

进展与述评

固体核磁共振波谱在石油化工多相催化研究中的应用进展

彭 朴

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要: 介绍了固体核磁共振波谱法 (NMR) 中的魔角旋转 (MAS)、多量子跃迁 (MQ MAS)、多核共振 (REDOR 等)、原位测试 (in situ) 和核磁共振成像 (MRI) 等技术, 在考察催化材料中 Al 等四极矩不为零的核、表征骨架内外 Al 的配位和结构及研究反应物分子在催化剂上的吸附状态和催化机理方面的应用进展。评述了固体 NMR 在炼油和化工催化材料研究中的应用实例。

关键词: 固体核磁共振; 多相催化; 分子筛; 催化剂; 原位; 魔角旋转; 双向旋转; 多量子跃迁; 多核共振; 核磁共振成像

中图分类号: O 482.53⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6613 (2008) 02-0157-16

Progress of solid-state NMR spectroscopy applied in research of heterogeneous catalysis in the petrochemical industry

PENG Pu

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Numerous new developments and applications of solid-state NMR technique have evolved. The most important progress is the high-resolution techniques for quadrupolar nuclei, double-resonance methods and multiple-quantum techniques for the study of interatomic distance between the atoms in the framework and the atoms in the adsorbed molecule. The instrument improvement such as MAS and DOR, pulse sequences development for multi quantum resonance (MQMAS), double resonance like REDOR, specially designed in situ process, and magnetic resonance imaging (MRI) are introduced in this paper through the examples of the characterization of catalytic materials used in the refining and petrochemical industries.

Key words: solid-state NMR; catalysis; zeolite; in situ; MAS; DOR; MQ MAS; REDOR; MRI

多相催化在炼油和石化工业中占有重要的位置, 随着重质油加工、新能源开发和绿色化工对催化剂的要求越来越高, 用新仪器和新方法研究催化材料的结构、性质和催化机理的需求也越来越迫切。核磁共振波谱法 (NMR) 是一种强有力的结构分析手段, 液体样品中的原子核能够自由翻滚, 相互作用被平均, 容易得到高分辨 NMR 谱图。但是, 固体样品的 NMR 谱峰受原子核间多种相互作用的影响, 谱峰非常宽, 掩盖了丰富的化学信息。虽然前人为改善固体 NMR 的分辨率做了坚持不懈的努力, 但直到魔角旋转 (magic angle spinning, MAS) 探头商业化后, 固体 NMR 技术才开始应用于多相催化材料的研究^[1]。

随着 MAS 等技术的推广应用, 多量子跃迁、双共振、原位测试和核磁成像等固体核磁共振新技术在催

化材料研究方面又有新发展, 并有多部专著问世^[2-5]。

本文作者重点介绍进入新世纪以来, 魔角旋转 (MAS)、双向旋转 (DOR)、二维多量子魔角旋转 (2D MQ MAS)、双共振 (REDOR, TRAPDOR 和 REAPDOR)、原位测试 (in situ) 和核磁共振成像 (MRI) 等固体核磁共振新技术在石油化工多相催化研究中的应用进展。

1 魔角旋转 (MAS)

因为 MAS 的旋转角度 (θ) 为 $54^\circ 44'$, $3\cos\theta - 1 = 0$, 因此对消除偶极相互作用和平均化学

收稿日期: 2007-09-18; 修改稿日期: 2007-11-14。

作者简介: 彭朴 (1953—), 男, 工学博士, 教授级高级工程师。电话 010-82368382; E-mail pengpu2000@163.com。

位移各向异性 (CSA) 都非常有效, 但对于四极相互作用, 只能完全平均掉一阶作用, 对二阶四极作用只能在一定程度上减小^[2-3]。

要得到高分辨谱, 除了旋转角度外, 旋转速度也不能忽视。由于异核偶极相互作用和化学位移各向异性, MAS 虽然能锐化谱峰, 但除了 ν_{cg} 处的中心谱峰外, 还会在两侧 ν_k 处出现旋转边带 ($\nu_k = \nu_{cg} + k\nu_{rot}$, $k = \pm 1, \pm 2, \dots$)。边带和中心谱峰的距离与样品转速 (ν_{rot}) 有关。由图 1 所示 H, Na-Y 型分子筛的 ^1H MAS NMR 谱可知, 只有 MAS 的转速超过静止谱峰宽度 (8000 Hz), 才能完全避免在距中心谱峰两侧距离等于旋转频率整数倍 (Hz) 处出现旋转边带^[6]。虽然增大场强 (B_0) 对提高分辨率和减小二阶四极相互作用都有利, 但由于化学位移各向异性也与 B_0 成正比, 特别是对 CSA 较大的核, 磁场强度较高时样品旋转频率要达到 10~100 kHz, 才能完全消除边带。目前, 虽然小转子 (直径 2.5 mm) 转速已能达到 40 kHz, 但原位测试用大转子 (直径 7 mm) 转速最高只能达到 7 kHz。

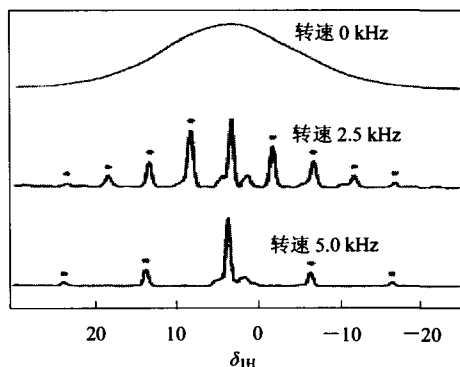


图 1 500MHz ^1H MAS NMR 转速和脱水 H, Na-Y 型分子筛谱峰宽度的关系^[6]

对于核自旋量子数 $I=1/2$ 核, 如 ^{29}Si 、 ^{31}P 、 ^1H 、 ^{13}C 等, 由于电四极矩 $eQ=0$, 只用 MAS 就能得到高分辨谱。对于 $eQ \neq 0$ 的 ^{27}Al , MAS 也能部分消除四极相互作用, 使谱峰变窄。因此, MAS 至今仍然是应用最广泛的高分辨固体核磁共振技术, 下面按 ^{29}Si 、 ^{31}P 、 ^1H 、 ^{15}N 、 ^{27}Al 的顺序简要介绍最近的研究工作。

1.1 ^{29}Si MAS NMR

1.1.1 Y 型分子筛^[6]

硅铝比很高时, 由于基本无邻近 Al 和次邻近 Al、Si (0Al) 谱峰非常尖锐。硅铝比较低时, 由于被测 Si 的化学位移 (δ_{Si}) 不仅受邻近 Al 的影响

(对 Y 型分子筛来说, 每增加 1 个邻近 Al, δ_{Si} 增加约 5), 而且受次邻近 Al 的影响, 因此谱峰较宽且重叠, 为了计算硅铝比, 需要模拟软件划分谱峰面积。目前已有许多成熟的商品软件, 如 BRUKER WINNMR、WINFIT 或 X-WINNMR 等^[7]。计算 Y 型分子筛的 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 的公式 [$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = \sum A_{\text{Si}(m\text{Al})} / \sum 0.25 \times A_{\text{Si}(m\text{Al})}$, $m=0, 1, 2, 3, 4$] 已为催化工作者熟知, 但仍应避免谱峰划分的随意性。如分子筛改性后, m 相同的 Si($m\text{Al}$) 谱峰可能不止一个, 最好用其它方法佐证。如图 2 上方所示, 与 Na-Y [$n(\text{Si})/n(\text{Al})=2.7$] 相比, 阳离子改变使 H-Y 骨架 Si($m\text{Al}$) 谱峰明显向高场移动, 但移动幅度 Δ 不同 ($m=3, 1, 0$ 时 $\Delta\delta=5$; $m=2$ 时 $\Delta\delta=2, 5$)。如图 2 下方所示, H-Y 属于 FAU 型分子筛, Si 周围环绕着 3 个四元环和 1 个六元环, $m=3, 1, 0$ 时, 六元环中 Si (\bullet) 与临近 Al (\circ) 的排列方式只有一种, $m=2$ 时却有 3 种。因此, H-Y 的 Si(2Al) 谱峰不止一个, 谱峰位置也与 Na-Y 不一致, 造成了图 3 所示脱水 H(46), Na-Y (NH_4 交换度 46% 的 Na-Y 分子筛) 谱峰的严重重叠^[6]。以上实例说明, 只有认真分析样品的来龙去脉, 才能正确归属谱峰, 计算骨架硅铝比。特别是对改性分子筛, 不能硬套“五指峰”模式, 因为除邻近 Al 数目外, 还有很多因素也会影响骨架 Si 的化学位移 (谱峰位置)。

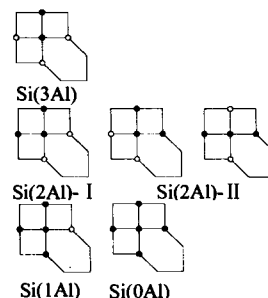
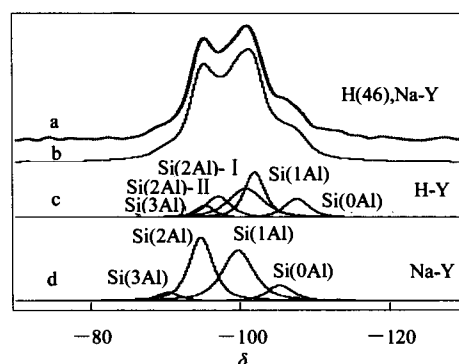


图 2 H(46), Na-Y 的 ^{29}Si MAS NMR 谱图

a—实测谱; b—模拟谱; c—H-Y 的模拟谱; d—Na-Y 的模拟谱^[6]

