

第六章 分子筛的化学特性和反应

对于分子筛转换的最初认识是经典吹管分析 (blowpipe analysis) 中分子筛对水的可逆转移。之后, 发现了分子筛从水溶液中对阳离子神奇的转移, 这是现代离子交换技术的基础。近年, 新的分子筛转移反应被发现并利用现代技术研究。转移反应被广泛应用于催化、吸附和离子交换。

分子筛转移反应可分为: 1. 反应涉及: a. 水作为不稳定的反应相——脱水和水解; b. 其它不稳定反应相; c. 溶液中的离子种类; 2. 脱水后的重结晶反应; 3. 结构缺陷的形成因素: a. 去离子化和去羟基化; b. 脱铝原子化; c. 水热稳定性; d. 金属阳离子还原。

A. 分子筛脱水

结构变化

大部分分子筛都可以在主要晶体结构不变的情况下进行一定程度的脱水; 但之后也会再次通过水蒸气或水相再水化。很多分子筛当完全脱水时, 会经历不可逆的结构变化并导致完全的结构塌陷。

早期通过测量升温时质量的减少进行分子筛脱水的研究。现在则通过 X 射线晶体结构分析、热分析、红外光谱、核磁共振和电介质测量方法 (第 5 章)。

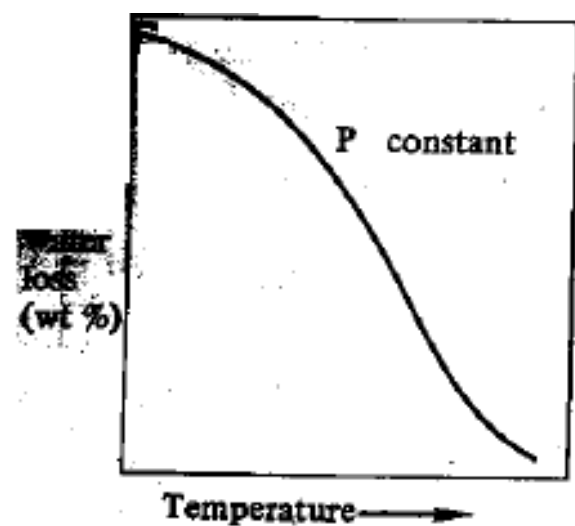


图 6.1 典型稳定分子筛结构连续升温脱水曲线.

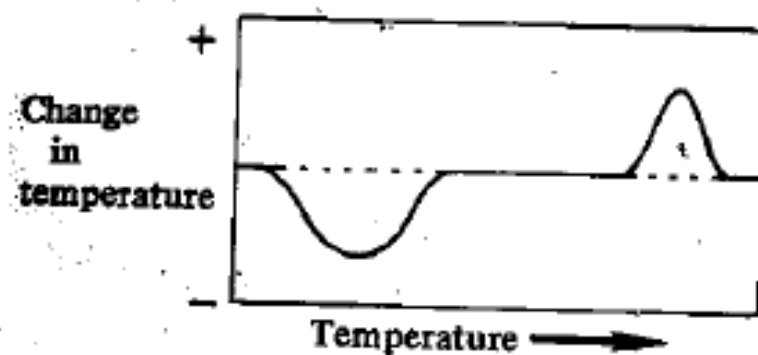


图 6.2 低温水解吸吸热、高温结构破坏放热的分子筛DTA 曲线.

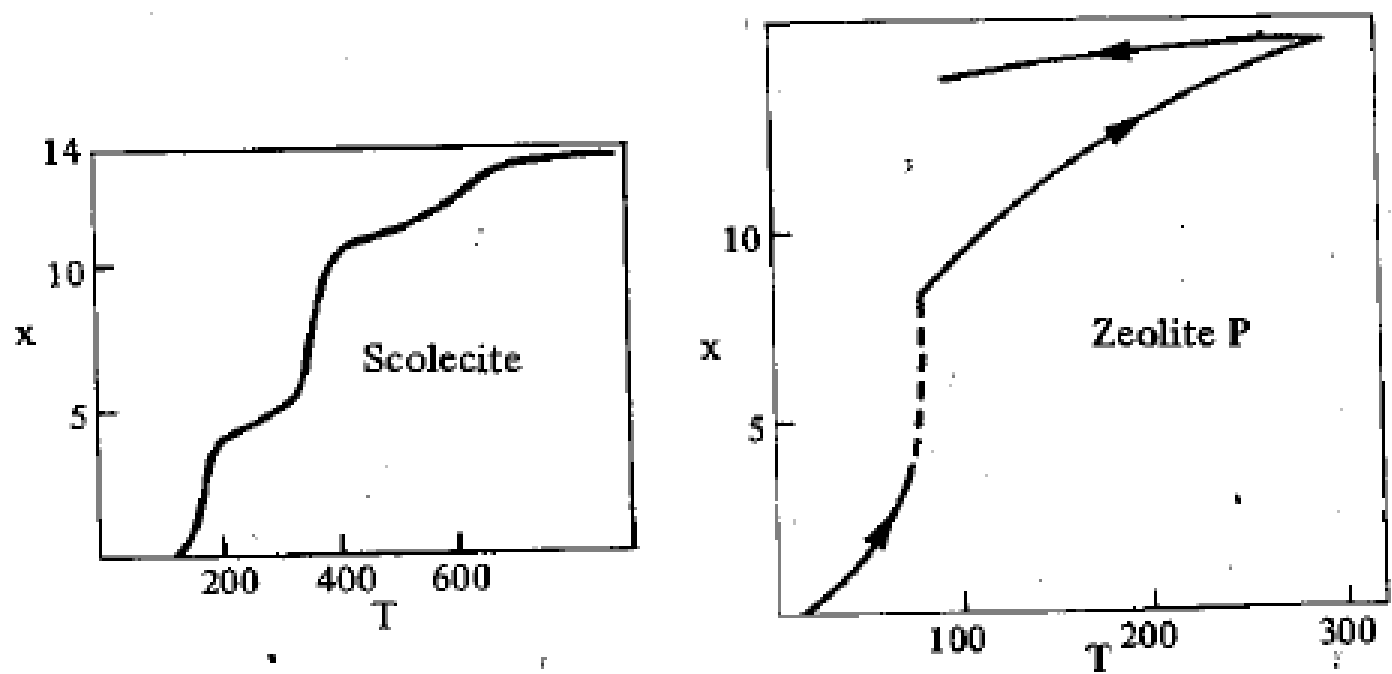


图 6.3 钠沸石和P 型分子筛脱水曲线, x 是失水重量百分数.

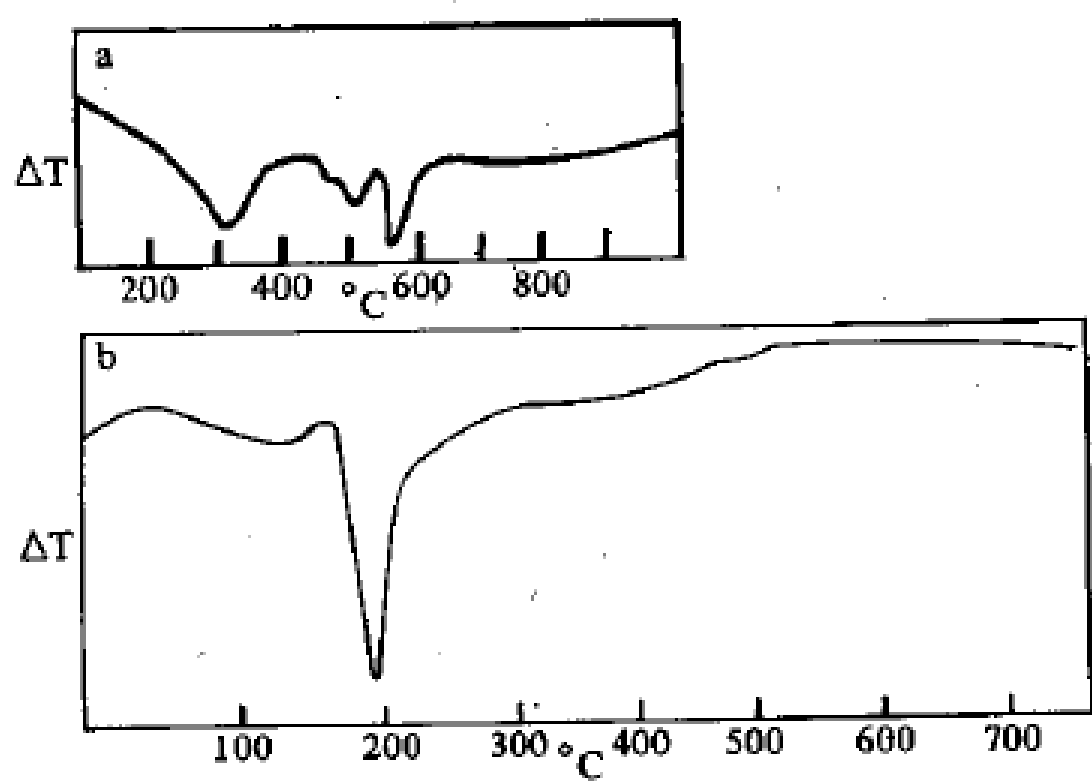


图 6.4 典型的钠沸石和P 型分子筛DTA 曲线.

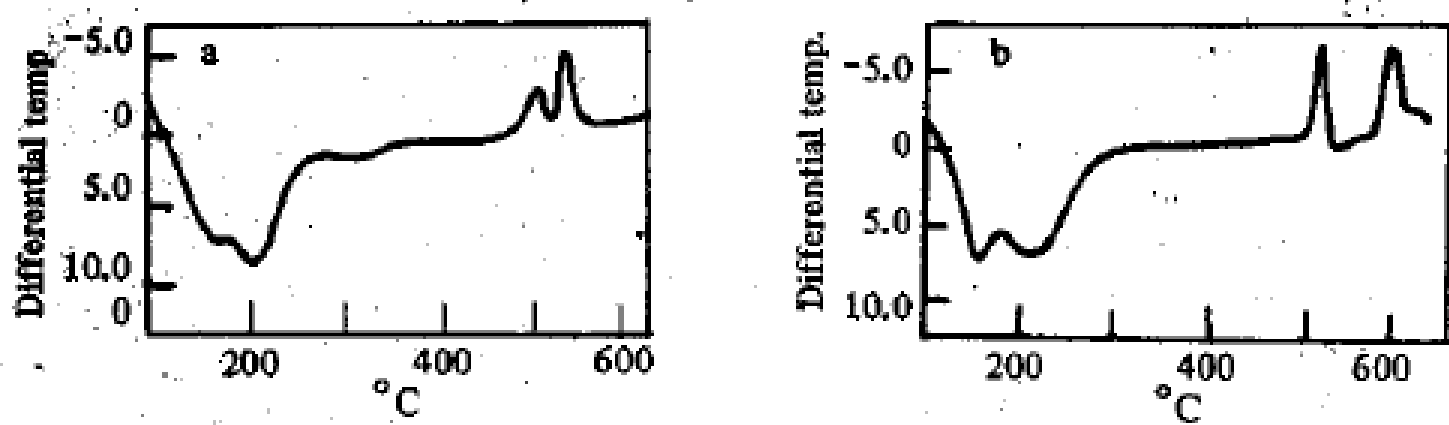


图 6.5 A 型分子筛和钙交换A 型分子筛的DTA 曲线.

