

文章编号: 1001-8719(2006)增刊-0139-03

含 N 微孔 SAPO-34 分子筛的固体核磁(MAS NMR)表征

MAGIC ANGLE SPINNING NMR INVESTIGATIONS ON N-CONTAINING MICROPOROUS SAPO-34 MOLECULAR SIEVES

关新新^{1,2}, 武光军¹, 章福祥¹, 关乃佳¹GUAN Xin-xin^{1,2}, WU Guang-jun¹, ZHANG Fu-xiang¹, GUAN Nai-jia¹

(1. 南开大学 新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 郑州大学 工业催化研究所, 河南 郑州 450052)

(1. *Institute of New Catalytic Materials Science, Nankai University, Tianjin 300071, China;**2. Institute of Industrial Catalysis, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)*

摘要: 采用高温下 NH_3 氮化的方法制备了含 N 微孔 SAPO-34 分子筛, 采用 X-射线衍射(XRD)、 ^{27}Al 和 ^{31}P 固体核磁谱等表征方法对 SAPO-34 分子筛氮化后的结构进行了研究。结果表明, SAPO-34 分子筛经高温氮化后, 仍具有良好的晶体结构和结晶度; 同时, 分子筛骨架 Al 原子和 P 原子的化学位移发生了明显变化, 说明 SAPO-34 分子筛氮化后含 N 基团已进入分子筛骨架中。

关键词: SAPO-34 分子筛; 氮化; 表征; XRD; MAS NMR

中图分类号: TQ116.2 **文献标识码:** A

Abstract: Nitrogen containing SAPO-34 microporous molecular sieves were prepared by nitridation of SAPO-34 molecular sieves with ammonia at elevated temperature. The changes in structure of the nitrogen-containing SAPO-34 molecular sieves were investigated by means of X-ray diffraction, ^{27}Al MAS NMR and ^{31}P MAS NMR. It was found that the samples still possessed well-defined structure and high crystallinity after nitridation at high temperatures. Nitrogen-containing species had incorporated into the framework of SAPO-34 molecular sieves detected by ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR.

Key words: SAPO-34 molecular sieves; nitridation; characterization; XRD; MAS NMR

随着世界各国对环境保护意识的不断增强, 环境友好的固体酸碱催化剂的研究越来越受到人们的重视。高温下 NH_3 氮化无定形磷酸盐可以制备出高比表面积 of 无定形磷酸盐氮氧化物(AIPONs), 这种氮氧化物具有一定的碱性, 对 Knoevenagel 缩合反应以及其他的碱催化反应有一定的活性^[1, 2]。近年来, 人们将具有较高的比表面积、优良的择形催化性能和良好的结构稳定性的分子筛作为前驱体, 采用高温氮化的方法, 改变分子筛表面的酸碱性, 以期得到具有碱性的分子筛催化剂^[3, 4]。但是有关含 N 分子筛结构的研究尚在进行中, 笔者采用固体核磁方法对含 N 微孔 SAPO-34 分子筛进行了表征, 对其结构作了初步研究。

1 实验部分

1.1 样品的合成

按文献[5]合成 SAPO-34 分子筛, 于 550℃ 焙烧 6 h 除去模板剂。在装有石英管的管式炉中进行分子筛的氮化, 氮化开始前先抽空 30 min, 然后控制 NH_3 流速为 30 ml/min, 调节不同的温度和时间进行氮化。氮化结束后, 先抽去石英管中的 NH_3 , 然后, 通入 N_2 使样品冷却至室温。

收稿日期: 2006-07-22

基金项目: 国家 973 计划资助项目(2003CB615801)

通讯联系人: 关乃佳, Tel: 022-23500319, 022-23500341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

1.2 样品的表征

在日本理学株式会社 Rigaku D/max-2500 型粉末衍射仪上得到样品的 XRD 谱图, Cu $K\alpha$ 辐射源, 石墨单色检测器, 管电压 30 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5\sim 45^\circ$ 。