1.1.2 SBA-15^[8]

近年来,环己酮肟转化为己内酰胺的研究热点,集中在固体酸催化剂上。SBA-15 是冠状微孔环绕的介孔(中孔)催化材料,与微孔分子筛的区别是 SBA-15 具有无定型的孔壁。老化温度可以控制介孔尺寸和微孔体积。如图 3 所示,用 ²⁹Si MAS NMR 可以区分在表面、壁内(箍囚状态)、微孔表面和介孔表面的一SiOH。 δ 为-88、-98 和-100 的谱峰分别归属为 Q²、Q³、Q⁴ 硅原子, δ 为-18 的谱峰归属为游离的三甲氯硅烷(TMCS)。图 3 所示用 a、b、c 法制备的 SBA-15 中一SiOH 的分布有明显差异。令人感兴趣的是用 TMCS 硅烷化后的 c 样中 Q²、Q³ 谱峰并未消失,说明这些硅烷基藏在无法接近的内孔壁或虽在表面但立体障碍大的位置。此外,介孔被 TMCS 硅烷化后,c 样的 Beckmann 重排催化活性(己内酰胺产率)虽然降低了 1/2 以上(表面一SiOH 从 4.0 mmol/g 降低到 2.8 mmol/g),但催化活性并未完全丧失,说明介孔和微孔都具有催化活性。

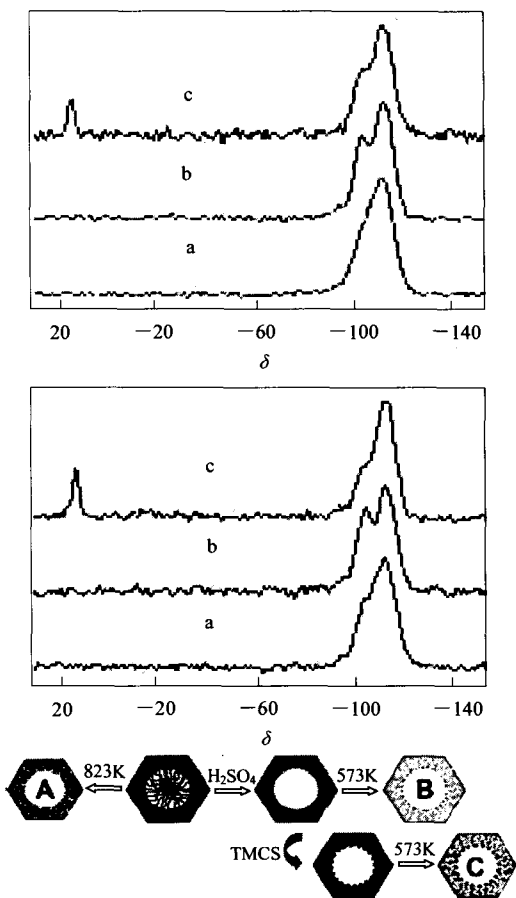


图 3 用 a、b、c 3 种方法制备的 SBA-15 的 ²⁹Si MAS NMR^[8]
a—823 K 焙烧; b—硫酸处理, 573 K 焙烧; c—硫酸处理, 介孔甲基硅烷化, 573 K 焙烧

1.2 ³¹P MAS NMR

1.2.1 三甲基磷(TS-1, H-ZSM-5)^[9]

用原位 ³¹P MAS NMR 法可以评价 TS-1 和 H-ZSM-5 的氧化反应催化活性,具体做法是先在 400 °C 下抽真空 20 h (低于 10⁻² Pa), 室温下吸附三甲基磷(TMP) 30 min, 然后抽真空除去过量的 TMP。在空气中用 TS-1 和 H-ZSM-5 催化氧化 TMP 的过程分别见图 4 和图 5。物理吸附在两种分子筛上的 TMP 化学位移相同(δ = -62.1), 未完全分辨的 δ = -59.8 的谱峰也归属为物理吸附的 TMP, 但与 Na⁺ 有弱的作用。图 4 中未完全分辨的 δ = -34.28 和 δ = -32.0 的谱峰分别归属为提供电子给扭曲的四配位不饱和骨架 Ti⁴⁺ 离子(L 酸位)的 TMP。吸附在 TS-1 和 H-ZSM-5 上 B 酸位的 TMP 谱峰相近(δ = -4.8 和 δ = -3.7)。吸附在 TS-1 和 H-ZSM-5 的 L 酸位上的 TMP 谱峰也相近(δ = -53.7 和 δ = -47.6)。随着时间增加, 强度逐步增大的 δ = 53.7 (TS-1) 和 δ = 47.6 (HZSM-5) 的谱峰归属为 TMP 的氧化产物 TMPO。H-ZSM-5 催化比 TS-1 催化的氧化产物简单, δ = -30 ~ -45 未见谱峰, 说明硅铝骨架比硅

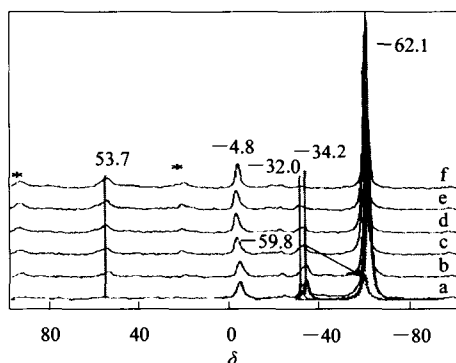


图 4 70 °C 下 TS-1 催化氧化 TMP 的 ³¹P MAS NMR^[9]
a—刚吸附 TMP; b—氧化 10 min; c—氧化 20 min; d—氧化 30 min;
e—氧化 40 min; f—氧化 50 min

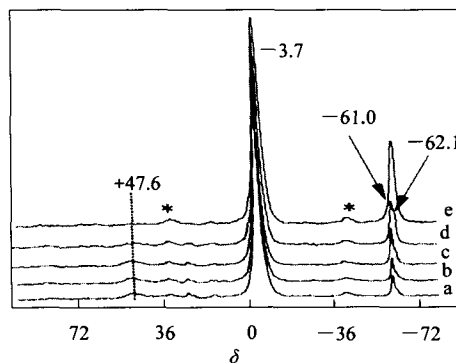


图 5 70 °C 下 HZSM-5 催化氧化 TMP 的 ³¹P MAS NMR^[9]
a—刚吸附 TMP; b—氧化 30 min; c—氧化 60 min; d—氧化 90 min;
e—氧化 120 min

钛骨架稳定（如果在更高温度下焙烧和水热处理，H-ZSM-5 中也会出现扭曲的配位不饱和 Al）。

1.3 ¹H MAS NMR^[10]

由于 ¹H 的天然丰度近 100%，同核偶极相互作用很强，通常要采用复杂的 RF 脉冲和 MAS 相结合的 CRAMPS 技术才能有效地消除强偶极相互作用，而且要精确地设置脉冲宽度和相位。一般情况下催化材料中的 ¹H 原子并不多，同核偶极相互作用不严重。影响峰宽主要是化学位移各向异性（数千到数万 Hz）。因此，提高样品转速、消除旋转边带，是提高 ¹H MAS NMR 分辨率的主要措施。

1.3.1 SBA-15^[11]

如图 6 所示，用高速 MAS ¹H NMR 法（转速 30 kHz）可以定量测定 SBA-15 表面的 3 种 Si—OH：氢键羟基（H_h）（ $\delta=3.0$ ）、双羟基（H_g）（ $\delta=2.4$ ）和单羟基（H_s）（ $\delta=1.9$ ），如果在样品中加入已知质量的六甲基苯，通过峰面积比可求出每克分子筛含 Si—OH 9.3×10^{20} （H_h）、 1.5×10^{20} （H_g）和 5.2×10^{20} （H_s）。该法同时还可以检测分子筛中是否残留模板剂。

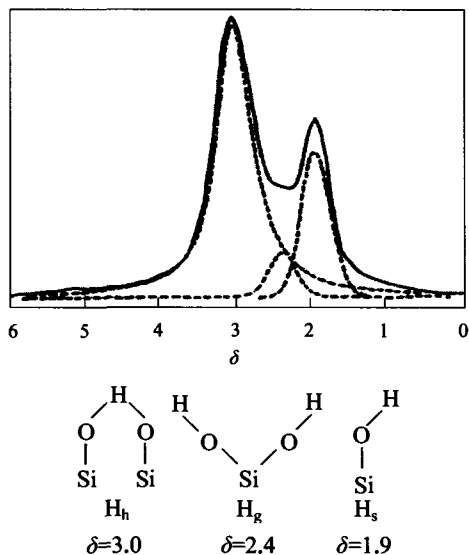


图 6 焙烧后 SBA-15 的高转速(30kHz) ¹H MAS NMR 和 3 种 Si—OH 构型^[11]

1.3.2 脱铝 H₂Na-Y^[6]

根据一系列水热脱铝蒸汽压不同的脱水(脱铝) Na-Y/*p* (*p* 为水蒸汽压) 的高转速 (10 kHz) ¹H MAS NMR 测定了一系列脱铝程度不同的脱水 Na-Y 分子筛，根据 $\delta=0.6$ 、1.8、2.6、3.8、4.7 处（分别归属为 AlOH、SiOH、成氢键的 AlOH、超笼中的桥式—OH、方钠石笼中的桥式—OH）的谱峰面积，求出图 7 所示各种—OH 随脱水蒸汽压变化的规律。

由图 7 可见，骨架脱铝没有伴随 SiOH ($\delta=1.8$) 增加，而是伴随 AlOH ($\delta=2.6$) 增加，同时，桥式—OH 减少，方钠石笼中的 SiOHAl ($\delta=4.7$) 比超笼中的 SiOHAl ($\delta=3.6$) 减少得更快。

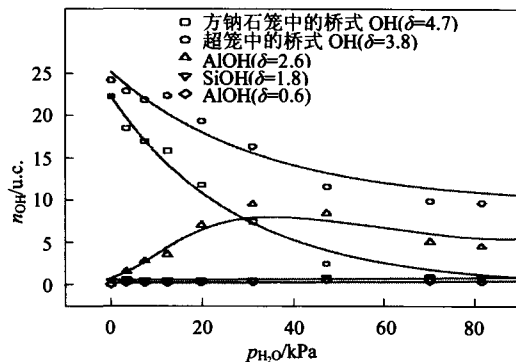


图 7 脱水分子筛 H₂Na-Y/*p* 的单位晶胞内羟基数 (*n*_{OH}) 和脱水蒸汽压的关系^[6]

1.3.3 ²⁷Al 的间接测定^[6]