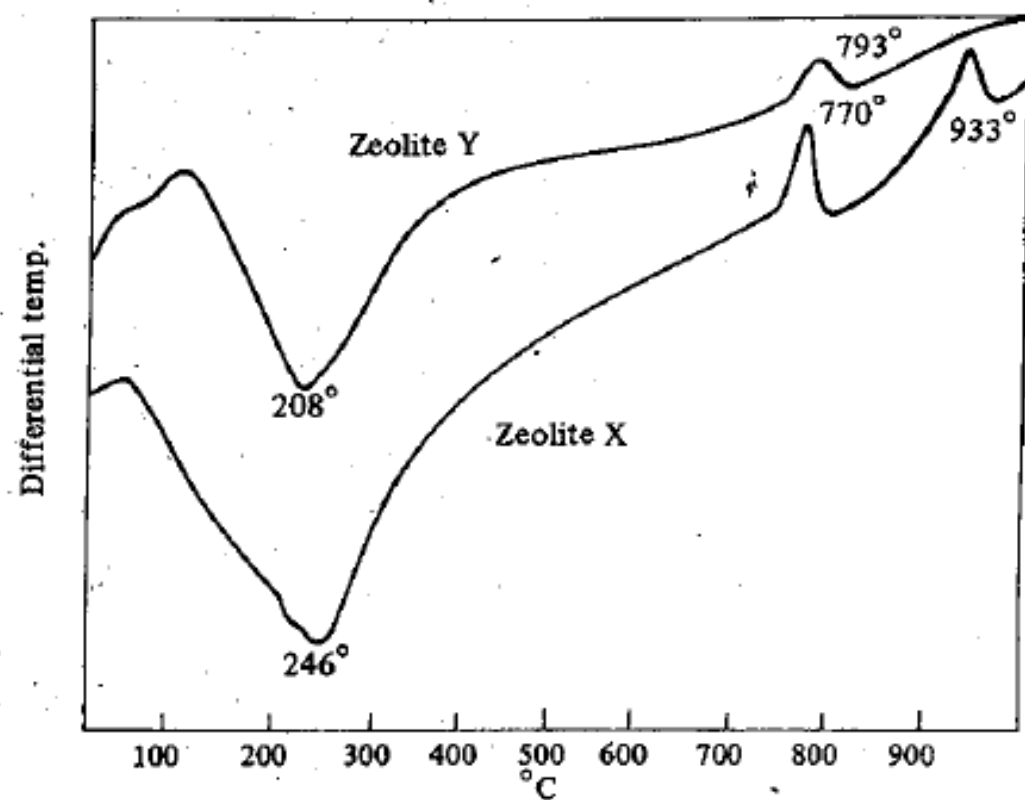


图 6.6 典型的X 型分子筛和Y 型分子筛DTA 曲线，脱水吸热峰X 型比Y 型分子筛高约40°C.

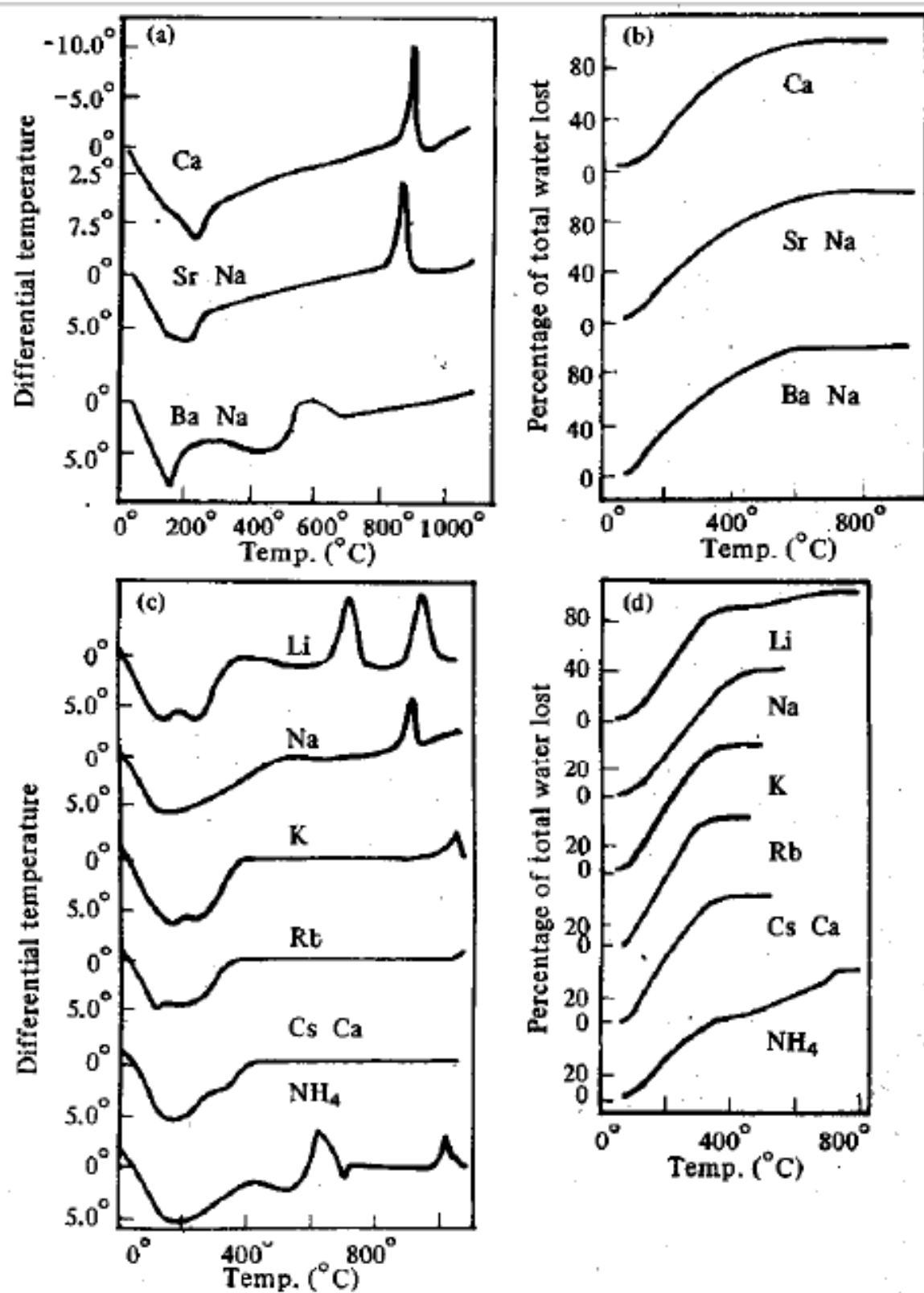


图 6.7 交换菱沸石的DTA 和热重曲线.

对于可逆和连续的脱水过程，没有骨架结构拓扑学上的稳定性变化。孔道内可交换的阳离子与结合的水分子可以转移到孔道内其它的位置或对等位置。

对于像 X 型分子筛那样有若干阳离子位置的分子筛，脱水或部分脱水的效果是可以推断的。水分子呈簇状连接在连续晶相内部中。分子筛这里称为非化学计量比水合，因为水就像主体结构中的客体分子。方沸石（*analcime*）、钠沸石（*natrolite*）类型的分子筛，或层状的例如辉沸石（*stilbite*），水分子紧密结合在可交换阳离子或骨架氧原子上。

水蒸气浓度会严重影响热重分析结果。样品粒径、加热速率和大气环境会影响差热分析曲线。

有些分子筛脱水结构改变不大，温度脱水曲线平滑；有些则发生结构变化，脱水曲线有台阶。前一种脱水和热分析曲线例如 A 型（图 6.5）、X 型和 Y 型（图 6.6）分子筛以及菱沸石（图 6.7）、钙沸石和中沸石（图 6.8）；后一种水分子团聚在结构中且具有不同的挥发性。

不同的热分析曲线被用来描述分子筛。图 6.9 列出结构相似的片沸石和斜发沸石的 DTA 图谱。虽然二者结构相似，但由 DTA 曲线可知斜发沸石脱水稳定性高得多。这点由气体吸附研究证实。

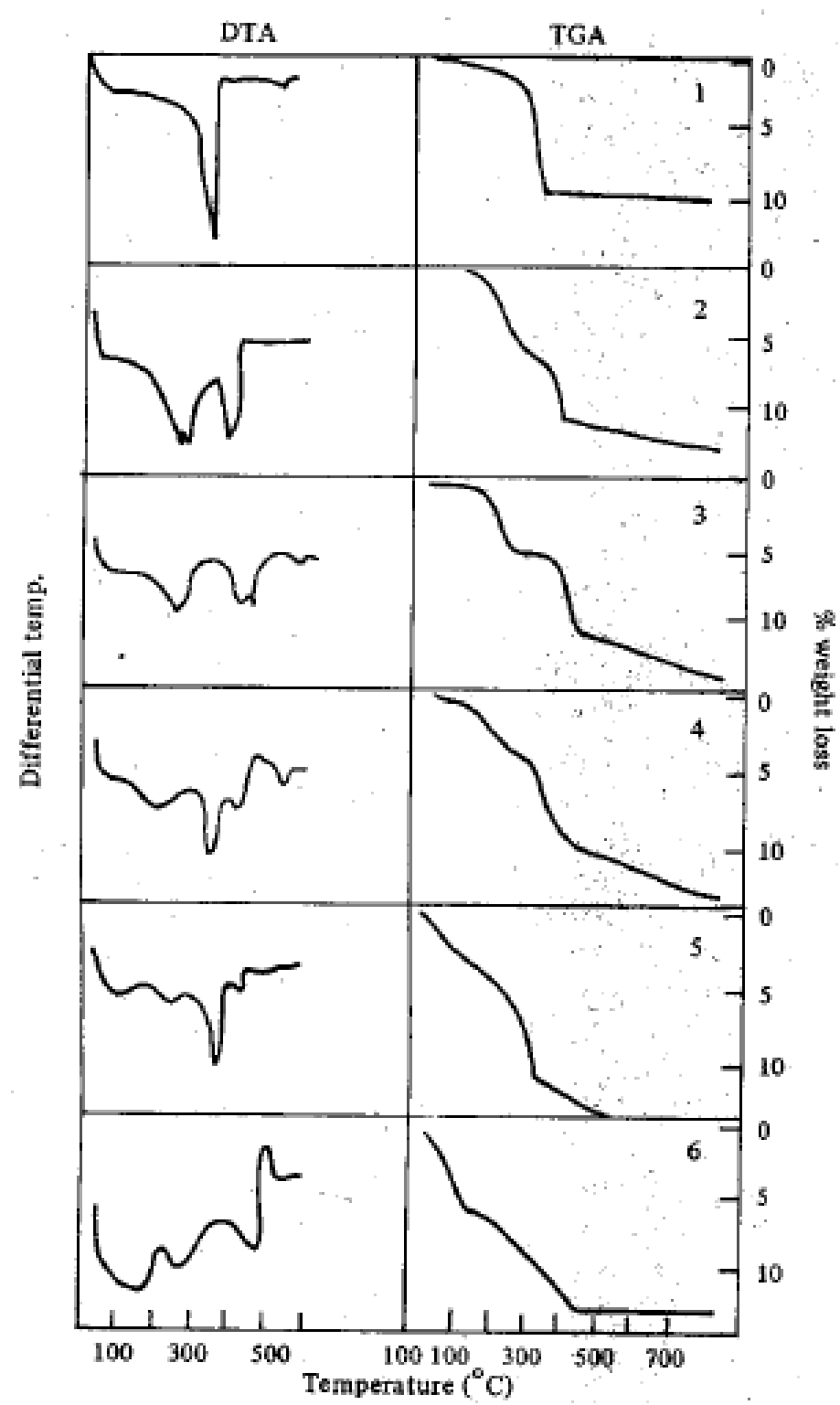


图 6.8 钠沸石类的DTA 和 TGA 曲线：(1) 钠沸石；(2) 中沸石；(3) 钙沸石；(4) 杆沸石 (thomsonite)；(5) 纤沸石 (gonnardite)；(6) 钡沸石。

Table 6.1 Summary of Zephth's Dehydration Behavior

DTA 4 d	水女加伍社
凡凶叩口? 00° 氏啊吐田吐叩亡且仁颂, fom \$“1 吐 ti'ji 的 g N 四中出计 U” 160200 P... 崎	瓜以il 1 忒 日
匠它叩叩曲 血叩力 50. N 四中叩叩 5 印 °	Ref. 妇 匕 廿 nol -! 14n 1,5 14 16
叩 ble io leSO o) 知 咄 咖 咖 iit 七言, 均 U° N 凸 ` ` 四中心 4 的 口	补 四 5% y 1.5% w 1% o 吐 压 吐, ile lc 32 臣 切 如 妇 切 1”: 00 屯 仇吐” “ 飞 \$ 店 10* 4 叩心 3”““
凶肩ble 150, 欢的比 10710(Ji S 坤 K 0 的 沪 . S 团 成 J 心 丁 的 ` Sh 如 m ? 00°  Sh. 如 切 550`i	沁 咖 b. Hll o0”““ 5° 15 1? Sig b 片, 引 T3M50A-9 的 Q 叩 18.” 习 5 扣 九 认 心 mm 叩 aho 四 48.-13- 佃° 18.“ 母仙 忱叩 ““ m 坏“ '5, 伦 严 led 46 电 书 1 肛 ri 啡 OO 心 忙 800 4 心 1 心 2 TNA 阳 1J10“ ed d H 四 芷! JOO 凸

