Zhi-wu(喻志武), Wang Qiang(王 强), Chen Lei(陈 雷), *et al.* Brønsted/Lewis acid sites synergy in H-MCM-22 zeolite studied by <sup>1</sup>H and <sup>27</sup>Al DQ-MAS NMR spectroscopy(H-MCM-22 沸石分子筛中 Bronsted/Lewis 酸协同效应的 <sup>1</sup>H 和 <sup>27</sup>Al 双量子魔角旋转固体核磁共振研究)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2012, **33**(1): 129-139.
- [25] Muller M, Harver G, Prins R. Quantitative multinuclear MAS NMR studies of zeolites[J]. *Micro Meso Mater*, 2000, **34**(3): 281-290.

## Synthesis and Density Functional Theory Studies of ITQ-13 Zeolites

YANG Dong-hua<sup>1</sup>, SHI Bao-bao<sup>1</sup>, DAI Rong<sup>1</sup>, GUO Chao<sup>2</sup>, WANG Xin-bo<sup>1</sup>,  
DOU Tao<sup>3,4</sup>, WU Zheng-huang<sup>1</sup>, HAN Pei-de<sup>5</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Institute of Mechanics and Engineering, China University of Mining and Technolgy-Beijing, Beijing 100083, China;
3. Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
4. Key Laboratory of Catalysis, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;
5. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** ITQ-13、B-ITQ-13、Al-ITQ-13 zeolites were synthesized by using hydroxide hexane dual ammonium (R(OH)<sub>2</sub>) and hexamethonium bromide as templates. The properties of prepared ITQ-13 zeolites which synthesized with two templates were compared, and characterized by XRD, SEM-EDX, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, FT-IR, and MAS NMR. Under the condition of alkaline with seed, and over 3 ~ 10 days, ITQ-13, B-ITQ-13, Al-ITQ-13 were synthesized when the template was hexamethonium bromide, bringing down the cost of synthesis. The morphology of ITQ-13 zeolites which was synthesized through this method present block and spherical acicular accumulation of mixed crystal appearance. The sample accumulation forms the mesoporous majority and has wide channel. The substitution of framework Ge、B、Al at 9 T sites of ITQ-13 zeolite was calculated by using the method of density functional theory. T<sub>5</sub> site plays an important role in the formation of the special sieve structure of ITQ-13 molecular; it also has an important function in the skeleton of charge balance and geometric binding. The sites that Al easily replaced were located at sites of T<sub>6</sub>、T<sub>7</sub> where 9-ring and 10-ring crossing.

**Key words:** ITQ-13 molecular sieve; synthesis; Ge, B, Al isomorphous substitution; density functional theory