Uytterhoven 的分子筛骨架脱铝机理认为脱铝过程中产生了三配位铝，但在 ²⁷Al MAS NMR 中从未观测到，一般的解释是三配位铝是短寿命的中间状态^[1]。通过高转速 (10 kHz) ¹H MAS NMR 法，可以测定一系列脱铝程度不同的脱水 Na-Y 分子筛（表 1 中脱铝/*p*，*p* 是水蒸汽压，kPa）的 $\delta=0.6$ 、1.8、2.6、3.8、4.7 处的谱峰强度（分别被归属为 AlOH、SiOH、成氢键的 AlOH、超笼和方钠石笼中的桥式—OH），即可算出单位晶胞中各种—OH 基的个数。根据 NH₃ 吸附前后单位晶胞内分子筛表面桥式—OH 个数的变化，就可以间接求出 ^{III}Al 和 ^{IV}Al 的个数 [*n*(^{III}Al)/u.c. 和 *n*(^{IV}Al)/u.c.]，如表 1 所示。

表 1 H₂Na-Y 分子筛脱铝单位晶胞中 SiOH 和 ^{III}Al/^{IV}Al 的个数

脱铝 ⁰ / <i>p</i> /kPa	<i>n</i> (Al _I) /u.c.	<i>n</i> (SiOHAl) /u.c.	<i>n</i> (SiOHAlNH ₃) /u.c.	<i>n</i> (^{III} Al) /u.c. ^②	<i>n</i> (^{IV} Al) /u.c. ^③
3.4	50.1	41.4	43.0	1.6	48.5
19.9	45.0	31.3	34.4	2.1	41.9
47.4	33.0	14.2	20.4	6.2	26.8
70.1	30.0	10.9	17.4	6.5	23.5
81.5	27.6	10.5	17.3	6.8	20.8

① 脱铝/*p* 表示在水蒸汽压 (kPa) 下水热脱铝；② *n*(SiOHAlNH₃)/u.c. - *n*(SiOHAl)/u.c.；③ *n*(Al_I)/u.c. - *n*(^{III}Al)/u.c.

表 1 中骨架 Al 总数 *n*(Al_I)/u.c. 的相对偏差为 ±2% (²⁹Si MAS NMR)，*n*(SiOHAl)/u.c. 和 *n*(SiOHAlNH₃)/u.c. 的相对偏差为 ±5% (¹H MAS

NMR)。虽然差值 $n(^{11}\text{Al})/\text{u.c.}$ 很小, 但数值明显超过了测定偏差, 可以作为三配位铝存在的依据^[13]。

1.4 ^{15}N CP MAS NMR^[12]

^{14}N 和 ^{15}N 都有磁性, 但 ^{14}N 的 $I>1$, 电四极矩 $eQ\neq 0$, 所以谱峰很宽难以分辨。 ^{15}N 的 $I=1/2$, 谱峰尖锐, 但要一方面用 ^{15}N 标记的方法解决天然丰度低 (0.38%) 的问题; 另一方面用 ^1H 和 ^{15}N 交叉极化 (CP) 的方法解决 ^{15}N 旋磁比 γ 小的问题, 使 ^{15}N 信号强度提高约 10 倍 ($\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{N}}$)。

环烷酮肟在 H-ZSM-5 上反应的实例如下。在手套箱内把 ^{15}N -环己酮肟或 ^{15}N -环十二酮肟与 H-ZSM-5 混合均匀, 装入玻璃转子, 室温下再次脱气后熔封。由于吸附在 H-ZSM-5 上的 ^{15}N -环己酮肟和 ^{15}N -环十二酮肟因环尺寸的差异, 反应产物的 ^{15}N CP MAS NMR 差别很大。如图 8 所示, 环十二酮肟的谱峰尖锐, 出现在 $\delta=-45$, 说明与 H-ZSM-5 无明显作用, 而环己酮肟不仅谱峰宽, 而且大幅度向低场 (去屏蔽) 移动到 $\delta=-160$, 说明即使在室温下, 环己酮肟也能从 H-ZSM-5 的 B 酸中心获取质子。升温到 150 °C, 两者的肟峰全部消失, 分别在 $\delta=-237$ 和 $\delta=-258$ 处出现新的谱峰, 说明两种肟已分别转化成 ^{15}N -己内酰胺和 ^{15}N -月桂内酰胺。实验结果显示,

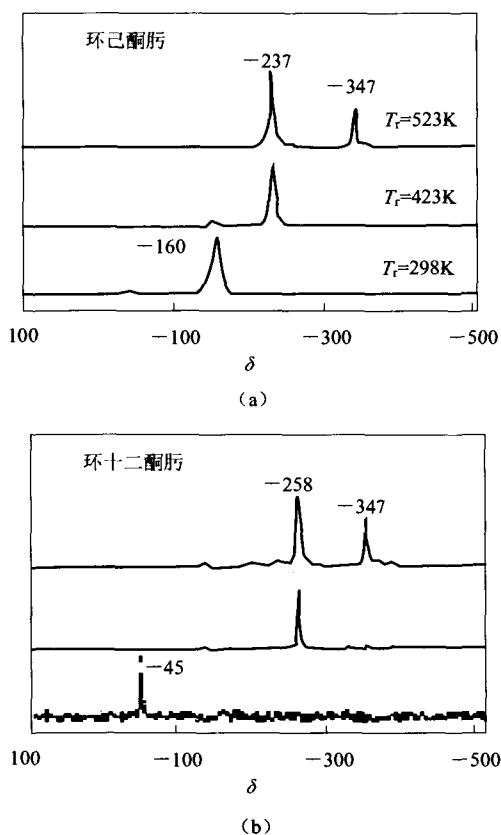


图 8 吸附在 H-ZSM-5 上的 $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP MAS NMR^[12]

环十二酮肟虽然因尺寸大。继续升温到 250 °C, 两者的谱图中都出现了 $\delta=-347$ 的谱峰, 说明升温对生成胺有利。上述实未能进入 ZSM-5 孔道内, 但在 150 °C 下, 同样转化成月桂内酰胺, 可能是与 ZSM-5 孔口的 B 酸位作用的结果。

1.5 ^{27}Al MAS NMR

^{27}Al 的 $I=5/2$, 电四极矩 $eQ\neq 0$, 因 MAS 不能完全消除四极相互作用, 谱峰仍较宽。但增加静磁场强度 B_0 对减少中心跃迁的二阶四极相互作用有利, 能使谱峰明显变锐。

^{27}Al 化学位移变化范围比较大, 虽然因四极相互作用未完全消除, 谱峰较宽, 但配位数不同的 Al 原子已能清楚区分。另外, 由于 ^{27}Al 的天然丰度高, 旋磁比大, 信号强, 测定时间非常短。但必须注意谱峰强度与四极相互作用有关, 如图 9 所示, 对于 $I=2/5$ 的 ^{27}Al 等核, 脉冲倾角 $(\omega_{\text{RF}} \text{tp}) \leq 30^\circ/(I+1/2)$ (倾角 $\leq 10^\circ$, 对应脉冲宽度约 1 μs) 才能使四极相互作用不同的 Al 保持定量关系^[1]。

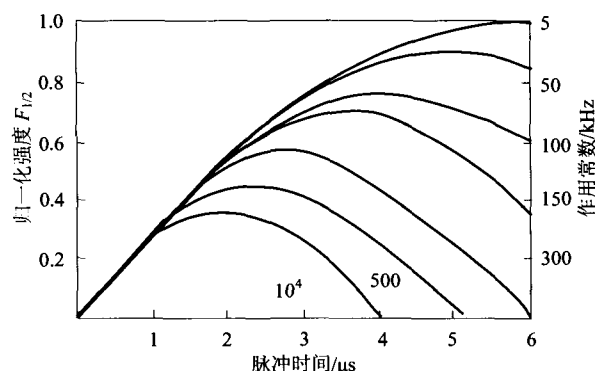


图 9 脉冲时间和四极作用常数与中心跃迁 ($-1/2, 1/2$) 归一化强度 $F_{1/2}$ 的关系^[1]

1.5.1 H-ZSM-5^[13]

测定 H-ZSM-5 的 ^{27}Al MAS NMR 时注意了上述四极核的定量问题, 脉冲宽度取 0.4 μs (倾角 15°)。原粉谱图非常简单, 只有骨架内外 Al 谱峰各一个 ($\delta=55, \delta=0$)。但 750 °C 焙烧后除增加了一种与骨架有作用的畸变四配位铝 [$\delta=45$, 四极耦合常数 (C_Q)=5.2 MHz] 和一种非骨架五配位铝 ($\delta=38.4$, 二阶四极效应参数 (SOQE)=3.9 MHz) 外, Al 谱峰总强度只有原粉的 77%, 说明焙烧后还有第 5 种因四极相互作用过大而“不可观测的铝”。

1.5.2 Y 型分子筛^[26]

根据四极耦合常数 C_Q 的大小可以区分骨架内外的 Al 原子。Y 型分子筛的 ^{27}Al MAS NMR 中 $\delta=60$ 的谱峰归属为四配位骨架 Al, C_Q 分别为 2.2~3.1

MHz 和 6.4~7.1 MHz (畸变四配位), $\delta=0\sim 10$ 的谱峰归属为六配位非骨架铝, C_Q 分别为 3.2~5.0 MHz 和 1.8~3.0 MHz (柔韧六配位, 也可能为骨架铝)。对 $\delta=-30$ 的谱峰归属为 V 配位铝, 还是归属为畸变的四配位铝尚有争议。

2 双向旋转(DOR)和动态旋转(DAS)

用双向旋转(DOR)和动态旋转(DAS)探头可以进一步消除四极相互作用, 使 $I > 1/2$ 的核的分辨率提高 1~2 个数量级^[2]。

2.1 水热脱铝 Y 型分子筛^[14]

如图 10 所示, 在水热脱铝 Y 型分子筛的 ^{27}Al MAS NMR 中, $\delta=30$ 处谱峰并不明显, 但在 ^{27}Al DOR NMR 谱中, 由于 DOR 平均了二阶四极相互作用和一阶变宽作用, 在各向同性化学位移和各向同性二阶四极位移之和处 ($\delta=47.5$) 分辨出谱峰, 并算出四极耦合常数 ($C_Q=6.2$ MHz)。该谱峰归属为 IV 配位铝。