I 北 le ”	卸 皿 m ry Or 乙 oJ he 压的如 t 如心 心 如 r 伉 m 珈“ d			
如 k 亿	叩 gl E	DTA 心, a	加 已 已 亡	R 心 百 灯 .
0 4'				Re l.
F扒, 归收	o m., 乃岱		S 因业的 41r	苗
X	0 n 从 站立弘	酏 g.. 如 “。 正 x ?? 2, 933 心	N° 0 ch 叩 脏 r 叩	St l' b j l i t r 中 心 凸 小
Y	Com., 26%	E 1 ° i 93°	No -th 盲邓 , c 760, ; ; ,	亡 U on
		咕, 的知 酏.,		沁 b U i t y 四 拓 s 吨 b
1 巨 h 旺 lte.	O 加, . 2 邓	E 扯 丸 3o 矿` ; IEx. 9 的 °	沁 呻 泣 纱 1 叩 °	“; ign
				妇 bi 切 v 帝中? W 汕
0 吨 叩 阮	。 功 L. 2 氓 *		S 行匹血 " 怕吨户古 L'.> 酒 °	0 . 如
如 lit 心 L	0 礼 , 16.74		岛 心 叩 Ec 的 。	
O · 叩 F S		立 飞 35 (J, 0		
N 叫 比	St .. 凶 矿. 9 芯	氏 . 235 . " 矿` : 氏 一 l 的 f	N 心 W 3 叩 阮 E 565 西 古	Re j l y d “ ” 也 S l g 1 i j i 心 i
S 文, tcr 缸	S 坪 . 加 " O t f . 1 钰	氏 d. 2 坏, 3 的°, 压. l' 矿`	血 “ 但 沁 US 7.	n o p h B l 血 “ 邓 LO IO 心 49.3 i
沁 沁 e	粒 p ! 00. 巧 矿. 13%	氏 止, 江 315, 心 O. “ 小, 5 20°	炊 tu 吐 IN: d 已 ~ 元 户 沁 at 490.	No 吐 沁 山 如 吐 叩 c
T 切 m m n 扣	如 p, J50. 沁武 , 邓	E 吐 , ' 5, 220 “ °0	岛 叩 n m 北 叩 叩。 “ ” 队	氏 妇 “ ” “ 10 {i
			” “ 9 矿` ,	
Gonn 町 di 比	虫 叩 . J00, 200. 3009. 1° 冕	E 吐 , ' 5, 220 “ °0	如 叩 血 l (! 叩 “ “ ” 10 叩	心 O I 如 d 因 血 的 心 ` 1, 11-,
Ed 归 比 叫 白	s 平 4 的 250. " 的 叩 . 1%	E 吐] 的 动 . " 列 心 - \$ 明 °	s, ru 叩 心 血 p 比 吐` 6 沪`	沁 Y 吐 讨 1 吐 Ian 吐 " 已 丸 52
O 叩 6	OL, 16%	酏 d 巧 璊 气 压 10 °	酏 九 1 咄 K" ' / o 如 姐 虫 5 0o 心	环 D 屯
汕 志 叫 已	“ -5 名	归 d. 19 归 75 叩	No 中 引` e 800 白	
Ep K t 仙 缸	Step., 9- 邱	氏 d. 2 仁 的` ; E: k > 1 的 矿`		
BJ 压 咄 白	0 忒 .			
碰 口 池				

Table 6.1 Summary of Zeolite Dehydration Behavior (continued)				
Zeolite	TGA ^{a, b}	DTA ^c	Structure	Remarks
Group 7				
Heulandite	Step., 100, 250°, 17%	End. 25-300°; 300°	Heulandite "B" at 250°	Structure collapse at 1, 11, 10, > 360°; cation effects 12, 34, stability 35, 54
Clinoptilolite	Cont., 14%	End. 125-300°; Ex. > 1000°	No change 750°	Structure shrinks along 1, 12, b 34, 37, 56, 57
Stilbite	Step., 100, 200°, 17%	End. 191, 262°; Ex. 500°	Change at 120°; collapse at 400°	Rehydrates 32
Stellerite	17%		No change 300°	Rehydrates 32
Brewsterite	12.4%		No change 300°	Rehydrates 32
Group 8				
Li-A	21.2%		Stable 360°	58
F	13.4%		Stable 500°	59
Z	12.5%		Stable > 300°	Forms kaliophillite 600° 60
H	18%		Unstable 100°	Decomposes 61, 62
Li-H	13.4%		Stable 350°	Structure change 430° 58
J	7.7%		Stable 350°	63
E	17.4%		Unstable 150°	Some divalent forms stable at 200° 64
M	9.1%		Stable 350°	65
Q	15.5%		Unstable 200°	66
W	18%		Stable 350°	67

^a Cont. = continuous loss with increasing temperature
^b Weight percent loss based on original weight
^c End. = endothermic reaction
^d Ex. = exothermic reaction

表 6.1 分子筛脱水特性总结.

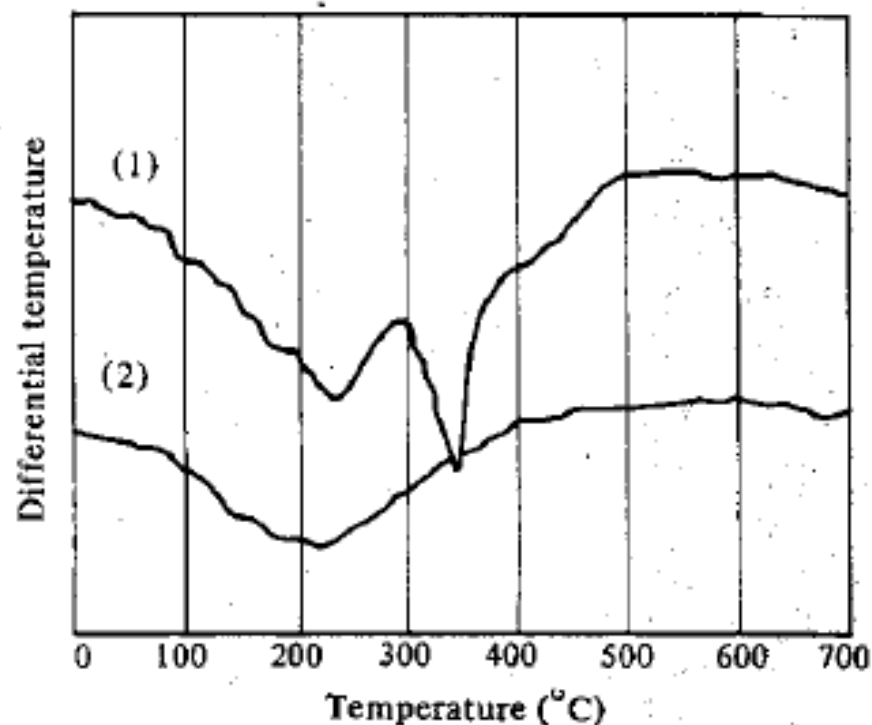


图 6.9 DTA 曲线：(1) 片沸石；(2) 斜发沸石.

第 1 类 (group) 分子筛

方沸石是一种结构稳定的分子筛，可以完全脱水。脱水后会吸收小的极性分子。方沸石包含最多 9.1%的水并且在 700°C 结构也不会改变。

重十字石 (harmotome) 脱水曲线在 170°C~190°C 之间有一段台阶。相对高温的 XRD 研究显示脱水过程伴随着 130°C 时的轻微晶格收缩。150°C 时形成新的结构相，称为偏重十字石 (meta-harmotome)。此相在 500°C 转变为长石 (feldspar) 结构，700°C 转变为钡长石 (feldspar) 结构。

与此类似，钙十字沸石 (phillipsite) 在 200°C 时转变为偏钙十字沸石 (meta-phillipsite)。如果不升温至 250°C 以上则变钙十字沸石会可逆再水化。

此结构在 300℃ 以上时不稳定。

水钙沸石 (gismondine) 脱水曲线在 115℃ 和 140℃ 之间呈现两段台阶。空气中升温至 250℃ 可逆脱水, 但再水化有滞后现象。已确认五种亚稳相。330℃ 时形成钙长石 (calcium feldspar)。80% 的水可以加热可逆脱去。

复杂的结构变化发生在立方和四方 P 型分子筛脱水过程中。P 型分子筛脱水^c曲线在 83℃ 不连续, 这是由于立方晶格部分塌陷为四方晶格所致, 同时晶胞体积缩小了 16%。四方型在 80℃ 有一个大台阶, 112℃ 有一个小台阶, 在 60℃ 和 165℃ 有弯曲, 说明存在着更为复杂的变化。83℃ 的立方-四方可逆转化被认为是阴离子骨架置换重排导致的互变相转换。可逆, 而且体积变化不大, 没有损失水, 两相化学组成相同。

钾交换的四方 P 型分子筛在 365℃ 连续失水并在室温回到初始水合状态。X 射线检测表明在 700℃ 时四方结构与室温结构相似。

P 型分子筛中存在两种脱水反应: (1) 涉及失水时一个或几个方向上的塌陷。这种反应发生在每个晶胞内的水量减少到一个固定数值时, 并且很多这种塌陷反应可逆。(2) 发生在很短温度变化范围内形成收缩结构的连续失水的分子筛脱水或塌陷反应。有些分子筛同时发生这两种反应。

方碱沸石 (paulingite) 在脱水-再水化过程中表现出了独特的性质。虽然在真空中 250℃ 脱水, 再水化过程却经历猛烈的爆裂现象。

完全水化的浊沸石 (laumontite) 暴露在大气中时, 失去大约 1/8 的水分生成被称为黄浊沸石 (leonhardite) 的相。浊沸石失水经历三个阶段: 室温~150℃, 150℃~300℃ 和 300℃~700℃。差热分析曲线相应呈现三个吸热峰。在温度较低的两个阶段结构变化很小, 但在 500℃ 第三个失水阶段通过 XRD 可发现明显的结构改变。

第 2 类分子筛

毛沸石 (erionite) 在 50℃~400℃ 间差热分析曲线呈现连续失水的一段宽广的吸热阶段。直到 400℃ 连续失去 14.8wt% 的水分。高温 XRD 显示结构在 750℃ 至少 24h 都呈现热稳定性。在大约 950℃ 时发生分解生成无定形相。

T 型分子筛失水过程相对毛沸石和钾沸石/硅钾铝石/菱钾铝矿 (offretite) 稳定, 可以经历连续的失水和再吸水过程。在 800℃ 达到热稳定极限。

0 型分子筛是由四甲基铵人造的钾沸石，差热分析曲线有几处转变点。第一处是 160℃的脱水吸热，然后是 410℃和 560℃的有机氮阳离子分解吸热。910℃附近轻微的变化不是结构上的重要变化。1092℃的高温放热是由于结构的重结晶。温度再高就是无定形相。

第 3 类分子筛

典型的稳定三维结构 A 型分子筛差热分析结果显示了连续的水解吸过程。800℃时重结晶为β-方晶石（β-cristobalite）结构。钙离子交换的A 型分子筛非常稳定并可承受高于 800℃的温度。水吸附 A 型分子筛和钙离子交换 A 显示出了一些滞后现象，可能与水分子扩散至 A 型分子筛小型β-笼内有关。

烷基铵分子筛 N-A 在 300℃失水 15wt%。通过差热分析和热重分析发现，在更高温度下由于四甲基铵阳离子分解进一步失水至 28wt%。该分解机理不明，但失水后的分子筛稳定至 700℃。

第 4 类分子筛

由于稀少，八面沸石（faujasite）未被研究。但是，在真空475℃抽气后结构上没有明显改变。

X 型分子筛差热分析曲线显示从略高于室温到大约 350℃宽广范围内连续失水，最大值在 250℃左右。放热峰在 772℃和 933℃，表明重结晶后的分解。760℃加热 36h 后，分子筛变为无定形并且在 800℃重结晶为三斜霞石（carnegeite）相，1000℃重结晶为霞石（nepheline）相。

X 型分子筛的一系列阳离子交换都是通过热重分析、差热分析和水吸附瓶和测量的。对于部分阳离子，检测到了滞后或吸附现象，比如锶离子交换 X 型分子筛。

Si/Al 比为 2.5 的 Y 型分子筛有一个宽广的最大值在 208℃的吸热峰和最大值在 790℃的放热峰。在空气中于 760℃延长加热没有结构改变；在 800℃时结构塌陷为无定形残渣。

菱沸石（chabazite）可逆脱水最早由Damour 于 1840 年发现。600℃以下完全可逆，但大于 800℃时不再吸附水。吸附特性不受相对严格的处理环境影响比如高达 500℃脱水。菱沸石中的水并非明确吸附而是通过与孔道的吸引力作用。部分脱水研究并未指出剩余水被除铵以外的任何吸附物质取代。

矿物菱沸石和各种阳离子交换物的脱水过程和再水合能力已被广泛研究。加热至 700℃脱水。Si/Al 比为 2.5 时，天然离子交换菱沸石对分子筛稳定性和脱水过程有重要影响。一价阳离子尺寸越大，失水温度越高。铷和铯离子交换的菱沸石在大于 1000℃时也保持稳定。这与沸石结构中移走水后阳离子的空穴填充有关。方沸石与此类似。与菱沸石骨架类似的 KG 分子筛的给定阳离子交换型，当 Si/Al 比提高时最终的热稳定性也提高。骨架中四面体铝原子个数增加时（即 Si/Al 比降低），分子筛的结构分解温度和重结晶降低。晶胞中阳离子密度（即个数）与骨架中四面体铝原子数有关，而稳定性与阳离子密度和骨架电荷有关。

