

SAPO-34 分子筛晶化过程的 MAS NMR 研究*

刘宪春 韩秀文 谭涓 刘秀梅 刘中民 包信和**

(催化基础国家重点实验室 中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

摘 要 用 MAS NMR 方法研究了 SAPO-34 分子筛的晶化过程. 发现硅进入骨架有两种方式,在晶核形成过程中,硅直接参与反应,与磷和铝同时进入骨架;在晶化过程的后期,部分硅原子取代了骨架中的磷原子或磷铝原子对进入骨架,从而形成了 SAPO-34 分子筛的多种硅铝结构.

关键词 MAS NMR, 分子筛, SAPO-34

1 前言

SAPO-34 分子筛是一种性能优良的催化剂. 它的结构为菱沸石型,其孔道大小为 $0.43\text{nm} \times 0.43\text{nm}$,属小孔沸石. SAPO-34 在甲醇转化制低碳烯烃的反应中具有很高的活性和选择性^[1],对 SAPO-34 分子筛的结构与分子筛晶化过程的反应活性和选择性的关联进行系统的研究有很重要的意义,而分子筛的结构与分子筛晶化过程的关系十分密切,为了深入地了解 SAPO-34 分子筛的微观结构,本文以 NMR 手段动态跟踪 SAPO-34 分子筛晶化过程中骨架结构的形成和变化,通过观察²⁹Si、²⁷Al、³¹P 和¹³C 等核的 MAS 及 CP/MAS NMR 谱,分析各个核周围化学环境的变化,各个核的相对含量随着晶化时间的变化,对 SAPO-34 分子筛的形成机理进行了探讨. 发现了硅进入骨架有两种方式,在晶核形成过程中,硅直接参与反应,与磷和铝同时进入骨架;此后硅通过取代骨架磷原子和铝原子的方式进入骨架.

2 实验方法

SAPO-34 分子筛的合成. 采用水热法合成 SAPO-34. 将硅溶胶、正磷酸、假勃姆石(铝源)和模板剂按一定比例混合,经老化后开始晶化. 模板剂为四乙基胺(TEA),晶化温度为

* 收稿日期 1998-05-05

**国家自然科学基金资助项目

**通讯联系人

200 . 在晶化过程的不同时刻分别采样,经分离、水洗,在 120 °C 烘干即得到原粉样品.在 550 °C 下空气中焙烧原粉样品得到脱除有机模板剂的样品.利用自行设计的原位样品处理和密封装样装置,进行抽空加热、脱水后得到脱水样品,在密封条件下装样以备 NMR 检测. 固态 NMR 研究是在 Bruker DRX-400 NMR 谱仪上完成. 用 BBO MAS 探头和 4mm ZrO₂ 样品管. 用 MAS 和 CP/MAS 方法测定了²⁹Si、²⁷Al、³¹P 和¹³C NMR 谱.²⁹Si NMR 选用 DDS 为化学位移外标参考;²⁷Al NMR 用 Al(Cl)₃ 水溶液中的 Al(H₂O)₆³⁺ 信号为化学位移外标参考;³¹P NMR 的化学位移外标是 85 % H₃PO₄; ¹³C 的化学位移外标为金钢烷.²⁷Al 脉冲宽度为 0.8 μs. 样品旋转速度:²⁷Al MAS NMR 为 8k,其余核均为 4k. 各个实验均采用高功率¹H 去偶.

3 结果与讨论

SAPO-34 分子筛晶化过程可以分为几个阶段来描述. 晶化刚开始一段时期是诱导期,这一阶段只有极少量的晶核存在. 从文献可知,SAPO-34 分子筛骨架四配位铝的化学位移是 38ppm,骨架四配位磷的化学位移是 ~ - 27. 5ppm^[2-4]. 晶化开始 0h 和 0. 5h 的²⁷Al、³¹P、和²⁹Si MAS NMR 谱相同,原粉的³¹P 和²⁹Si NMR 谱分别示于图 1 (b) 和 (c),从中可以看到,在 - 27. 4ppm 处出现 SAPO - 34 分子筛³¹P 的特征峰;经过 550 °C 焙烧和真空脱水处理的样品的²⁷Al NMR 谱示于图 1 (a),在 38ppm 处的共振小峰均说明此时有少量的 SAPO - 34 的晶核存在. 在该诱导期内,³¹P 谱在 ~ - 10ppm 处出现一个宽峰;²⁹Si 谱在 ~ - 82ppm 也出现一个宽峰;²⁷Al 谱在 ~ 0ppm 处有强的共振峰,这些实验结果说明初始的反应物是一种胶体物质,硅、磷、铝与氧等的结合物以无定形的状态存在,即凝胶状态存在.