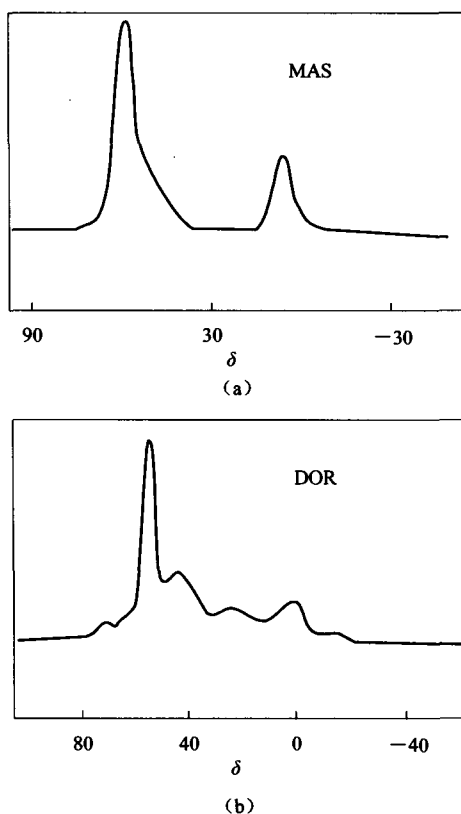


图 10 水热脱铝铵交换 Y 型分子筛的 MAS (磁通量密度为 14.1 T) 和 DOR (磁通量密度为 11.7 T) NMR^[14]

2.2 LaKX 分子筛^[15]

图 11 所示用过量 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 交换得到的 LaKX/1 分子筛 (as-exchanged) 的 ^{27}Al MAS NMR 谱图中

除了 $\delta=58$ 处的四配位铝谱峰外, 在约 $\delta=40$ 处还有一个宽约 $\delta=22$ 的谱峰, 采用 DOR 转子后, 该谱峰的宽度缩小到约 $\delta=15$, 说明该谱峰宽是二阶四极相互作用造成的, 而不是化学位移分布造成的。该谱峰仍归属为四配位铝, 化学位移从 $\delta=58$ 移动到 $\delta=40$, 是受方钠石笼中邻近 La 的影响所致。图 11 底部是把 LaKX/1 再用过量 0.1 mol/L 的 NaNO_3 水溶液交换的样品谱图, $\delta=40$ 的谱峰不能完全消失, 说明 La 的交换只是部分可逆。

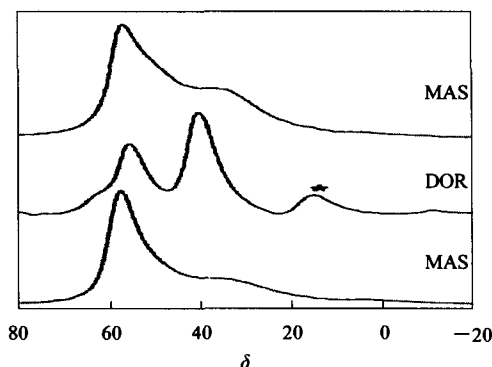


图 11 LaKX 的 ^{27}Al MAS 和 DOR NMR 谱^[15]

3 二维多量子跃迁魔角旋转(2D MQ MAS)

$I=1/2$ 的核只有两个能级 ($m=\pm 1/2$), 吸收或发射涉及的量子数变化 $\Delta m=-1$ 。而 $I > 1/2$ 的核有 $2m+1$ 个能级, 核量子数变化 Δm 可能 > 1 。虽然 $\Delta m > 1$ 的跃迁不能直接观测到, 但用调制横向磁化矢量的方法可以把多量子跃迁 (MQ) 转换为单量子跃迁 (SQ)^[16]。2D MQ MAS 的测定结果是二维谱, F_1 维是平均了四极相互作用各向同性谱, F_2 维是保存了二阶四极相互作用各向异性谱。根据 F_1 维和 F_2 维的谱峰位置 (δ_{F_1} , δ_{F_2}) 可以求出各向同性化学位移 δ_{iso} 、二阶四极效应参数 SOQE 和四极耦合常数 C_Q ^[13]。

$$\delta_{\text{iso}} = (17\delta_{F_1} + 10\delta_{F_2}) / 27 \quad (1)$$

$$\text{SOQE} = C_Q (1 + \eta^2/3)^{-1/2} = [17\nu_L^2 (\delta_{F_1} - \delta_{F_2}) / 162000]^{-1/2} \quad (2)$$

3.1 Y 型分子筛^[6]

根据脱铝 Y 型分子筛脱铝 H-Y/94.3R (94.3 表示水热脱铝的蒸气压, kPa; R 表示脱铝后再水合) 的 ^{27}Al MQMAS NMR 可知, 骨架内外 Al 都不只一种。由表 2 所示骨架内外 Al 谱峰的 δ_{iso} 和 SOQE 可知, 水合没有改变骨架 Al (2 种四配位) 和非骨架 Al (3 种六配位) 的配位状态。因为分子筛骨架铝的 η 一般为 0.3~0.6, 由式 (2) 可知, 四极耦合常数 C_Q 与 SOQE 相差不超过 10%。

表 2 两种四配位 Al 和 3 种六配位 Al 的各向同性化学位移 (δ_{iso}) 和二阶四极效应参数 (SQQE)

配位数	归属	δ_{iso}	SQQE/MHz
Al ^{IV} _a	骨架外	0	<2.2
Al ^{IV} _b	骨架外	5	2.8
Al ^{IV} _c	骨架外	0	5.1
Al ^{IV} _a	骨架内	62	2.2
Al ^{IV} _b	骨架内 (—SiOH 旁)	61	6.7

非水合 Y 型分子筛是在真空和原位条件下测定的。样品 H,Na-Y 未经水热脱铝, 所以没有骨架外 Al。但是, 根据图 12 (a) 和 12 (b) 所示 ²⁷Al MQMAS NMR 谱图, 吸附某些探针分子后骨架内 Al 不只一种, 甚至形成了五、六配位骨架内 Al。吸附 NH₃ 分子 ($n_{NH_3}/n_{OH}=3$) 时只有一种骨架内 Al (Al^{IV}: $\delta_{iso}=58$, SQQE=3.0 MHz), 但吸附水分子 ($n_{H_2O}/n_{OH}=6$) 时却出现了两种骨架内 Al (Al^{IV}: $\delta_{iso}=58$, SQQE=3.6 MHz。Al^{VI}: $\delta_{iso}=-2$, SQQE=2.4 MHz)。更有趣的是, 吸附乙腈和丙酮时 ($n_{乙腈(丙酮)}/n_{OH}=2$), 出现了 4 种骨架内 Al, 它们的各向同性化学位移 δ_{iso} 和 SQQE 归纳于表 3。两种四配位 Al 的负电荷分别由骨架外钠离子和 B 酸的氢离子平衡。五、六配位骨架内 Al 的可能构型见图 12 的 (c)、(d)、(e)、(f)。

由于多量子激发和转换效率与四极相互作用有关, 图 12 所示 ²⁷Al MQMAS NMR 只能对骨架铝定性, 表 3 所示 4 种骨架铝的定量需要另外从高分辨 1D ²⁷Al MAS NMR 的谱峰面积求出, 为了提高谱峰的分辨率, 要求高磁场 (磁通量密度 17.6 T) 和高转速 (30 kHz) 配套。

3.2 P 改性和 La, P 改性的 H-ZSM-5^[17]

原样 H-ZSM-5 的 ²⁷Al MAS NMR 中只有一种骨架铝谱峰 ($\delta=54$)。为了提高催化剂对渣油选择性催化裂化 (RSCC) 的稳定性, 用磷酸溶液 (pH=1) 浸渍得到 P/H-ZSM-5, 用 La(NO₃)₃ 分别对 H-ZSM-5 和 P/H-ZSM-5 改性, 得到 La/H-ZSM-5 和 La,P/H-ZSM-5。虽然在 La/H-ZSM-5 的 ²⁷Al MAS NMR 中也只有 $\delta=54$ 的谱峰, 但 P/H-ZSM-5 和 La,P/H-ZSM-5 的 ²⁷Al MAS NMR 谱峰分布很宽, 且严重重叠, 需要用 2D ²⁷Al 3Q MAS NMR 才能分辨, 如图 13 所示。 $\delta_{iso} < 0$ 的 C ($\delta=-17.2$) 和 E ($\delta=-9.1$) 均归属为非骨架 Al (VI 配位)。 $\delta_{iso}=50\sim 60$ 的谱峰归属为骨架 Al (IV 配位)。 800 °C 焙烧前 P/H-ZSM-5 中有两种骨架铝 A ($\delta=60.4$) 和 B ($\delta=63.7$), La,P/H-ZSM-5 中有 3 种骨架铝, 除 A 和 B 外, 还有 D ($\delta=52.0$)。 2 h

表 3 吸附乙腈 (丙酮) 的 ($n_{乙腈(丙酮)}/n_{OH}=2$) 的 H,Na-Y 分子筛的 ²⁷Al MQMAS NMR 归属

吸附分子及归属	配位数			
	Al ^{IV} /Na ⁺	Al ^{IV} /H ⁺	Al ^V	Al ^{VI}
乙腈				
δ_{iso}	60	65	30	0
SQQE/MHz	5.1	12.0	7.6	3.6
丙酮				
δ_{iso}	61	66	35	4
SQQE/MHz	5.1	9.4	7.6	4.9