菱沸石的各种重结晶产物随阳离子和可能是“被填充”的四种二氧化硅衍生物变化。这包括锂霞石（eucryptite）、霞石、钾霞石（kaliophilite）和 -三斜霞石。Barrer 将这些菱沸石和相关结构分为三类：（1）菱沸石矿物，（2）Si/Al 比大于 1.5 的人造的 G 型钾沸石，（3）Si/Al 比小于 1.5 的人造的 G 型钾沸石。

矿物钠菱沸石（gmelinite）（含水量约 21.5wt%）在 350℃真空下 30h 成功脱水。脱水曲线没有台阶，但钠和钡交换型在 115℃~130℃之间有一个勉强的台阶。当达到 240℃时 98%的水分已被移除时结构仍未改变。无定形相稳定至 700℃。若 350℃高真空抽气，钠菱沸石表现出极佳的对 CH₄ 等气体的吸附效果。

人造的与钠菱沸石结构相关的 S 型分子筛真空于 350℃脱水时稳定，可吸附 O₂ 等气体。

L 型分子筛在相对高的温度下空气中 800℃脱水后结构稳定不变。

第 5 类分子筛

钠沸石、钙沸石（scolecite）和中沸石（mesolite）有相同的骨架拓扑类型，但却展现出不同的脱水特性。热分析显示钠沸石在单一温度范围脱水迅速，只有一个台阶，而钙沸石有两个台阶，中沸石有三个台阶。推断钠沸石中只存在一种水分子，并由 XRD 研究证实，而钙沸石和中沸石中水分子分别存在于两处和三处位置。

钠沸石结构在 785℃变为无定形，钙沸石于 560℃塌陷，中沸石于 490℃塌陷。因为脱水打破了某处的电荷平衡，钠离子倾向于移动至骨架原先通过氢键与水分子接合的氧原子处。这导致分子筛骨架结构收缩。以上所有 5 类分子筛都沿 a 轴和 b 轴收缩，沿 c 轴拉伸。钡沸石（edingtonite）是唯一的加热后不会转变

为无定形相的，它直接转变为另外一种晶相。

第 6 类分子筛

丝光沸石 (mordenite) 可能是第 6 类中最稳定的分子筛。高达 800℃ 连续脱水也不会发生结构改变。这归因于其骨架结构中广泛存在的 5 元环。5 元环和 6 元环的硅酸盐环状结构相对能量最低。

丝光沸石骨架的低电荷密度 (因为高 Si/Al 比) 和孔道中墙壁上为阳离子提供合适位置的“袋”也是其非同寻常的稳定性的原因。虽然对本类其它分子筛的热力学性质所知很少，但可以认为 5 元环骨架具有高的稳定性。与丝光沸石结构相似的，Zeolon 和 Na-D 型分子筛也在脱水时表现出高的稳定性。

粒硅铝锂石 (bikitaite) 包含 9.9wt% 的水。脱水曲线表示首次失水发生在 160℃，最后一次失水发生在 360℃。曲线在 180℃ 和 280℃ 处有明显中断，这里正好是失水 1/4 和 3/4 的位置。这种分布失水表明有三处能量势垒。差热分析曲线指出了 190℃~475℃ 的宽广吸热曲线。再水合可逆但是实现困难。

第 7 类分子筛

片沸石 (heulandite) 和斜发沸石 (clinoptilolite) 被认为结构相关，但它们的脱水性质和稳定性完全不同。两者差热分析曲线明显不同。斜发沸石直至 750℃ 结构开始塌陷也未观察到转移发生。片沸石稳定性差得多，在 230℃ 经历结构变化，得到片沸石“B”。片沸石差热分析曲线在 300℃ 有尖锐的吸热峰表示这一变化。相似地，片沸石热重曲线在 250℃ 附近有逐步的变化但斜发沸石没有中断。斜发沸石晶体结构尚不明确。

红外和 X 射线研究表明，片沸石失水在 110℃~200℃ 减慢。在 200℃ 突然发生失水。晶格收缩在 180℃ 发现，向片沸石-B 转变缓慢且直至约 330℃ 才转变完全。这一转变在最初失水至 5.25% 时被促进。在 500℃ 时片沸石和斜发沸石均保留初期紧缚约 20% 的水分 (1wt% 初期样品重量)。斜发沸石直至 500℃ 未发现结构变化。

这两种分子筛化学组成明显不同，斜发沸石主要是钠-钾分子筛，片沸石是钙分子筛，前者 Si/Al 比要高。斜发沸石若用钙取代碱金属离子则可降低稳定性，在 550℃ 分解且不会转变为 B 型相。用钾交换片沸石中的钙可以稳定结构承受更高的温度。钠交换不会影响片沸石的热力学性质。这两种沸石进行阳离子交换就

将失去热力学特性。

辉沸石在 350℃ 失去大部分水并且结构沿 b 轴也即 4-4-1 单元层垂直方向收缩。更早发现在失水曲线 120℃ 有一个台阶和 200℃ 的不可逆结构塌陷，以及在 400℃ 结构完全倒塌。350℃ 失水后，辉沸石可以完全再水合。部分抽气后可以很容易吸附氩气和氮气等气体。差热分析曲线显示两个尖锐的吸热峰。300℃ 真空失水后辉沸石可再吸水但结构会与开始完全不同。

第 8 类分子筛

第 8 类分子筛结构不明。

B. 阳离子水合和结构羟基官能团

分子筛晶体结构正式的描述不包括硅铝酸盐中发现的结构羟基官能团。分子筛内晶面并不好定义人们也没有统一的认识。在很多情况下，表面存在对于吸附和催化很重要的缺陷位点。表面可以通过羟基官能团来代替通常的金属阳离子。这些结构羟基官能团的存在已经被认识很多年并利用红外、热分析和核磁等手段进行研究。

表面羟基官能团

终端羟基官能团的数量按照晶体尺寸进行估算，从 1μm 颗粒的 $0.15 \times 10^{20}/g$ 到 0.1μm 颗粒的 $1.4 \times 10^{20}/g$ 。

结构羟基官能团

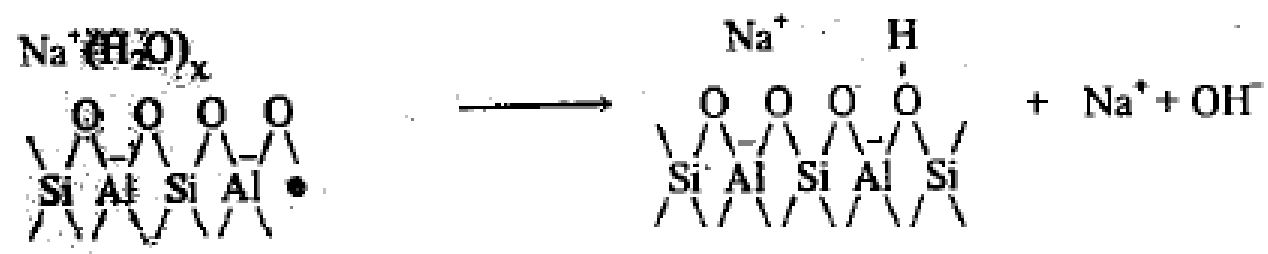
在羟基伸缩区域，三条红外谱带表示了 X 型和 Y 型分子筛的结构羟基官能团。在脱水后全部可以发现 3740cm^{-1} 左右的表面羟基官能团谱带或者可能是无定形二氧化硅杂质。 3650cm^{-1} （高频 HF）和 3540cm^{-1} （低频 LF）的两条谱带是键合在骨架氧原子上的质子。这些可由阳离子水合或去铵过程产生。

一般认为，质子由于静电力的原因倾向与两个铝原子间的氧键合。虽然这种情况并不存在，质子更倾向键合硅和铝之间而不是两个相邻的硅原子之间的骨架氧。

一价阳离子分子筛中的羟基官能团

X 型和 Y 型分子筛的一价阳离子形态不包括高频或低频的结构羟基官能团，而二价和三价离子交换形态包括。但由于水解作用，观察到例如 NaX 这样的一些分子筛中的一价阳离子与基于化学分析的全部交换阳离子不相等。金属阳离子平

衡中的缺陷已被部分研究者确认。这是由于阳离子部分水解并被水合离子取代。这些阳离子缺陷可与羟基官能团一起表现出一些特性。大部分新制备的分子筛在水中 pH 范围是 9~12。

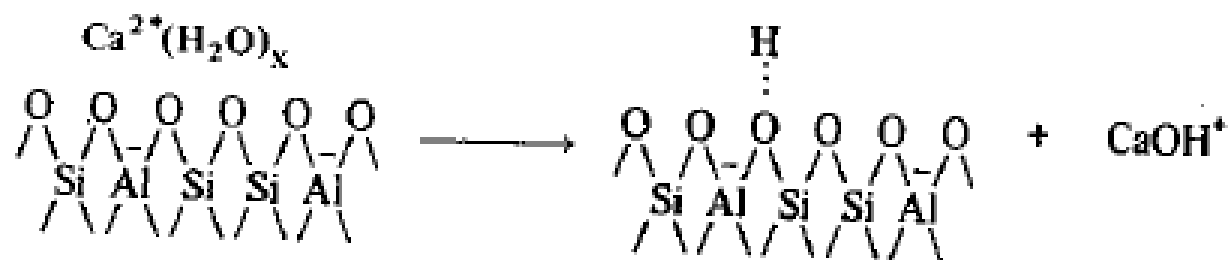


图解1 一价离子水解：受限阳离子水解可能导致阳离子缺陷和羟基取代。

一些富硅分子筛的可交换阳离子可以通过强酸被氢离子或铯离子取代。但用强酸处理分子筛可能导致对硅铝骨架的直接破坏和脱铝化。具有一定的 Si/Al 比的分子筛更容易发生温和的水解反应并降低稳定性而不是发生富硅作用。一般可交换阳离子水解更容易发生在富铝分子筛中。

二价阳离子水解

一般认为多价可交换阳离子分子筛中羟基官能团的形成是由于阳离子的水解和由阳离子引起的水分子静电场解离。移除水后多价阳离子在骨架中不能满足电荷分布，阳离子结合的静电场导致结合的水分子解离。