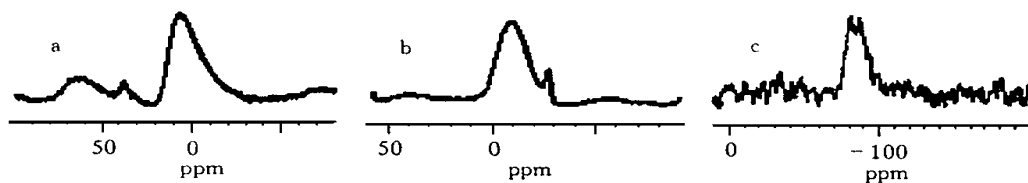


图 1 晶化初始时刻的 MAS NMR 谱

Fig. 1 MAS NMR spectra at the beginning of crystallization

a. ²⁷Al, b. ³¹P, c. ²⁹Si

经过诱导期后,晶化过程进入了分子筛的成核和晶粒长大阶段. 原粉样品的²⁷Al、²⁹Si 和³¹P MAS NMR 谱分别示于图 2、图 3 和图 4. 图 2a、图 3a 和图 4a 分别是晶化进行到 1h 的²⁷Al、²⁹Si 和³¹P MAS NMR 谱.²⁷Al 在 38ppm,²⁹Si 在 - 90. 5ppm,³¹P 在 - 27. 4ppm 均出现了表征 SAPO - 34 分子筛结构的特征峰. 与此同时用¹H ¹³C CP/MAS 也检测到了模板剂的存在,说明此时模板剂已进入到了分子筛的孔道,而此前并没有检测到模板剂. 由此推断,硅、磷和铝结合同时进入到了分子筛的孔道,而此前并没有检测到模板剂. 由此推断,硅、磷和铝结合同时进入了分子筛骨架. 从晶化过程的²⁷Al MAS 谱(图 2)中可以观察到三种状态的铝,38ppm 峰对应于 SAPO - 34 分子筛骨架四配位铝的共振信号,~ 12ppm

的共振峰是骨架四配位铝与模板剂等分子相互作用的结果^[21], ~ 8ppm 的峰代表了无定形铝物种. 晶化时间从 1h ~ 4h, 分子筛骨架四配位铝的峰强度(38ppm) 随着晶化的进行不断地增大, 无定形铝物种的²⁷Al 峰(8ppm) 逐渐减少, 胶团中的铝、磷和硅氧四面体在模板剂的作用下结构重排, 无定形物种逐渐减少, SAPO - 34 分子筛晶核逐渐增多和晶粒逐渐长大. 从²⁹Si 和³¹P MAS NMR 谱(图 3 和图 4) 均可看到这一晶化过程的变化, 表征分子筛骨架的²⁹Si 和³¹P 特征峰随晶化过程的进行不断增大. 将图 2、图 3 和图 4 中不同晶化时间的²⁹Si、³¹P 谱峰以及²⁷Al MAS NMR 谱中 38ppm 处谱峰分别采用 WINFIT 程序进行拟合积分, 得到了分子筛骨架磷、骨架硅以及四配位骨架铝的相对浓度随晶化时间的变化曲线示于图 5, 三条曲线显示了类似的变化规律. 由此可知, 用²⁷Al、²⁹Si 和³¹P MAS NMR 方法可以得到精确的分子筛 NMR 晶化曲线, 从而可以监测整个晶化过程, 判断晶化进行的程度.

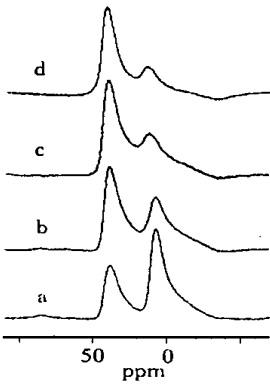


图 2 原粉样品的²⁷Al MAS NMR 谱
Fig. 2 ²⁷Al MAS NMR spectra of the assynthesized samples
a) 1h, b) 1.5h, c) 2.5h, d) 4h.

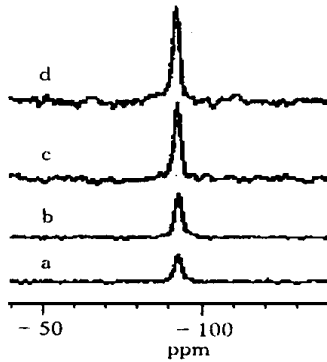


图 3 原粉样品的²⁹Si MAS NMR 谱
Fig. 3 ²⁹Si MAS NMR spectra of the assynthesized samples
a) 1h, b) 2.5h, c) 4h, d) 10h.