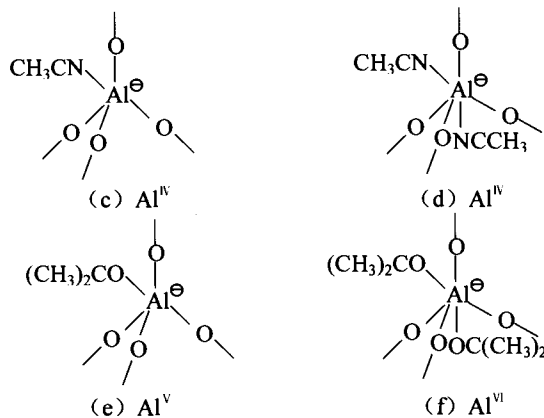
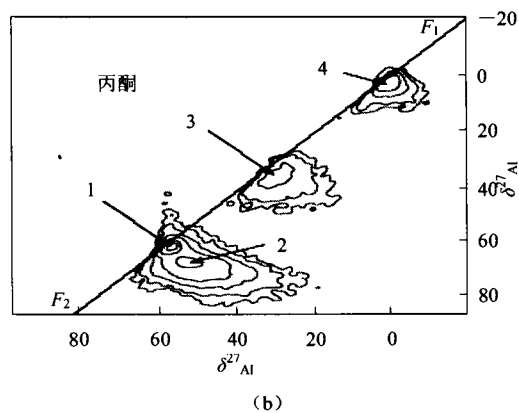
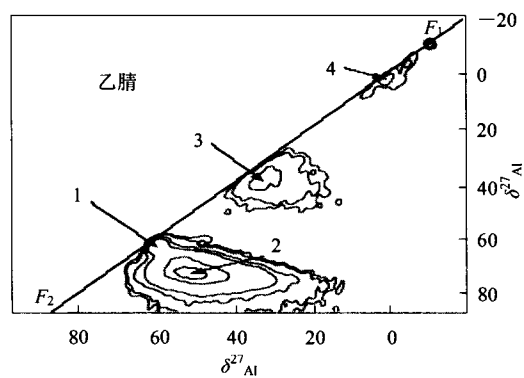


图 12 乙腈和丙酮吸附的非水合 H,Na-Y 分子筛的 DFS 增强 ²⁷Al MQMAS NMR 和五、六配位^[6]骨架 Al 构型

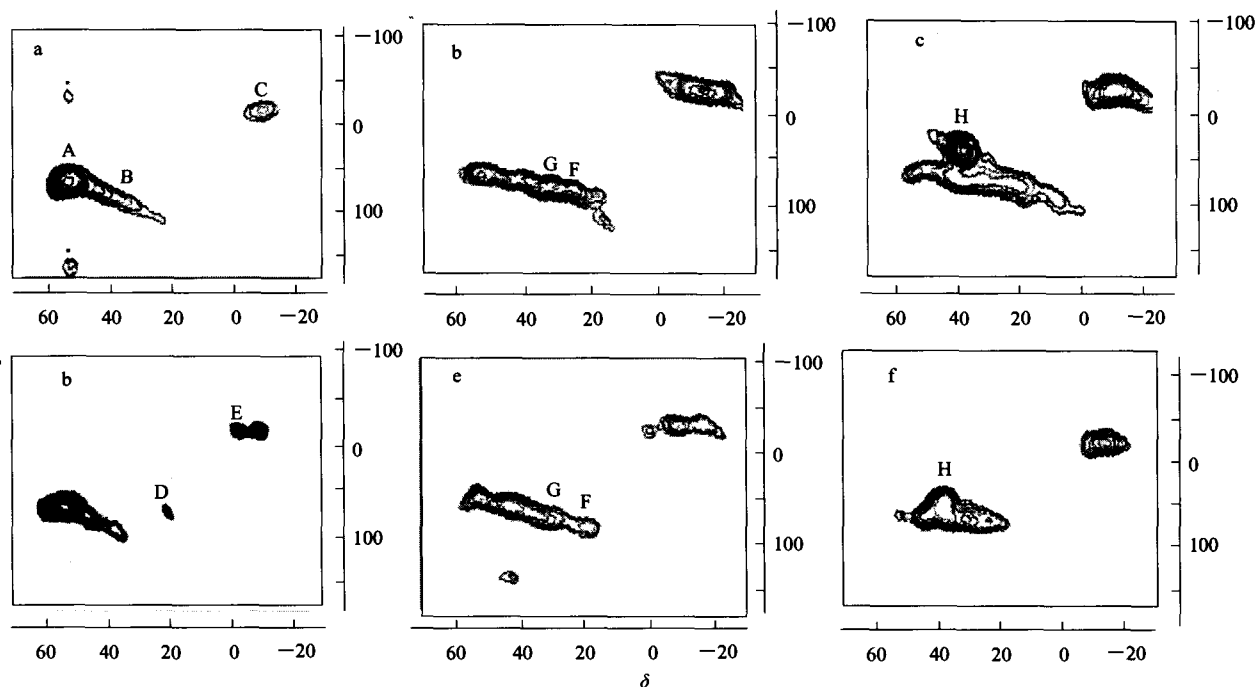


图 13 800 °C 水热处理后的改性 ZSM-5 的 ^{27}Al 3Q MAS NMR 随焙烧时间的变化^[17]

a, b, c—焙烧时间分别为 0 h、2 h、10 h, P/H-ZSM-5; d, e, f—焙烧时间分别为 0 h、2 h、10 h, La,P/H-ZSM-5

焙烧后又出现了新的骨架铝谱峰 F ($\delta=56.6$) 和 G ($\delta=62.5$)。10 h 焙烧后出现的新谱峰 H ($\delta=39.5$) 介于骨架和非骨架 Al 的 δ_{iso} 范围之内。作者把它归属为非骨架 Al, 但是 H 的 SOQE 很小, 只有 1.23。D 的消失可能是邻近 P 或 La 使它移向高场的结果。P 改性(上)谱图随焙烧时间的变化比 La, P 改性(下)谱图的变化小, 因此可以推论 La 有稳定骨架的作用。

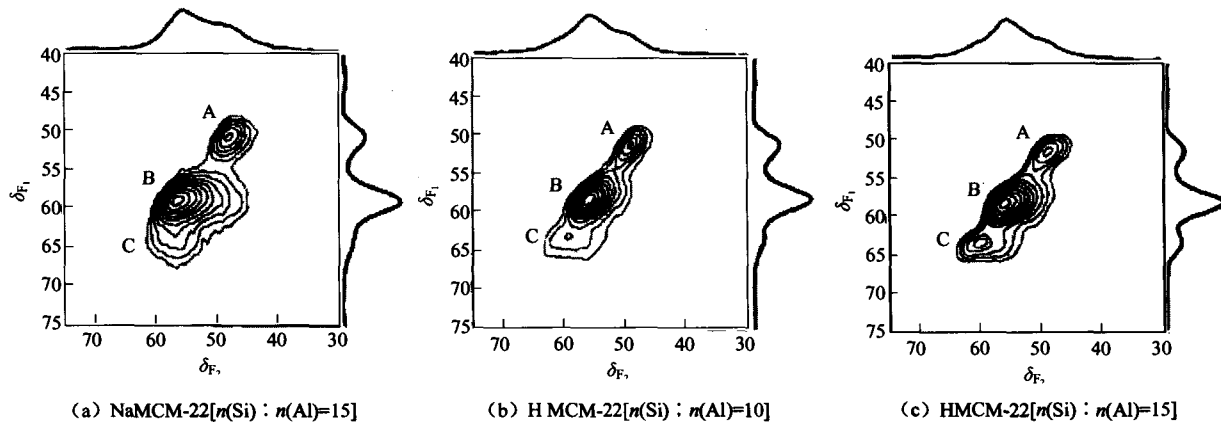
3.3 MCM-22^[18]

对 MCM-22 骨架四配位 Al 的种类一直有争议。Hunger 把 MCM-22 的 1D ^{27}Al MAS NMR 分峰拟合成 5 个峰, 而 MCM-22 的 2D 章动谱中只有 2 个峰。

图 14 所示 MCM-22 的 ^{27}Al 5QMAS NMR 中清楚地显示为 3 个峰 (δ_{iso} : 50.5, 57.3, 62.4。SOQE: 1.74 MHz, 1.68 MHz, 1.92 MHz)。作者按 MCM-22 中 8 种结晶学上不等价的 T 原子参数模拟了 2D ^{27}Al 5QMAS NMR, 结果也是 3 个峰, 分别为 T_6 ($\delta=51.2$)、 T_1 、 $T_3 \sim T_5$ 、 T_7 、 T_8 重叠 ($\delta=54.4 \sim 58.0$) 和 T_2 ($\delta=61.9$)。模拟谱和实测谱一致, 说明在考察的硅铝比范围内, 分子筛中 Al 是无规分布的, 对特定位置没有优先选择性。

3.4 脱铝 HY (2D DQ MAS)^[19]

HY 分子筛脱铝能提高催化活性是不争的事实, 但对脱铝后产生的非骨架铝的作用 (L 酸位作



(a) NaMCM-22[n(Si) : n(Al)=15]

(b) HMCM-22[n(Si) : n(Al)=10]

(c) HMCM-22[n(Si) : n(Al)=15]

图 14 MCM-22 分子筛的 ^{27}Al 5QMAS NMR^[18]

用、稳定骨架负电荷作用和与 B 酸位的协同作用) 一直有争议, 特别是对 L 酸和 B 酸是否有协同作用有争议。 ^1H 二维双量子跃迁魔角旋转法 (2D DQ MAS) 提供了上述协同作用的证据。与上述 $I > 1/2$ 的核的 2D MQ MAS 不同, 如图 15 所示, ^1H 的 2D DQ MAS 的 F_1 维是双量子跃迁谱 (DQ), F_2 维是通常的单量子跃迁谱 (SQ)。只有空间接近 (距离 $< 0.5 \text{ nm}$) 的核才会有双量子 (DQ) 相干, 在 $(\omega_a, \omega_a + \omega_b)$ 处和 $(\omega_b, \omega_a + \omega_b)$ 处出现非对角相关峰。 ($\delta = 1.0, 6.0$) 和 ($\delta = 5.0, 6.0$) 相关峰的出现说明方钠石笼中非骨架 AlOH (L 酸位) 和桥式 $-\text{OH}$ (B 酸位) 存在空间邻近。同时, 另一对相关峰 ($\delta = 2.8, 7.1$) 和 ($\delta = 4.3, 7.1$) 说明了超笼中 L 酸位和 B 酸位的空间邻近。此外, 相关峰 ($\delta = 4.3, 5.3$) 虽较弱, 仍可分辨清楚, 考虑到 $\delta = 1.0$ 的谱峰已明确归属为方钠石笼中骨架外 AlOH , 该非对角峰预示超笼中 B 酸位和方钠石笼中 L 酸位也存在空间邻近。结合吸附 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -丙酮的 ^{13}C NMR 实验和量化计算, 该作者揭示了骨架铝的最可能结构 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 和 AlOH^{2+} 以及 L 酸和 B 酸的协同作用机理。