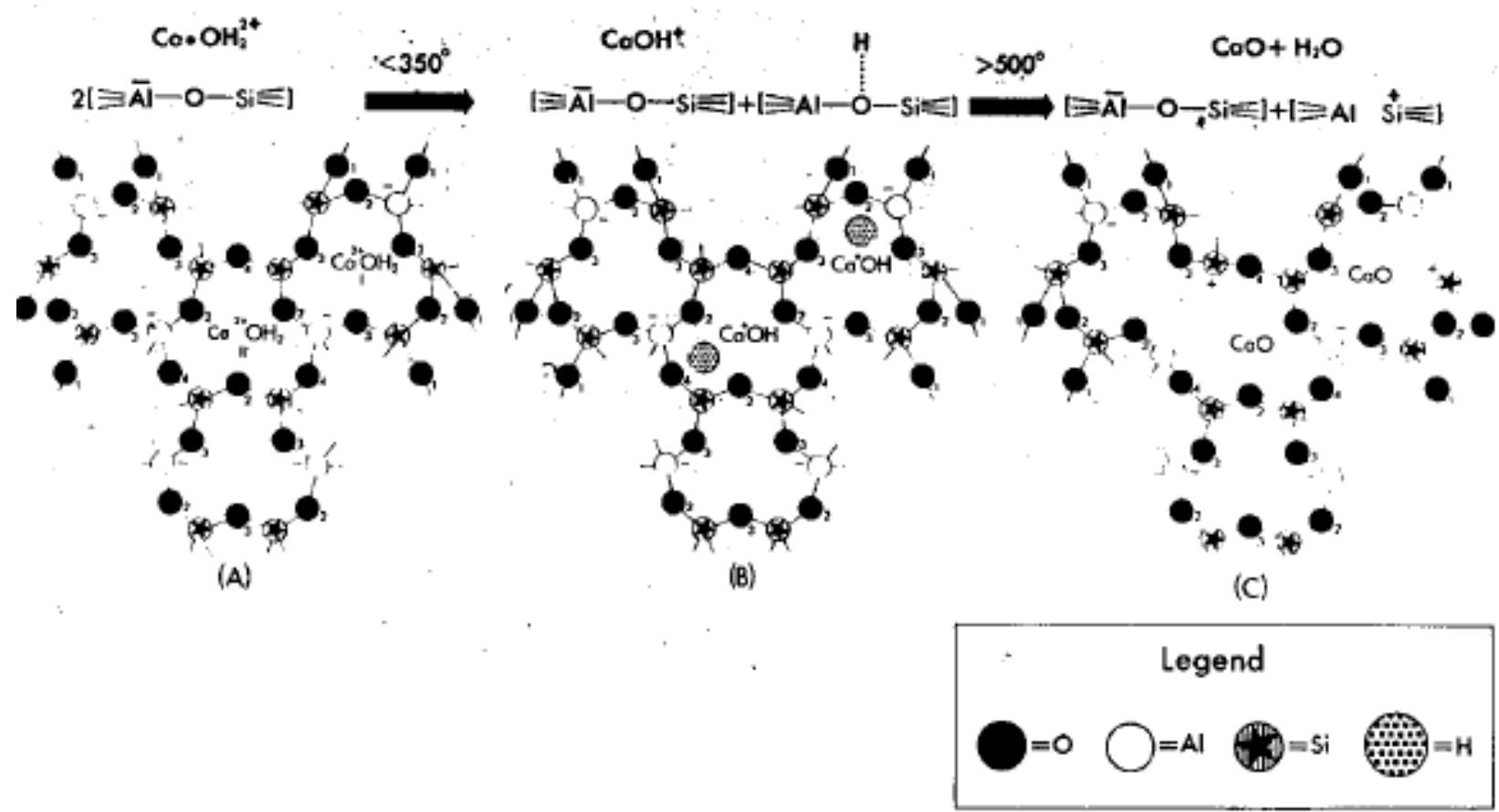
图解2 二价离子水解：脱水导致H₂O分子由连接的阳离子静电场解离。

羟基官能团数目与阳离子极化力有关。多价阳离子型发现了两种类型的羟基官能团，在羟基伸缩谱带的 3640cm⁻¹ 和 3530cm⁻¹ 有红外吸收频率。这些是 Si-OH 基团的吸收；此外还有 3600cm⁻¹ 的阳离子-OH 相互作用。高频和低频红外也在铵交换型去铵后被发现。由于在烃类催化和吸附方面的重要性，人们对羟基官能团的性质和在催化过程中的作用进行了大量研究。红外研究揭示了羟基官能团和吸附分子的相互作用。

Y 型分子筛的二价阳离子交换红外谱图在 3747cm⁻¹ 都有谱带。除了钡以外的二价阳离子 X 型分子筛的羟基官能团都与一价不同。而钡的很像一价阳离子并且没有强的高频谱带。

二价阳离子型脱羟基

在脱水过程，羟基官能团在二价离子交换的Y 型分子筛中产生。在较高温度下（约 500℃），会发生脱羟基并形成额外的水。这一脱羟基反应可涉及一个骨架羟基和一个水合离子（hydroxycation）上的质子。这导致了一处三配位硅和



铝之间的氧缺陷。

图 6.10 钙交换 Y 型分子筛内结构 OH 官能团形成的二维图解：A 图中展现 I 位和 II 位阳离子位点平面的结构-笼，I' 位和 II' 位在图中无法与 I 和 II 位区别；A 中的水合钙离子在 B 中水解为 CaOH⁺ 离子并形成 O（2）和 O（3）位的 OH 官能团；C 中在高于 500℃ 时，脱羟基导致形成填隙 CaO 和缺陷位点。

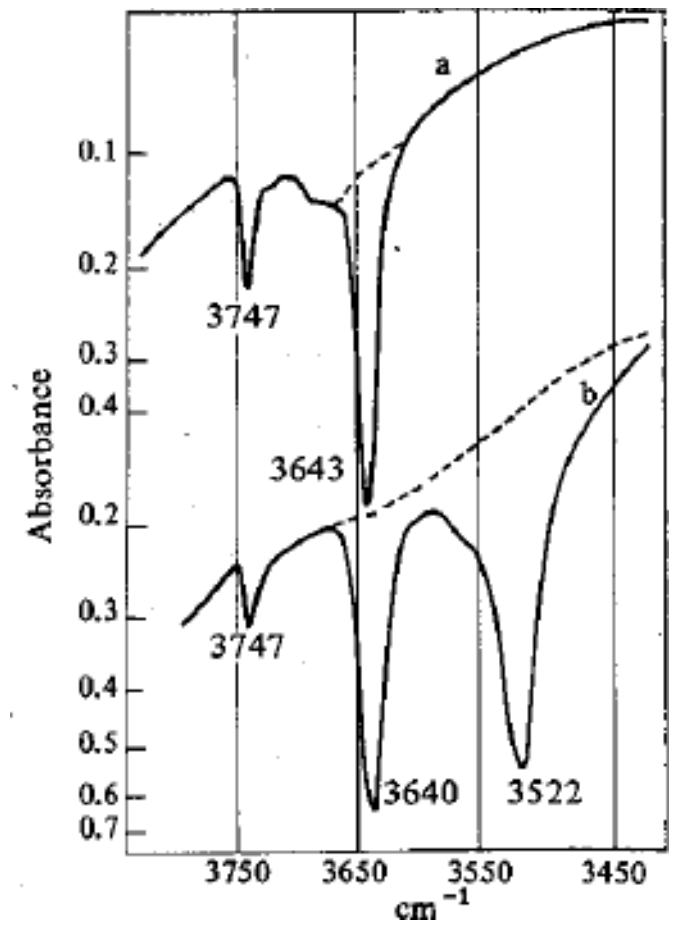
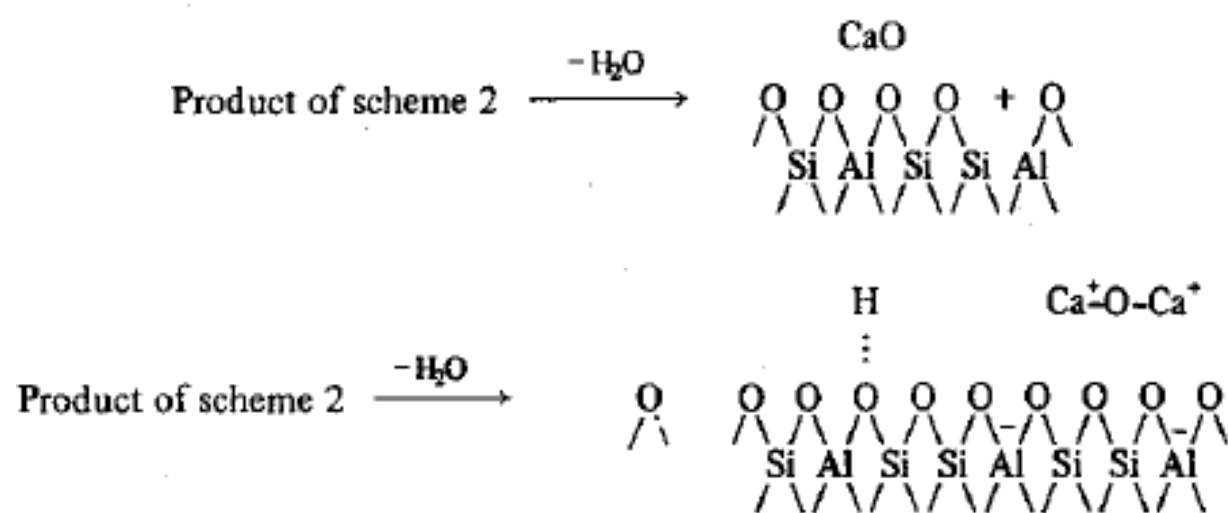


图 6.11 OH 区红外光谱：（a）钙交换 Y 型；（b）铈交换 Y 型 500℃ 活化；700℃ 活化。



图解3 和图解4 阳离子羟基分子筛脱羟基可由以下引发：(1) 移除骨架氧形成缺陷 Lewis 酸位点（图解3）；(2) 羟基合阳离子脱羟基形成桥接阳离子物种（图解4）。

MeOH+阳离子脱羟基的温度比 Si-OH 低，且没有 3600cm⁻¹ 处的谱带。

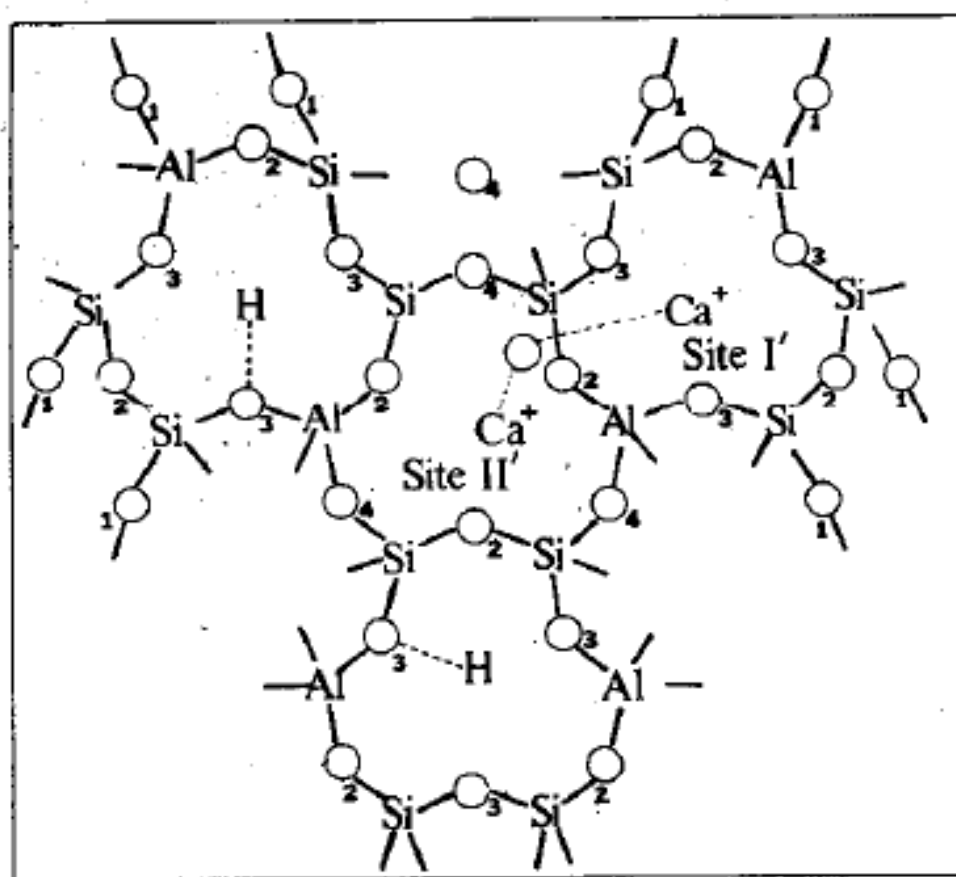
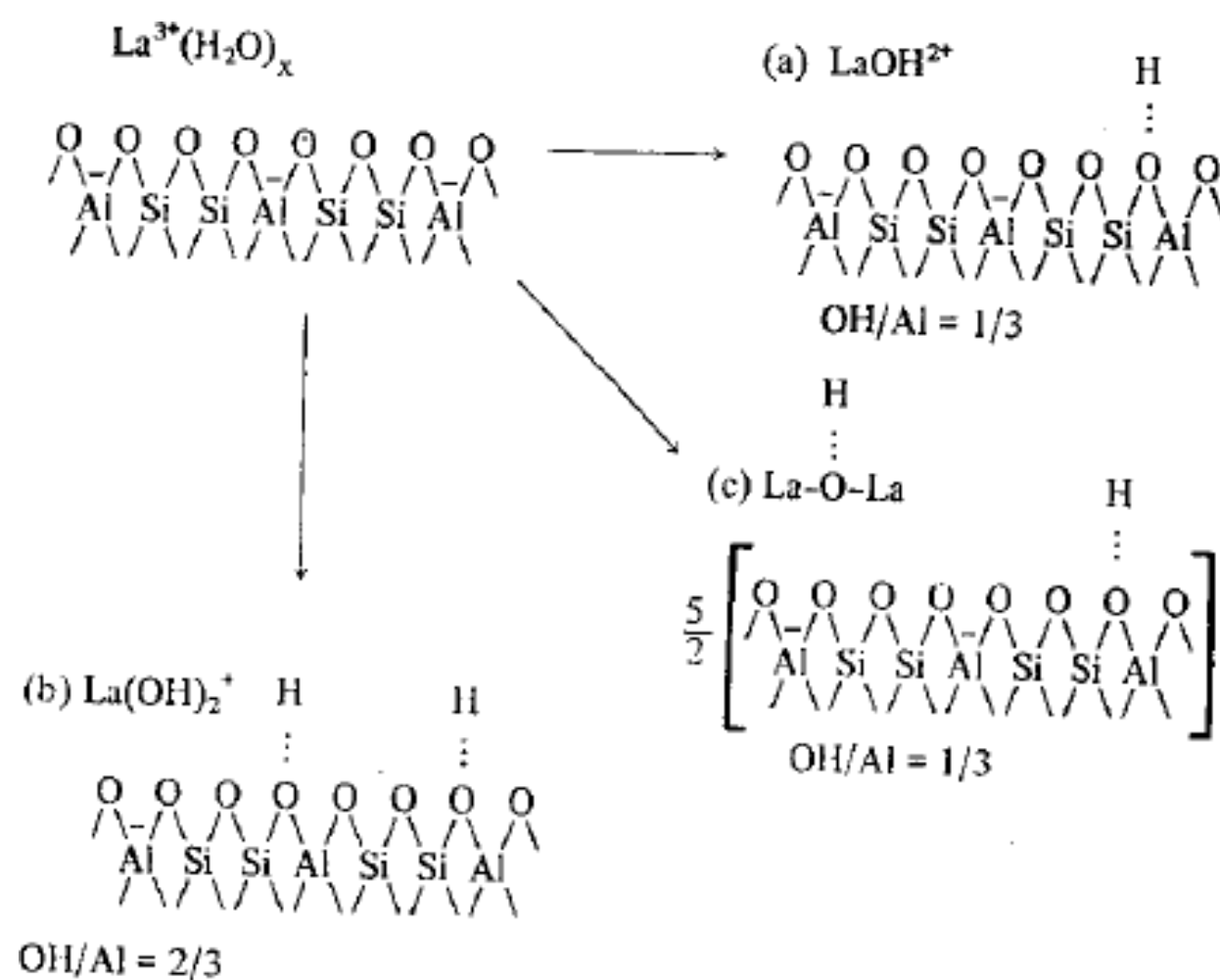