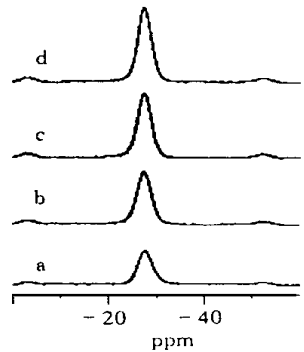


图 4 原粉样品的³¹P MAS NMR 谱
Fig. 4 ³¹P MAS NMR spectra of the assynthesized samples
a) 1h, b) 2.5h, c) 4h, d) 10h.

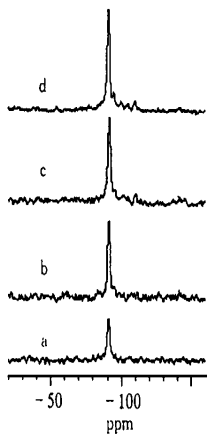


图 5 原粉样品的²⁹Si CP/MAS NMR 谱
Fig. 5 ²⁹Si CP/MAS NMR spectra of the assynthesized samples
a) 1.5h, b) 4h, c) 10h, d) 20h.

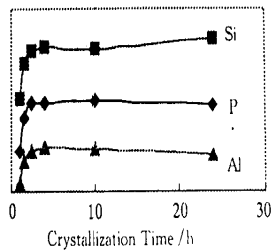


图 6 原粉样品中四配位骨架铝、磷和硅浓度随晶化时间变化曲线
Fig. 6 The contents of framework ²⁷Al in tetrahedral coordination, ³¹P, ²⁹Si via the crystallization time

当晶化达 4h 后,晶化过程中 ^{29}Si 、 ^{31}P 和 ^{27}Al 的浓度变化不大.这一阶段是分子筛结构趋于稳定的阶段.通过观测 ^1H - ^{29}Si CP/MAS 谱(图 6)发现,在 - 94.5ppm 有一小峰,它对应于 Si(3Al)结构.在反应进行到 10h 以后,可以清楚地观察到在 - 94.4、- 99.6、- 104.3和 - 109.8ppm 出现多种硅结构的谱峰,它们分别对应于 Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al)和 Si(0Al)结构.这表明在分子筛的骨架上,部分铝磷原子对被硅原子取代,从而形成上述不同硅铝配位结构.

通过对 SAPO-34 分子筛晶化过程的研究,可以得到以下结论,在诱导期内有少量的晶核存在;硅、磷和铝同时进入分子筛骨架形成 SAPO-34 分子筛;在晶化过程的后期,部分硅原子取代了骨架中的磷原子或磷铝原子对进入骨架,从而形成了 SAPO-34 分子筛的多种硅铝结构.

参 考 文 献

- 1 Loc B M, Messina C A, Lyle P R, et al., Crystalline silicoaluminophosphate US. 1984, 4, 440, 871
- 2 Bodo Zibrowius, Elke Loffler Michael Hunger, Multinuclear MAS n. m. r. and i. r. spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves, Zeolites, 1992, 12(2):167 - 174
- 3 Parakash A M, Unnikrishnan S. Synthesis of SAPO-34: High silicon incorporation in the presence of morpholine as template, J Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(15):2291 - 2296
- 4 Sunil Ashtekar, Satyanarayana Chilukuri V V, Dipak K Chakrabarty. Small - pore molecular sieves SAPO-34 and SAPO-44 with chabazite structure: A study of silicon incorporation, J Phys Chem, 1994, 98:4878 - 4883

THE STUDIES ON THE CRYSTALLIZATION PROCEDURE OF SAPO-34 MOLECULAR SIEVES BY MAS NMR*

Liu Xianchun, Han Xiuwen, Tan Juan, Liu Xiumei, Liu Zhongmin and Bao Xinh**
(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract

The crystallization processes of SAPO-34 molecular sieves were studied by MAS and CP/MAS NMR methods. It is shown that the silicon atoms were incorporated into the framework by two manners. During the process of formation of the crystal core, the silicon, phosphorus and aluminum atoms were incorporated into the framework simultaneously. At the later stage of crystallization parts of silico atoms substitute phosphorus atoms and/or phosphorus and aluminum pairs to be continually incorporated into the framework. This introduces various silicon - aluminum structures of SAPO-34 molecular sieves.

Key words MAS NMR, Molecular sieves, SAPO-34

* This work was supported by the Natural Science Foundation of China

** Author to whom correspondence should be addressed