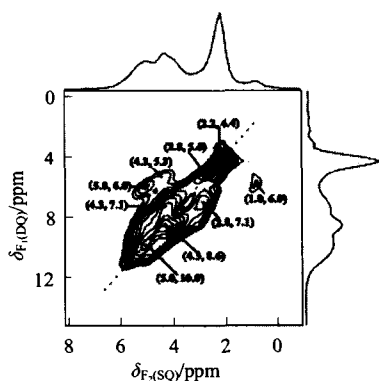


图 15 脱铝 HY 的 ^1H 2D DQ MAS NMR^[19]

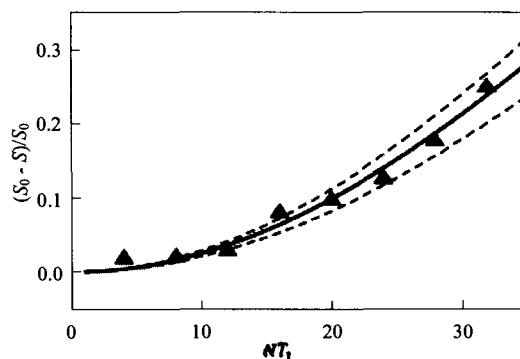
4 双共振

4.1 REDOR^[20]

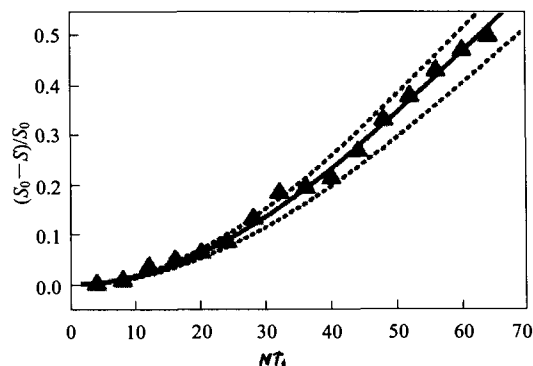
魔角旋转 (MAS) 平均了异核间的偶极相互作用。但这种对时间的平均效果, 如果被与转子同步的射频脉冲打破, 异核间的偶极相互作用便无法抵消了, 通常称为重耦 (redcoupling)。Al 等 $I > 1/2$ 的核自旋 S 和 C、H、P 等 $I = 1/2$ 的核自旋 I 的重耦导致了信号相位发散 (dephasing)。改变重耦时间, 根据一系列相位发散程度不同的信号强度变化, 测定 $I > 1/2$ 的四极核和 $I = 1/2$ 的非四极核间距的方法, 称作 REDOR^[21]。

固体酸中的酸性质子和吸附在固体酸表面的丙

酮羰基之间形成氢键会使羰基的 ^{13}C NMR 谱峰向低场移动 (化学位移增大), 移动幅度反映了固体酸的强度。按酸性超过 $100\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 才能划分为固体超强酸的界限, 吸附在超强酸 (HPW) 上的 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -丙酮的羰基化学位移, 不能小于吸附在 $100\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 上的数值 ($\delta = 245$)。HPW 中的非水合质子可能属于 Keggin 单元中不同的 O 原子, 每个 P 原子周围有 3 个 H 原子, 因此可能会有多个 H—P 间距, 但 ^1H MAS NMR 中没能分辨出不同的质子, 用 $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR 法求 H—P 间距时, 只好假设 3 个 H—P 间距相同。用 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -丙酮作为探针, 发现在脱水的 HPW 中存在两种孤立的酸性质子, 一种强酸性质子 (羰基碳的化学位移 $\delta = 235$) 的酸性比分子筛强, 但比 $100\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 弱; 另一种酸性质子的强度达到了超强酸的阈值 (羰基碳的化学位移为 $\delta = 246$)。为了确定酸性质子的具体位置, 作者用 $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR 方法测量了丙酮的羰基碳与 HPW 中心 P 原子之间的距离。两个 ^{13}C 富集的羰基碳原子谱峰 ($\delta = 235, \delta = 246$) 都有 REDOR 效应, 以 NT_r 为横坐标 (N 是转子周期数, T_r 是相位发散周期), $\Delta S/S_0$ 为纵坐标 ($\Delta S = S_0 - S$, S_0 是基准信号, S 是偶



(a) 按 $\delta = 246$ 谱峰拟合 $R_{C-P} = 0.74 \text{ nm}$



(b) 按 $\delta = 235$ 谱峰拟合 $R_{C-P} = 0.80 \text{ nm}$

图 16 吸附在磷钨酸 (HPW) 上的 $\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{C}\text{-CO-CH}_3$ 的 $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR 测试结果^[20]

220°C 下脱水 2 h, MAS 转速为 $(4000 \pm 2) \text{ Hz}$

▲ 实测 $\Delta S/S_0$ 值, 实线是拟合曲线, 虚线为对应 R_{C-P} 的偏差 $\pm 0.02 \text{ nm}$

极发散信号)的曲线如图 16 所示。根据 $\delta=246$ 谱峰的 $\Delta S/S_0$ 拟合曲线求出 R_{C-P} 为 0.74 nm, 见图 16(a); 根据 $\delta=235$ 谱峰的 $\Delta S/S_0$ 拟合曲线求出 R_{C-P} 为 0.80 nm, 见图 16 (b)。结合量化计算, 可以确定两类酸性质子分别位于 HPW 表面的 O_d 和 O_c 氧原子上, 前者为强酸位, 后者为超强酸位。对角线上有 4 个自相关峰: ($\delta=4.3, \delta=8.6$) 归属为超笼中的 B 酸位, ($\delta=5.0, \delta=10.0$) 归属为方钠石笼中的 B 酸位, ($\delta=2.2, \delta=4.4$) 归属为脱铝后产生的一SiOH, ($\delta=2.8, \delta=5.6$) 归属为骨架外 Al 上的一OH。这些自相关峰的出现说明了上述同种羟基不是孤立的, 而是空间临近(距离 < 0.5 nm), 这与用其它方法发现 HY 中至少有 6 对 B 酸位的距离在 0.6 nm 以内是一致的。

4.3 TRAPDOR^[21]

REDOR 依赖于磁化矢量完全翻转的几率, 因四极核完全翻转较难, 只有大约 70% 的偶极耦合能实现重耦。为了增强偶极耦合的灵敏度, TRAPDOR 改用连续波代替 π 脉冲照射四极核, 因在旋转周期内处于绝热状态, 能实现多种跃迁, 对相位发散更有效, 而 REDOR 只对中心跃迁 ($\pm 1/2$ 能级间) 有效。

TRAPDOR 适合测定四极耦合常数大的核, 通常是观测与四极核耦合的 $I=1/2$ 核, 而且要观测两次, 一次以共振频率 (ν_L) 同时照射四极核, 一次不照射四极核。通过 $I=1/2$ 核的磁化矢量变化, 间接测定耦合作用。如图 17 所示, 两次差谱显示 $\delta=-46$ 的 ^{31}P 与四极核 ^{27}Al 耦合 (相邻), 其它谱峰对应的 ^{13}P 与 ^{27}Al 不相邻。

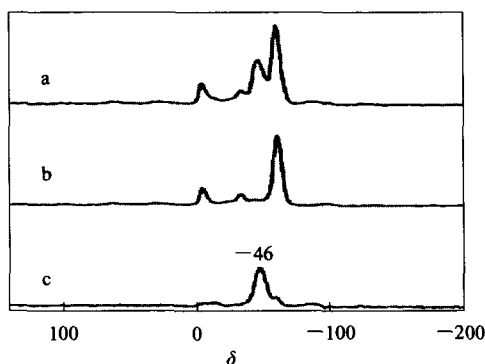


图 17 $^{31}\text{P}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR / (TMP) 脱水 HY 的谱图^[21]
a—未照射 S 核 (Al); b—照射 S 核 (TRAPDOR); c—a 和 b 的差谱

4.3 REAPDOR^[22]

TRAPDOR 有时会遇到射频场功率不足或照射时间长的问题, REAPDOR 用绝热通过脉冲代替连续波来解决这一问题。脉冲宽度大约为旋转周期的 1/3, 但要仔细调节才能达到最佳值。用 REAPDOR 已成

功地测定了 $^{13}\text{C}-^{17}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ 的距离。

用 CD_3OH 作探针分子, 可以考察 H-ZSM-5 的酸性是否足以使甲醇质子化, 按照量子化学计算结果, 形成中性配合物更有利, 即一个甲醇分子通过两个氢键与 H-ZSM-5 表面作用。为了证实这一点并避免快速质子交换, 在 23 °C 下和 -73 °C 下同时观测: 在 23 °C 条件下, ^1H MAS NMR 中 $\delta=8.8$ 处的宽峰是 $\delta=14.7$ 的 B 酸质子和 $\delta=4.0$ 的羟基质子快速交换的结果; 在 -73 °C 条件下的测定结果, 支持上述归属[图 18 (a)]。 $\delta=1.8$ 处的窄峰归属为晶格缺陷上的羟基。由 -73 °C 条件下 CD_3OH 的 $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -REAPDOR 发展曲线[图 18 (b), 实线为模拟曲线], 求出 $\delta=14.7$ 处谱峰的偶极耦合常数为 1800 Hz[图 18 (b) 中曲线 (1)], 折合核间距 0.249 nm, $\delta=4.0$ 的谱峰的