图 6.12 CaOH+分子筛脱羟基形成桥接阳离子物种且没有图解4 的骨架缺陷

三价阳离子水解

三价离子的性质相似。稀土离子也经历水解反应并像二价阳离子型那样产生两个羟基谱带。稀土离子交换的 Y 型分子筛的羟基官能团特征红外吸收谱带在 3640cm⁻¹ 和 3520cm⁻¹。独特的谱带是 3740cm⁻¹。由于三价阳离子联系的羟基官能团更多，3640cm⁻¹ 的高频谱带比二价阳离子的要强。这些羟基官能团与多价阳离子 Y 型分子筛的催化活性有关，并与含氨的分子筛中观察到的羟基官能团类似。

脱水过程的羟基官能团形态与稀土离子水解有关。其机理导致稀土型分子筛中每六个最初的阳离子交换位点形成四个羟基官能团。六个羟基官能团由铵交换型的去氨作用形成。



图解5 三价离子水解：脱水形成羟基合离子.

在最近的研究中，稀土交换的Y型分子筛的化学计量由理论分析获得。热重数据显示分子筛中的一个羟基水联系各自的稀土阳离子。高频谱带可由氢离子在与稀土离子的交换时得到。氢交换是由于稀土盐溶液低的pH值导致。同时得到稀土氧化物沉淀杂质。在最初的钠离子交换率达到75%后，更有选择性的稀土阳离子可以替换剩下的钠离子和氢离子。因此阳离子缺陷可在最低值，红外高频谱带消失。

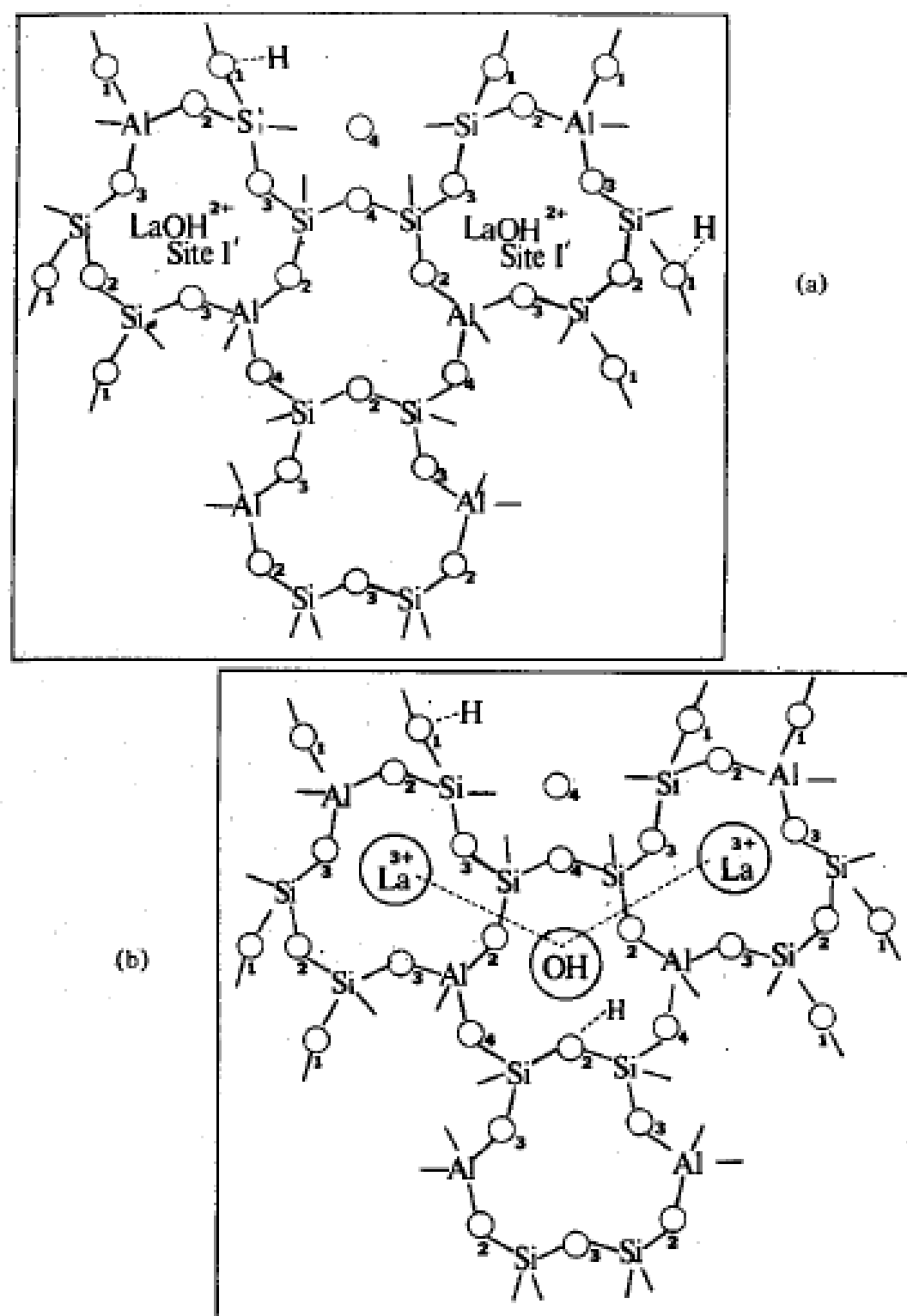
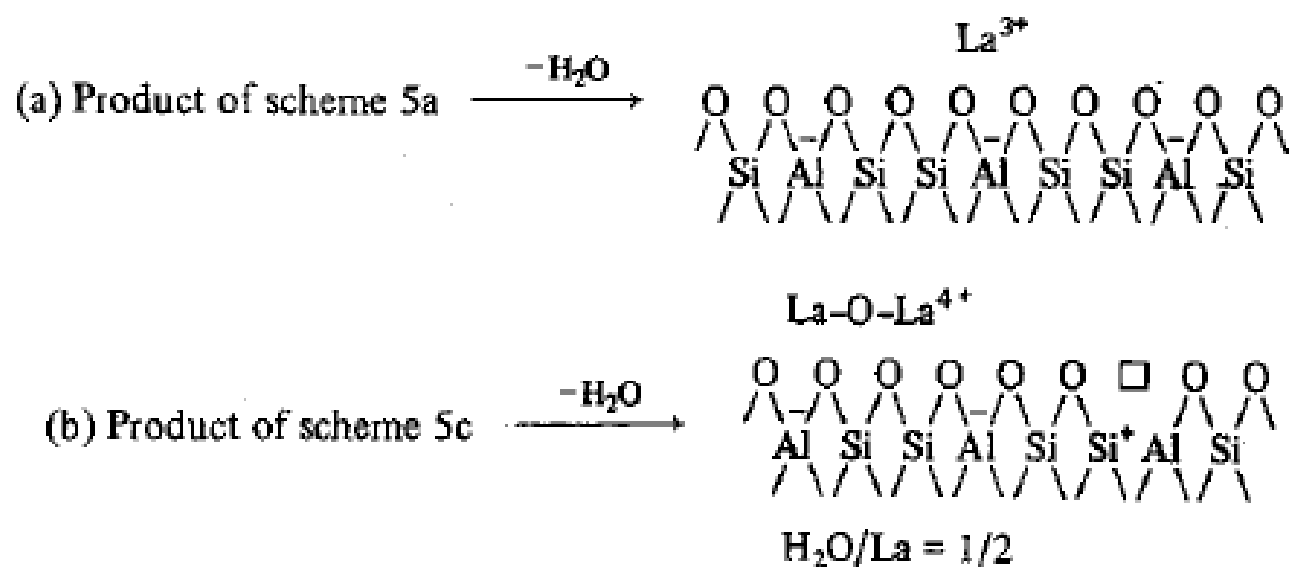


图6.13 (a) 在镧交换 Y 型分子筛内通过阳离子在图解 5A 机理脱水过程中水解形成骨架羟基官能团, $\text{OH}/\text{Al}=1/3$, 结构表明镧原子在每个 - 笼内的 I' 位有两个; (b) 通过图解 5C 机理形成羟基桥接配合物.

人们对三价脱水过程中羟基官能团的形成进行了一些研究并假设了几种机理。

三价阳离子型脱羟基

所有稀土交换 Y 型分子筛羟基红外谱带都在 680°C 煅烧时消失。在高温脱羟基过程, 每个最初的稀土阳离子处都在达到 700°C 时产生一个水分子。假设的脱羟基机理需要水和稀土阳离子比在 0.5 或 2。不必得到空骨架氧位点结构。虽然对去阳离子的分子筛的结构研究显示了部分骨架氧的缺失, 对煅烧的镧 Y 型分子筛 (725°C) 的高温 X 射线结构分析显示没有骨架氧缺陷。



图解6 三价Y型分子筛脱羟基可由两种途径进行.5b脱羟基除了OH/La=2外与5a相同.5c脱羟基得到桥接阳离子，并形成一个氧空穴、???和三接铝Lewis酸位点.