所有样品的 MAS NMR 表征均在 VARIAN INOVA 300M 超导核磁共振仪上完成。 ^{27}Al 检测核的共振频率为 78.155 MHz, 采样时间 0.02 s, 脉宽 $0.3\ \mu\text{s}$, 循环延迟时间 1 s, 扫描 400 次, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的化学位移为参考外标。 ^{31}P 检测核的共振频率为 121.4 MHz, 采样时间 0.04 s, 脉宽 $1.2\ \mu\text{s}$, 循环延迟时间 5 s, 扫描 100 次, 以 85% 的 H_3PO_4 的化学位移为参考外标。

2 结果与讨论

2.1 含 N 的 SAPO-34 分子筛的 XRD 表征

不同氮化温度得到的含氮 SAPO-34 分子筛的 XRD 谱如图 1 所示。SAPO-34-700N、SAPO-34-800N 和 SAPO-34-900N 分别表示氮化温度为 700、800 和 900 $^\circ\text{C}$ 时氮化得到的含氮 SAPO-34 分子筛。从图 1 可以看到, 当氮化温度分别为 700、800 $^\circ\text{C}$ 时, 氮化后得到的分子筛的各特征峰的衍射强度略有变化; 900 $^\circ\text{C}$ 氮化后, 分子筛的衍射峰强度有比较明显的降低。说明当氮化温度低于 900 $^\circ\text{C}$ 时, 含氮的 SAPO-34 分子筛的晶体结构没有发生明显破坏, 分子筛仍保持较高的结晶度。而在 900 $^\circ\text{C}$ 氮化时, 分子筛的晶体结构有一定的程度的损坏。

2.2 含 N 的 SAPO-34 分子筛的 MAS NMR 表征

采用 MAS NMR 方法对分子筛氮化前后进行表征。

2.2.1 ^{27}Al MAS NMR

SAPO-34 分子筛以及在不同氮化温度下得到的含氮 SAPO-34 的 ^{27}Al MAS NMR 谱如图 2 所示。由图 2 可知, 化学位移约为 38 的峰是典型的与 PO_4 四面体相连的四配位的 Al 原子共振峰; 化学位移为 -14 的峰为六配位(4 个 PO_4 四面体和 2 个 H_2O 分子)的八面体 Al 原子的共振峰^[6], 随着氮化温度的升高, 此共振峰的化学位移发生偏移, 有可能是与 Al 配位的 2 个 H_2O 分子被 NH_3 分子取代的缘故。在样品 SAPO-34-700N 和 SAPO-34-800N 的 ^{27}Al 谱图中, 化学位移为 12 处出现 1 个新共振峰, 此峰归属于五配位的 Al 原子(4 个 PO_4 和 1 个 NH_3)^[7]。随着氮化温度的升高, 表征六配位共振峰(ca. -14)的强度逐渐增加, 有趣的是表征五配位的峰(ca. 12)强度相应减弱, 说明氮化温度升高有利于生成六配位的 Al 原子。

2.2.2 ^{31}P MAS NMR

P 在 SAPO- n 系列的分子筛中仅以一种 P(4Al) 的形式存在。分子筛氮化后, P 原子周围的环境发生变化, 为更进一步清晰地分辨此共振峰, 笔者测试了样品的交叉极化核磁共振谱, 如图 3 所示。由图 3 可见, 在化学位移约为 -29 处有 1 个共振峰, 属于典型的与 4 个相邻的 AlO_4 四面体配位的 P 原子共振峰。随着氮化温度升高, 在 -16 处出现 1 个肩峰, 且其峰强度也随氮化温度升高而增大。氮化温度为 700 $^\circ\text{C}$ 得到的含氮分子筛在化学位移为 -18 处有 1 个比较明显的共振峰, 随着氮化温度升高, 此峰略有移动, 逐渐与 -29 处的峰融合。据文献[8]报导, 在 -23.65 处的峰归属为四配位的 P 原子(与 3 个 AlO_4 四面体和 1 个 OH 配位)。笔者实验中得到的结果(ca. -18)比文献报导的数值(-23.65)偏移了约 5, 此峰的归属还不甚清楚, 从峰形看有可能是几个峰融合在一起的, 推测此峰可能是四配位的 P 原子与 $x\text{AlO}_4$ 和 $(4-x)\text{NH}_3$ 配位。无论 x 为何值, 可以肯定的是, 分子筛氮化后, 有部分骨架 P 原子的周围环境必定发生了变化。