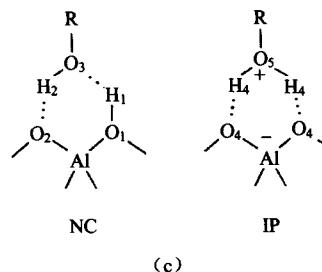
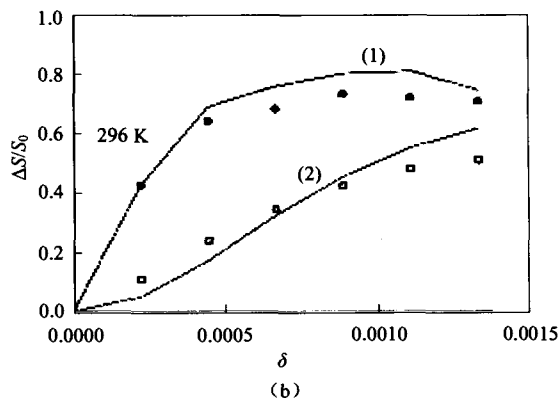
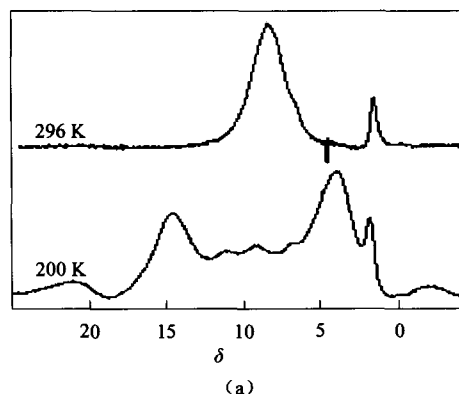


图 18 吸附在 H-ZSM-5 上的 CD_3OH 的 ^1H MAS NMR、 $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -REAPDOR 发展曲线和中性配合物 (NC) 和质子化离子对 (IP) 模型示意图^[22]

偶极耦合常数为 500 Hz[图 18 (b) 中曲线 (2)], 折合核间距 0.397 nm, 两个不同核间距的出现, 支持中性配合物 (NC) 推论, 因为质子化 (IP) 甲酸的 H-Al 核间距应大致相等, 接近于 0.27 nm[图 18 (c)]. 上述推论与 Koller 等的量化计算结果一致^[23].

5 原位测试

对固体核磁共振, 原位测试的定义不严格。一般包括抽真空、加热 (冷却)、输入探针 (反应物) 分子和装样等步骤。主要用于测定酸性和跟踪反应历程。

5.1 TMPO(TBPO)探针吸附(HZSM-5, MCM-41)^[24]

为了消除液体三甲基磷 (TMP) 的危险性, 并弥补与 B 酸位形成的 TMPh^+ 配合物化学位移范围窄 ($\delta \approx 3$) 的不足。可以用稳定性好的三甲基磷氧化物 (TMPO) 代替 TMP。

把 TMPO 和三丁基磷氧化物 (TBPO) 原位分别吸附在 H-ZSM-5 上, 根据测定的 ^{31}P MAS NMR, 可以区分孔内外的 B 酸位。用 WINFIT 软件按高斯卷积法 (Gaussian deconvolution) 分峰 (样品编号斜线是硅铝比), 硅铝比较低时, 图 19 (a) 可分辨出 7 个峰。除了 $\delta=43$ 的谱峰归属为物理吸附的 TMPO, $\delta=30$ 的谱峰归属为结晶空隙的自由 TMPO 外, 低场侧的其余 5 个峰 ($\delta=86, 75, 67, 63, 53$) 均归属为吸附在 B 酸位的 TMPO。一般, 随着分子筛中 Al 的减少, 酸浓度降低, 但酸强度增加。这与图 19 所示随着硅铝比增加, 酸性强的低场谱峰 ($\delta=86, 75$) 增强, 酸性弱的高场谱峰减弱或消失是一致的。部分水合后低场侧谱峰强度无明显改变, 支持上述归属[图 19(a)和图 19(d)]. 如果把 TMPO 改成 TBPO, 图 20 所示 $\delta=54$ 的谱峰归属为物理吸

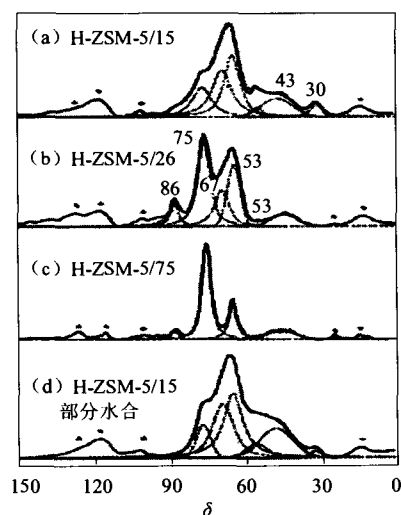


图 19 原位吸附在 HZSM-5 上的 TMPO 的 ^{13}P MAS NMR^[24]

附 TBPO。因为动力学直径太大, TBPO 只能吸附在结晶外表面, 不能进入 HZSM-5 孔道。因此, 图 20 中 3 个归属为吸附在 B 酸位的 TBPO 谱峰 ($\delta=92, 75, 71$) 与硅铝比无关, 谱峰强度基本不变。水合对谱峰强度也没有影响[图 20 (b) 和图 20 (d)], 支持上述归属。

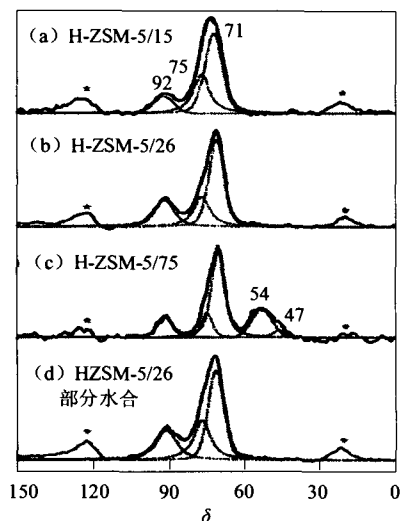


图 20 原位吸附在 HZSM-5 上的 TBPO 的 ^{13}P MAS NMR^[24]

吸附在介孔分子筛 MCM-41 上的 TMPO 和 TBPO 的 ^{13}P MAS NMR 如图 21 所示。单纯的 TMPO 和 TBPO 晶体的化学位移 (δ_c) 分别为 $\delta=39, \delta=47$ 。从它们吸附到 MCM-41 的 B 酸位上后化学位移 (δ_b) 的变化 ($\Delta\delta=\delta_b-\delta_c$) 看, 两者基本相同 ($\Delta\delta_{\text{TMPO}}$ 分别为 30、25, $\Delta\delta_{\text{TBPO}}$ 分别为 27、23)。也就是说 $\Delta\delta$ 只与酸位强度有关, 与探针烷基无关。因为已经外 B 酸位 (图 20), 参照上述规律, $\Delta\delta$ 相近的吸附

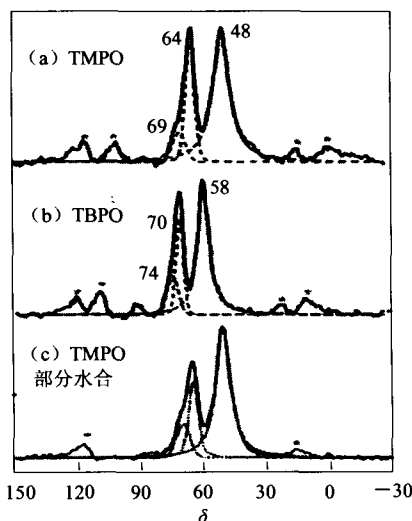


图 21 原位吸附在 MCM-41 上的 TMPO 和 TBPO 的 ^{13}P MAS NMR^[24]

把吸附在 HZSM-5 上 TBPO 的 3 个谱峰全部归属为在 H-ZSM-5 上的 TMPO 的 3 个谱峰也可以归属为外 B 酸位, 剩余的两个谱峰 ($\delta=75, 53$) 即可归属为内 B 酸位[图 19 (a)]。令人感兴趣的是有一个 H-ZSM-5 的 B 酸位 ($\delta_{\text{TMPO (H-ZSM-5)}}=86, \Delta\delta=47$) 的酸性超过了浓硫酸 ($\delta_{\text{TMPO (H}_2\text{SO}_4)}=83$)。

5.2 氘代吡啶探针吸附(H-Y)^[25]

把脱铝 H-Y [$n(\text{Si}) : n(\text{Al})=3.2$] 和未脱铝 H-Y [$n(\text{Si}) : n(\text{Al})=2.8$] 在 400 °C 下焙烧 4~5 h (真空度 $<10^{-3}$ Pa) 后吸附吡啶, 吸附氘代吡啶前后分别用手套箱法把样品转入转子。脱铝 H-Y 的高转速 (10kHz) ¹H MAS NMR 如图 22 所示, 吸附氘代吡啶后, 出现了 3 个新谱峰, 分别归属为与桥式羟基作用后生成的质子化吡啶 ($\delta=15.9$)、与吡啶形成氢键的 SiOH ($\delta=10.6$) 和吡啶环上的 D 和酸性质子交换的 H ($\delta=7.6$)。另一方面, 超笼中的桥式羟基 ($\delta=4.5$) 消失了, 而方钠石笼中的桥式羟基 ($\delta=5.2$) 依然存在, 强度有所减弱, 说明氘代吡啶尺寸较大, 难以进入方钠石笼。更令人感兴趣的是, 按每个桥式羟基吸附一个吡啶分子计算, 根据图 22 所示吸附吡啶后脱铝 H-Y 的 $\delta=15.9$ 峰面积算出的桥式羟基数目 (1.39 mmol/g) 比吸附吡啶前 $\delta=4.5$ 峰面积算出的桥式羟基数目 (1.06 mmol/g) 大约多 25%。根据图 23 所示未脱铝 H-Y 的 $\delta=15.9$ 峰面积算出的桥式羟基数目 (2.69 mmol/g) 和吸附吡啶前 $\delta=4.5$ 峰面积算出的桥式羟基数目 (2.61 mmol/g) 基本相同, 说明诱导 B 酸除了要有碱性探针分子诱导外, 与 Al 邻近的 SiOH ($\delta=2.2$) 是必不可少的, 碱性探针分子可以促成 SiOH 和邻近 Al 原子形成新的桥式羟基。