结构研究

低温脱水（400℃以下）导致水合三价镧阳离子部分水解形成二价羟基配合物。结构研究指出这些阳离子定域于每个晶胞的16个或每个β-（方钠石）笼的2个I'位。同时，质子联系骨架氧形成羟基官能团。红外光谱的羟基区域显示高频在3640cm⁻¹。3524cm⁻¹的谱带和3524cm⁻¹/3640cm⁻¹的比随镧交换增加。

低温350℃脱水后，除16个镧离子定域在I位置外，12个钠离子和29个水分子在I'位和II'位发现。结果LaOH₂⁺的中和镧连接的OH定域在I'位，也能占领β-笼的II'位。

升温至700℃的脱羟基过程，失水导致稀土阳离子La₃⁺在I、II和I'位的形成。正如最初所说的脱羟基将从骨架上移除一个质子和一个氧。也可能从稀土阳离子移除羟基并从骨架氧上移除一个质子从而保留理想的分子筛结构。这也解释了每个稀土阳离子损失一个水分子。

一种反对这种分布的考虑是根据高电荷阳离子在β-笼中位置的分布。但只在I位发现了5.2个La₃⁺阳离子，在II位发现了5.5个La₃⁺，在I'位发现了8.9个。在Ce₃⁺X（高温煅烧）中发现了23个Ce₃⁺离子在I'位，即每个β-笼内有3个。要求一个氧或羟基桥接3个Ce₃⁺离子。所以在典型的稀土交换Y型中，16个一价离子可占据I位和I'位而不需要桥接的阴离子。在冷却至室温后部分再分布可能使La₃⁺离子占据大部分最初的I'位。

这一假设不会导致骨架氧的缺失，逻辑上可以解释稀土型分子筛热稳定性的提高。氧缺陷Lewis位的存在已在稀土Y型分子筛的脱羟基过程中被报道。

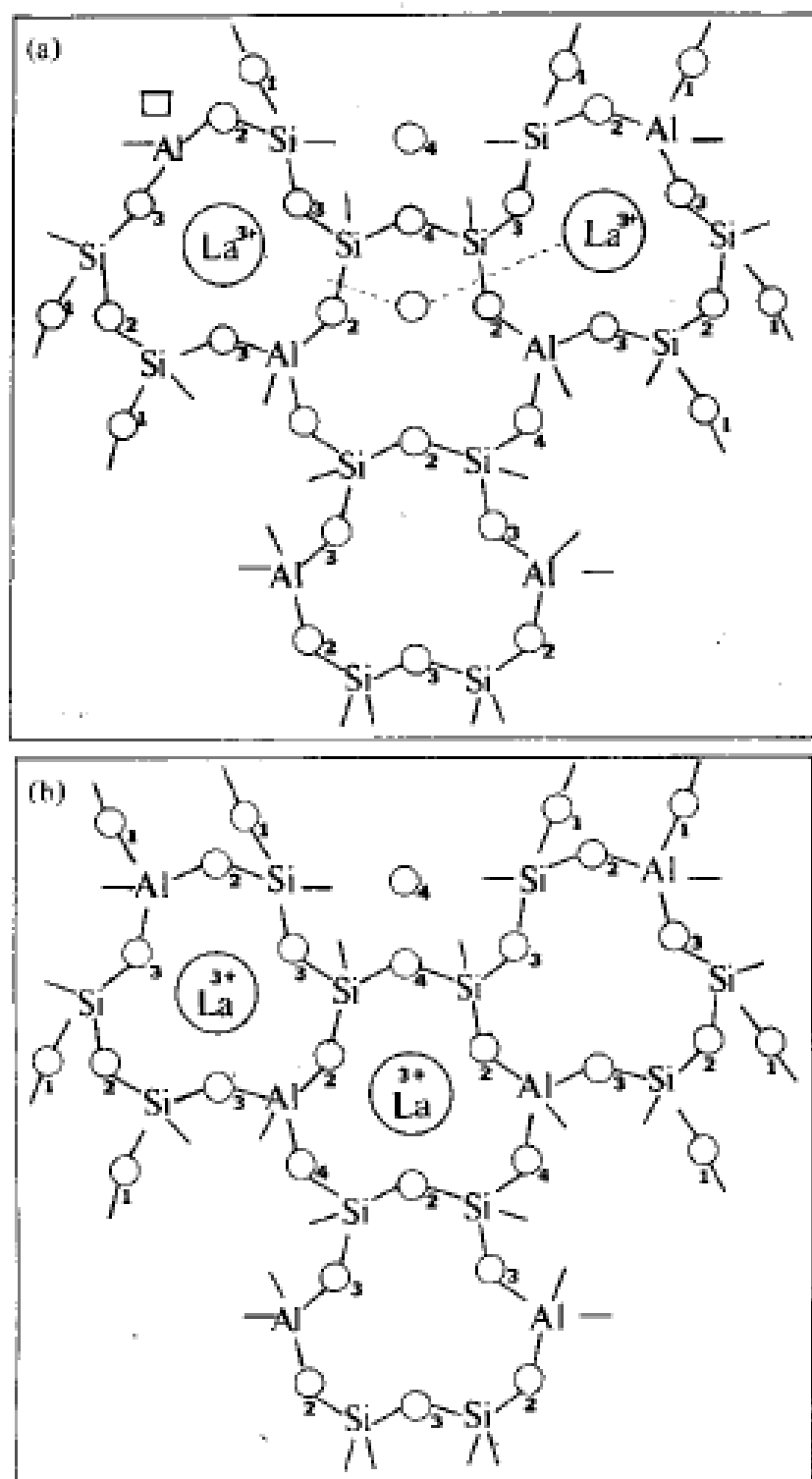


图 6.14 (a) 图 6.13b 结构脱羟基形成 β -笼内的氧桥镧物种和骨架结构中的氧缺陷，脱羟基 $\text{H}_2\text{O}/\text{La}=1/2$; (b) 图 6.13a 结构通过图解 6A 机理脱羟基形成 I 位和 II 位镧离子，每个 β -₂笼内一个镧离子且没有骨架氧缺陷， $\text{OH}/\text{La}=1$.

碱和羟基的相互作用——分子筛脱羟基

吡啶的相互作用被用于测量羟基官能团（Bronsted 位）和三连接铝（Lewis 位）的浓度。吡啶离子的形成已被红外 1545cm^{-1} 的吸收谱带证实。如果吡啶和三连接铝位或阳离子配位，将在 $1440\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 区域观察到谱带。 1545cm^{-1} 的谱带表明羟基。

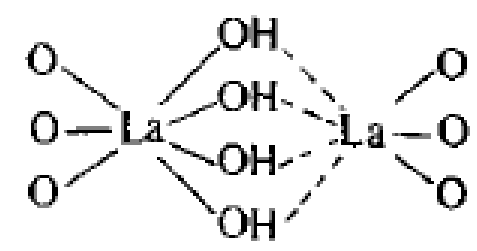
高于 650°C 煅烧的二价阳离子 Y 型分子筛在 1451cm^{-1} 产生 Lewis 型吡啶吸收谱带。稀土交换 Y 型分子筛在 680°C 煅烧后由于氧缺陷 Lewis 位的存在可发现一条吡啶吸收谱带，这也是由（稀土）阳离子和吡啶相互作用产生的。在 480°C 以下，吡啶产生 Bronsted 型 1545cm^{-1} 谱带，和配位吡啶的 1451cm^{-1} 谱带。

在近期关于稀土交换 Y 型分子筛的红外光谱研究中，观察到了由于吡啶吸附

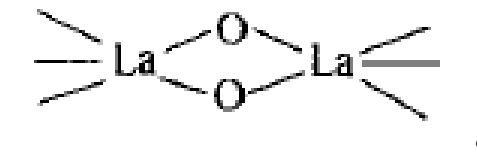
引起的低频 3540cm^{-1} 处的位移。这发生在 11 种不同稀土的 Y 型分子筛中，产生向高频方向 $20\sim 30\text{cm}^{-1}$ 的位移。这与预期的氢键位移相反。这是由吡啶离子和易接近的羟基官能团（质子化的骨架氧在红外谱带高频 3640cm^{-1} 处有响应）相互作用导致的，并且诱导效应加强了不易接近的低频羟基官能团的键。

其它光谱研究

利用漫反射光谱对稀土阳离子交换 X 型和 Y 型分子筛进行了研究。用稀土钕 Nd^{3+} 和铕 Eu^{3+} 交换分子筛：1) 空气中 250°C 和 594°C 加热，X 型分子筛 675°C 、Y 型分子筛 750°C 1atm 的水蒸气处理；或 2) 真空 10^{-6}torr 4h 700°C (X 型分子筛) 和 800°C (Y 型分子筛) 活化。反射谱显示是典型的稀土阳离子和 7 或 9 配位氧。活化处理导致稀土阳离子从超大笼向分子筛骨架的 笼内位置迁移。阳离子的移动程度加大了活化处理的难度。这一结果与先前猜想的单桥 La-O-La 四配位阳离子 $[\text{La-O-La}]_{5+}$ 结构不符。作为代替，猜想了四桥接羟基官能团配合物结构：

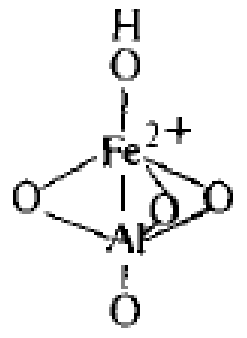


。在脱羟基过程中这一配合物与水作用 ($4\text{H}_2\text{O}/2\text{La}^{3+}$)。如果羟基缺失只是在桥接羟基上，比例应该是 $\text{H}_2\text{O}/\text{La}^{3+}$ 从而得到双氧桥键：



吡啶与 Lewis 位（氧缺陷铝离子）相互作用的 1452cm^{-1} 谱带在所有各种稀土交换 Y 型分子筛中都有发现；它不像其它红外谱带那样随稀土阳离子种类变化。当稀土阳离子半径从钇 Y^{3+} 向镱 Yb^{3+} 增大时，低频 3540cm^{-1} 谱带频率也增大。

Y 型分子筛中的 Fe^{2+} 离子环境通过穆斯堡尔谱进行解释。光谱随着真空中脱水程度加剧而改变。建立了两种不同的 Fe^{2+} 环境。I 位是在六方晶胞的中间；其它阳离子占据三重轴上单六元环平面的 II 位。在四面体配位中含三个环氧原子和一个羟基官能团。



脱水型 Fe-O-Fe 链在 β -笼内。这一桥接基团可在脱羟基过程从两个相邻的 Fe(OH)₂⁺基团失水形成或Fe(OH)₂⁺基团与相连接的氧脱羟基并使Fe₂⁺离子从I 位转移至 I' 位的 β -笼内或从 I 位转移两个 Fe₂⁺至 I' 位并从剩余的水分子形成一个氧桥键。不同种气体吸附支持了这些推断。氧或氮的吸附在光谱上没有造成变化也即未与 Fe₂⁺产生相互作用。乙醇和吡啶移除了 II 位 Fe₂⁺的光谱特征但在 I 位没有检测到与 Fe₂⁺的相互作用。

其它检测结果

三连接铝（Lewis 位）的主要证据是基于吡啶在红外光谱上的吸附效应。这一效应也可以用吡啶和多价阳离子配位来解释。

Ce₃⁺交换 Y 型分子筛的红外光谱和热重的结果显示 $\frac{H_2O}{RE_{3+}}=1$ 。羟基官能团被从 Ce₃⁺分子筛通过 700℃真空加热移除。分子筛的晶体结构没有按照预想的那样由于涉及骨架氧而受到脱羟基的影响。OH 谱带在 3640cm⁻¹和 3524cm⁻¹，通过上述处理被移除但可通过加热到 200℃后室温吸附少量水再生。

二价 Y 型分子筛（Ca₂⁺和 Mg₂⁺）脱羟基时额外的水增加了羟基官能团的浓度。Ca₂Y 在 400℃煅烧并用水处理可增加酸性并在 3585cm⁻¹ 得到一条新的 CaOH⁺基团红外谱带。这说明用水处理增加了骨架羟基的形成。

一种检测稀土交换Y 型分子筛中的酸性羟基官能团的化学途径是基于和氢化锂铝 LiAlH₄的反应，和 Karl Fischer 滴定。认为在对分子筛进行 300℃加热后超大笼中只含有羟基官能团，每个稀土离子一个羟基。没有使用这一方法测量 β -笼内的羟基官能团。

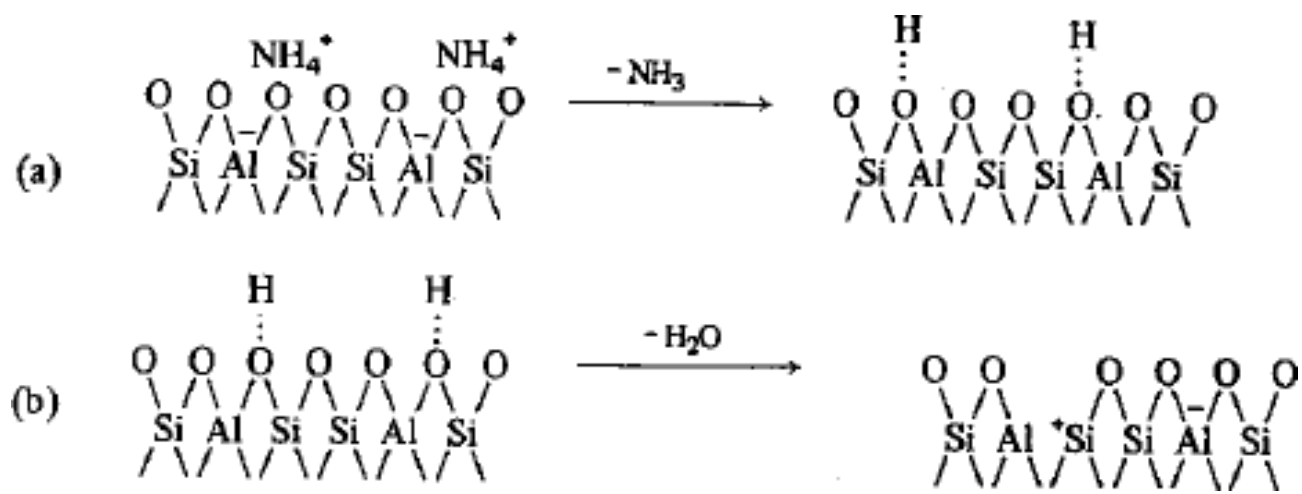
NH₄分子筛去铵后分子筛中的羟基官能团

通常在分子筛中形成结构羟基官能团的方法是通过铵离子交换分子筛热分解或去铵。通过控制铵交换的程度可以调控“氢”分子筛中结构羟基的浓度。铵交换分子筛热分解放出氨并把一个氢留在骨架上形成羟基官能团。可以认为是质子重排形成羟基官能团。