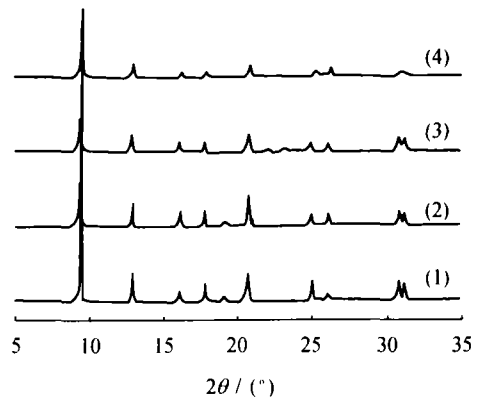


图 1 不同温度下 SAPO-34 及氮化得到的样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for SAPO-34 molecular sieve nitridized at different temperatures

(1) SAPO-34; (2) SAPO-34-700N;
(3) SAPO-34-800N; (4) SAPO-34-900N

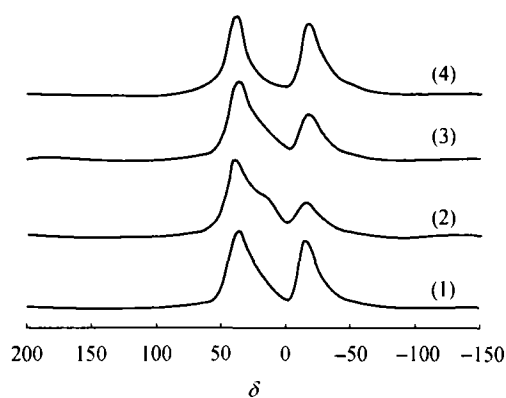


图2 SAPO-34 及含氮 SAPO-34 分子筛的
 ^{27}Al MAS NMR 谱图

Fig. 2 ^{27}Al MAS NMR spectra of SAPO-34 and
N-containing SAPO-34

(1) SAPO-34; (2) SAPO-34-700N;
(3) SAPO-34-800N; (4) SAPO-34-900N

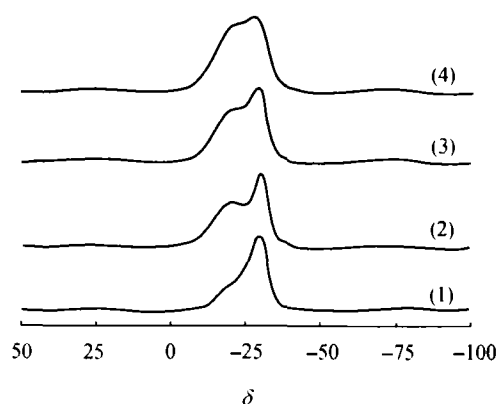


图3 SAPO-34 及含氮 SAPO-34 分子筛的
 ^{31}P CP MAS NMR 谱图

Fig. 3 ^{31}P MAS NMR spectra of SAPO-34 and
N-containing SAPO-34

Same legends as in Fig. 2

3 结 论

(1) SAPO-34 分子筛经高温氮化后, 当氮化温度低于 900℃ 时, 其晶体结构和结晶度基本保持不变; 在 900℃ 氮化时, 分子筛的晶体结构有一定程度的破坏。

(2) ^{27}Al 和 ^{31}P MAS NMR 谱表明, SAPO-34 分子筛氮化后, 骨架 Al 原子和 P 原子的化学环境发生了变化, 说明含氮基团与它们相连接。但是, 含氮基团的具体结构尚不十分明确, 有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Massinon A, Odriozola J A, Bastians Ph, et al. Applied Catalysis A, 1996, 137: 9-23.
- [2] Delsarte S, Maugé F, Grange P. Journal of Catalysis, 2001, 202: 1-13.
- [3] Zhang C, Xu Z, Wu G J. et al. Applied Catalysis A, 2004, 258: 55-61.
- [4] Guan X X, Li N, Wu G J. et al. Journal of Molecular Catalysis A, 2006, 248: 220-225.
- [5] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. 无机化学学报, 2003, 19(3): 240-245.
- [6] Jahn E, Muller D, Richter-Mendau J. Molecular sieves, 1992, 1: 248.
- [7] Stein A, Wehrle B. Zeolites, 1993, 13: 291-298.
- [8] Jahn E, Müller D, Becker K. Zeolites, 1990, 10: 151-156.