分子筛可以最多每个铝原子一个铵离子。净电荷呈中性，羟基官能团质子作为电荷平衡物种。

早期工作中，铵交换分子筛分解产物被认为是“去阳离子”分子筛。去水化并把 NH₄⁺以 NH₃形式移除后，进一步的热处理导致氢和骨架氧以水的形式流失。

这一过程现在被称为去羟基化。产物不包含除了最初未被交换的钠离子以外的阳离子。但这一观念最近被修正了。现在知道铵分子筛在500℃热处理会留下氢和去羟基化不定的混合产物。



图解7

去阳离子化

对铵交换分子筛 400℃进行加热会导致失去 NH_3 。氢原子或质子位于 II 位附近的 O (2) 或 I' 位附近的 O (3)，或者可能是 I 位。其它质子可以定域于 II 位。这与报道的晶体结构分析的氢原子定域在桥接氧原子 O (1) 和 O (3) 不符。

进一步对分子筛进行 500~600℃热处理导致一个水分子从邻近的两个羟基官能团缺失或一个水分子从每两个四面体铝原子缺失。这引起 I 位 (O (3)) 附近的氧的缺失，产生晶格空穴。进一步假设相邻的 Al 和 Si 原子将倾向于形成平面型 sp^2 结构，保留 3 个氧原子。部分脱羟基后，剩余的 II 位附近 O (2) 上的羟基官能团酸性将由于和邻近缺陷位点之间的诱导相互作用而增强。

虽然 Y 型分子筛去阳离子结构分析指出从 O (3) 和 O (4) 位置脱除氧，但 O (4) 原子最不可能被涉及。

羟基官能团定域

Y 型分子筛通过去铵化产生的羟基官能团生成两条红外吸收谱带， 3640cm^{-1} 的高频谱带和 3540cm^{-1} 的低频谱带。这些归因于骨架两个不同氧原子上氢原子的定域。高频谱带定域在超大笼，易受吸附分子影响；低频谱带不易受影响，可能隐藏于结构的 笼内。一项 X 射线晶体结构检测结果间接指出羟基官能团涉及 O (1) 和 O (3) 骨架氧。另一项 Y 型分子筛去铵化结构分析指明高频谱带是 O (2) H 基团。

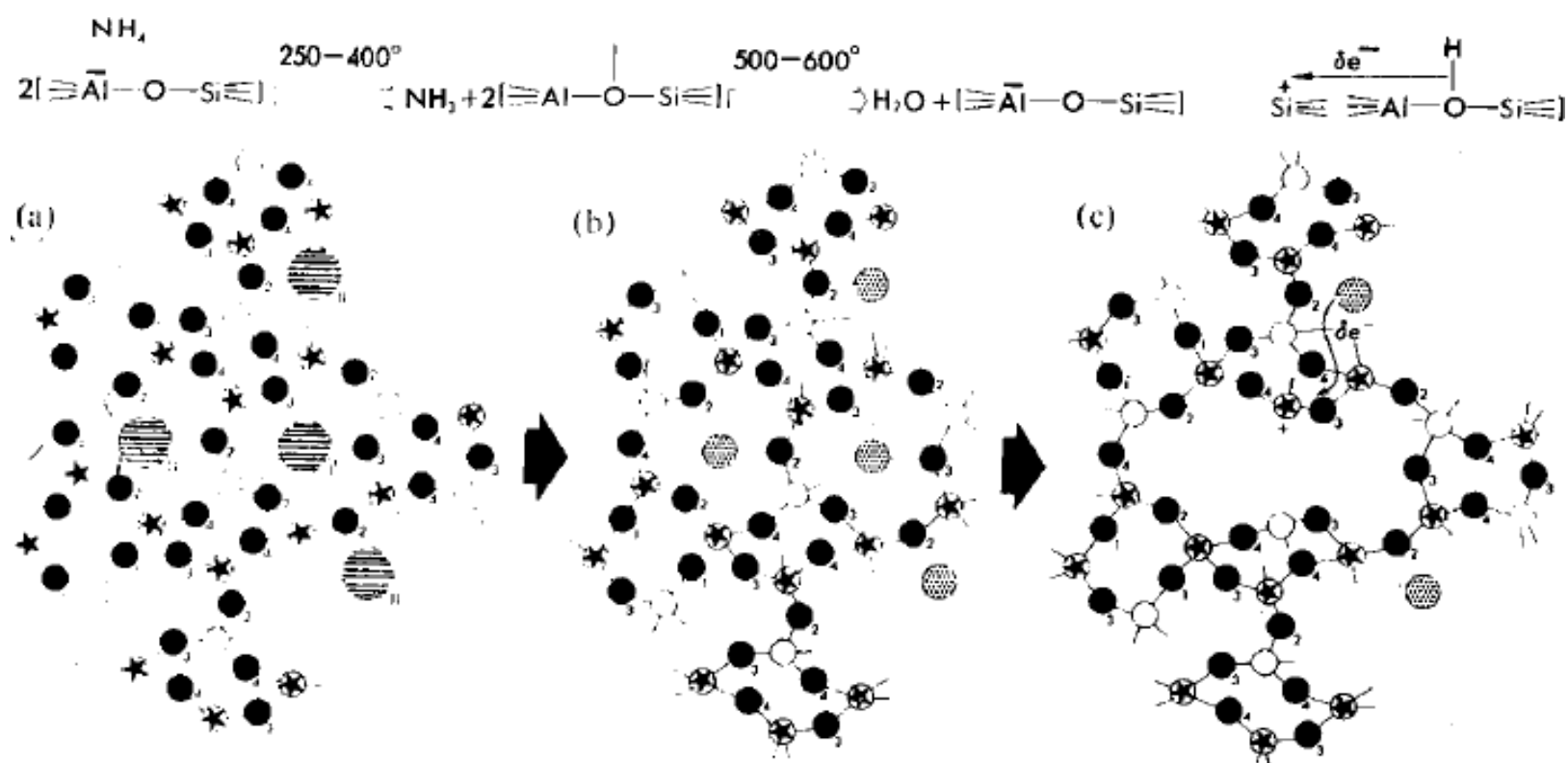


图6.15 图解表现了Y型分子筛通常的去阳离子化过程：(a) Y型分子筛内β-笼垂直(100)面视角，展现的笼显示出右侧的一个6元环D6R基元和左侧大笼边上的一个单6元环。分子筛Si/Al是2，每个晶胞64个Al原子四面体或每个β-笼8个Al原子。铵离子完全占据I'位和II位。铵交换Y型去铵化于400℃在II位附近的O(2)上和I'位附近的O(3)或I位留下氢原子。其它II位的质子如图；(c)约500℃或600℃脱羟基从两个邻近的OH官能团移除II位附近的O(2)失一个水产生一个晶格空穴；邻近的铝和硅原子呈现平面构型并留下3个氧原子。在O(2)上保留的OH官能团由于邻近缺陷位点的诱导相互作用呈酸性。其

它图解可能涉及O(1)原子。●=O ○=Al ●=Si ⊙=H ⊖=NH₄⁺

氢八面沸石（煅烧的铵八面沸石）的氢基位置定域被报道。氢的位置由四个独立的Si(Al)O间距进行解释。可推论氢原子与四种氧原子中的两种O(1)和O(3)键合。一个氢定域在I位的六方棱柱，第二个氢在O(1)桥接氧，靠近超大笼。这个模型与猜想的Si、Al顺序组合相符。另一项结晶学研究基于氢交换的钠Y型分子筛X射线粉末数据与这些结果不符。

Y型分子筛的晶体结构在氢取代钠（从NH₄⁺交换和400℃真空分解）在三个级别上被通过X射线粉末数据进行检测。三个铵交换级别是52%、75%和96%。残留的钠离子定域在I、I'和II位上。氢原子的位置解释是基于四面体原子氧间距。T-O(2)和T-O(3)间距去铵化的八面沸石比去铵化的Y型分子筛要大。

Y型分子筛的数据与早期从八面沸石基于四面体原子氧间距和定域在O(1)和O(3)的氢离子间距得到的结论不符。这里3640cm⁻¹的高频红外谱带是O(2)H而不是O(1)H的。现在像Y型分子筛这种氢分子筛中氢原子的特别定域已没

有疑问。

Distance (Å)	G + I (93) ^a	O + D (92) ^b
T-O (1)	1.622	1.653
T-O (2)	1.645	1.634
T-O (3)	1.643	1.663
T-O (4)	1.618	1.623

^aBased on Na_{2.2}H_{53.8}[Y, Si/Al = 2.42].

^bFrom single crystal analysis of a deammoniated, ammonium exchanged faujasite crystal.

表 6.2 H 分子筛T-O 间距总结

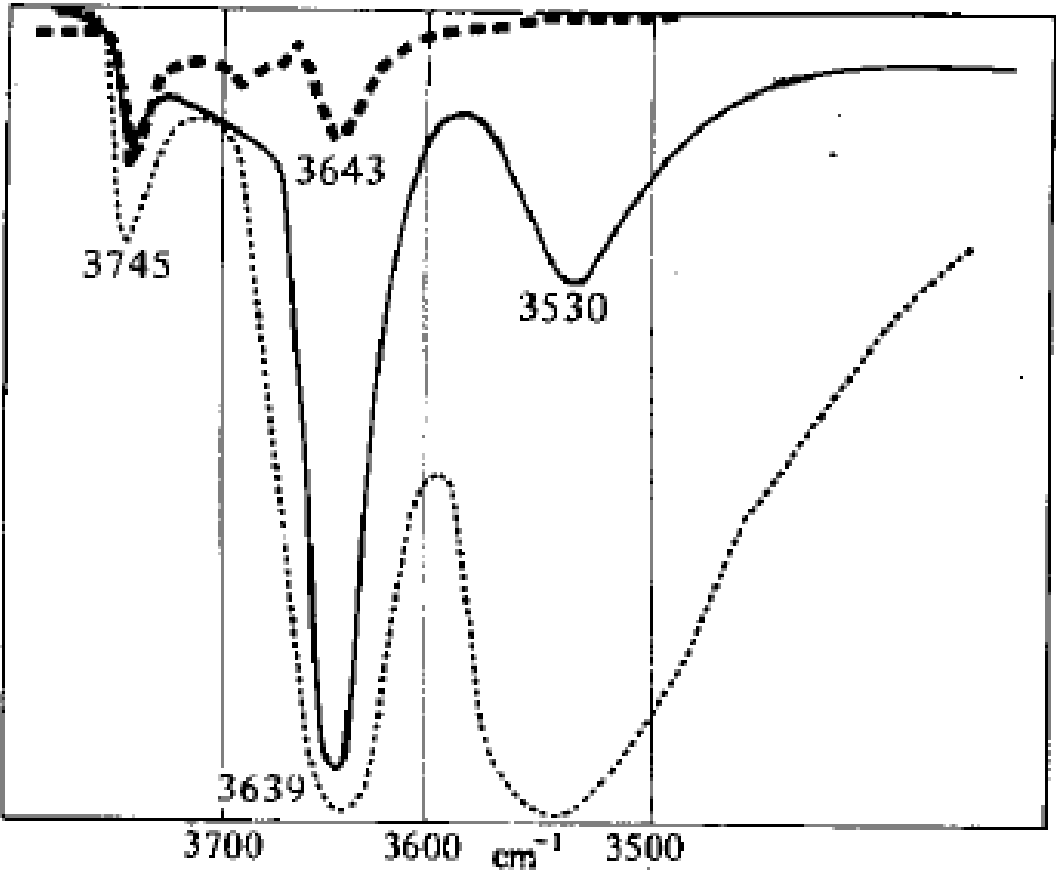


图 6.16 氢 Y 型分子筛的红外光谱。---7%初始NH₄⁺交换；——33%初始NH₄⁺交换；.....86%初始NH₄⁺交换。

羟基伸缩红外光谱区被分为六个部分。高分辨谱通过NH₄⁺X 和 NH₄⁺Y 获得。除了优先的 O (1) 和 O (3)，所有笼氧 O (2)、O (3) 和 O (4) 也被认为是可能的位置。

氢型 Y 型分子筛宽线质子磁共振谱通过由一个孤立 Al-H 对和 2.38Å 的核间距组成的模型来解释。这些结果表明氢原子通过键长为 1.00 到 1.03Å 的 O-H 定域在 O (1) 和 O (3) 原子上，如图：