5.3 连续式原位测试装置

近年, 已商品化的用同轴玻璃管插入转子的探头, 不仅能高速旋转, 而且能从侧管排气, 还包括配套的辅助设备和控制程序 (图 24) ^[26]。反应物可

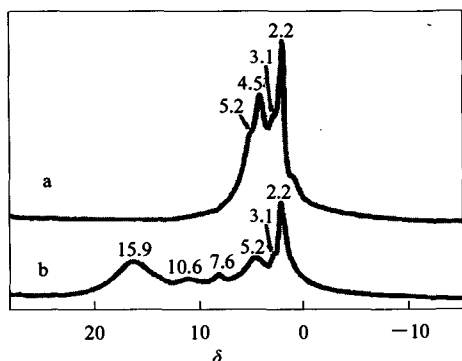


图 22 脱铝 H-Y 的 ¹H MAS NMR^[25]
a—吸附氘代吡啶前; b—吸附氘代吡啶后

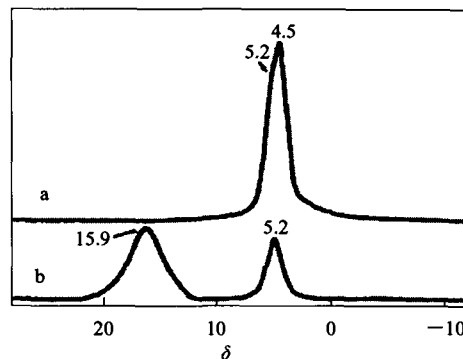


图 23 未脱铝 H-Y 的 ¹H MAS NMR^[25]
a—吸附氘代吡啶前; b—吸附氘代吡啶后

以连续加料 (CF), 也可以瞬停加料 (SF), 即通入惰性气流使反应瞬间终止^[4]。为了提高信号的灵敏度和分辨率, 原位测试时常用 ¹³C 或 ¹⁵N 等富集反应物分子中某一位置, 如甲醇的甲基碳原子、 α 烯烃的端基碳原子和环己酮肟的 N 原子等。

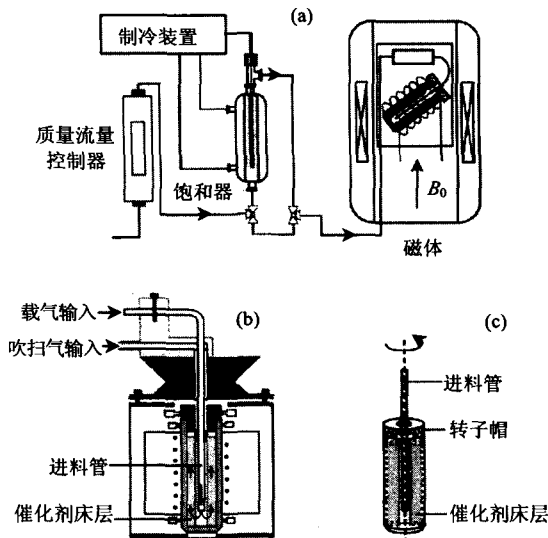


图 24 市售 CF MAS NMR 装置^[6]

5.4 ¹³CH₃OH 的连续加料 (H-SAPO-34)^[26]

图 25 显示了 H-SAPO-34 上甲醇 (¹³CH₃OH, $\delta=50$) 转变成二甲醚 (DME, $\delta=61$) 的过程 (流速 $W/F=25$ g/(h·mol), 在线色谱测出的二甲醚\乙烯、丙烯、丁烯和丁烷收率 ($Y_{\text{DME}}, Y_{\text{C}_2}, Y_{\text{C}_3}, Y_{\text{C}_4}$) 见图 25 左侧。根据图 25 右侧所示甲醇中 ¹³C 谱峰的变化可知, 温度升高到 200 °C 时, 甲醇转化成 DME, 继续升高温度到 300 °C, 色谱中出现低碳烯烃和烷烃, CF¹³C CP/MAS NMR 中 $\delta=15\sim 25$ 出现了烷基碳谱峰, $\delta=125\sim 131$ 出现了烯碳和芳碳谱峰, 说明 DME 继续转化成了烃类。

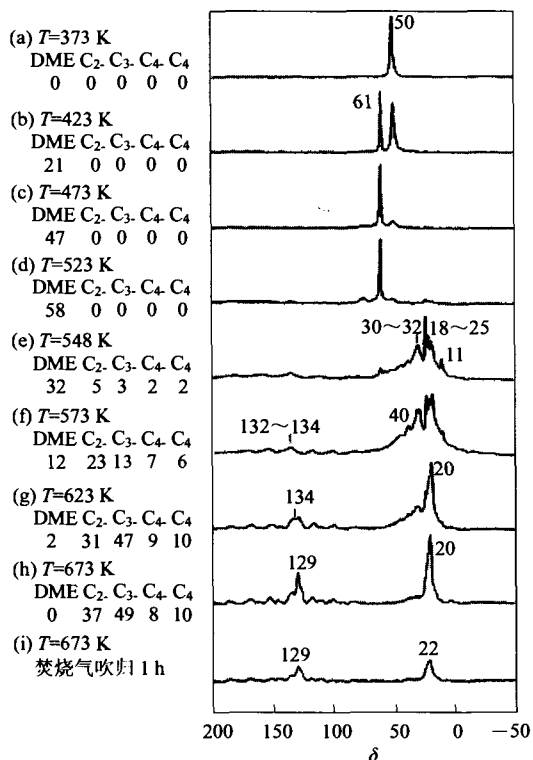


图 25 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}/\text{H-SAPO-34}$ 的 CF ^{13}C CP/MAS NMR^[26]
(100~400 °C)

5.5 $^{13}\text{CH}_2=^{13}\text{CH}_2$ 的脉冲瞬停加料 (H-ZSM-5)^[27]

最简单的脉冲瞬停加料程序如图 26 底部所示。反应物受脉冲控制一次加入原位反应器, 在催化剂床层上停留 t 时间后, 用脉冲控制阀输入冷却的惰性气体瞬间终止反应。瞬停脉冲降温所需的时间因反应温度而异, 最短可以在 200 ms 内完成降温^[10]。

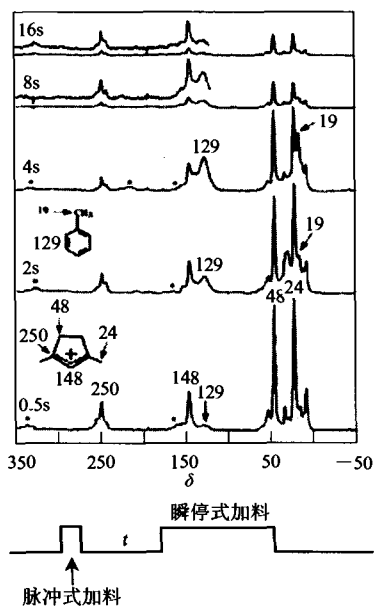


图 26 $^{13}\text{CH}_2=^{13}\text{CH}_2$ 及反应产物的 SF ^{13}C CP/MAS NMR^[27]

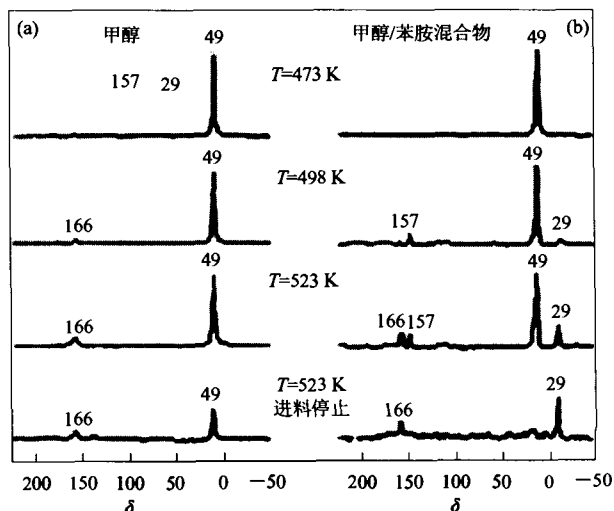
把 ^{13}C 富集的乙烯注入装有 H-ZSM-5 催化剂的原位反应器, 停留 0.5s、2s、8s、4s、16s 后, 通过瞬停脉冲终止反应, 然后把样品分别转移到转子中。根据图 26 所示 ^{13}C CP/MAS NMR 测定结果可知, 芳构化反应先生成环戊基正离子 ($\delta=24, 48, 148, 250$), 后才生成甲苯 ($\delta=19, 129$)。

5.6 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 和苯胺的变温脉冲瞬停加料 (CsOH/Cs, Na-Y)^[28]

如图 27(a)所示在 H-Y 催化的苯胺烷基化过程中 [n (甲醇): n (苯胺)=1:4], 如果仅不间断输送 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, 反应温度从 200 °C 升到 250 °C, 甲醇 ($\delta=49$) 谱峰基本不变, 但从 $\delta=166$ 谱峰可知部分甲醇已转化成醛。终止输送 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 后, 甲醇 ($\delta=49$) 和甲醛 ($\delta=166$) 谱峰都减弱。如果同时输送 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 和苯胺, 如图 27 (b) 所示, 200 °C 时只有甲醇谱峰, 225 °C 时, $\delta=29$ 处出现了 N -甲基苯胺谱峰, $\delta=157$ 处出现了 N -亚甲基苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}_2$) 的谱峰。继续升温到 250 °C, 不仅 $\delta=29$ 的谱峰增强, $\delta=166$ 又出现了新谱峰, 说明分子筛表面生成了甲醛, 且 N -甲基苯胺增多。之后用冷却氮气吹扫, 甲醇进料瞬停, 再升温到 250 °C, 甲醇和 N -亚甲基苯胺谱峰均消失, 只有 N -甲基苯胺的谱峰增强了, 说明 N -亚甲基苯胺只是苯胺烷基化过程中的中间产物。

6 核磁共振成像

核磁共振成像需要配备宽腔探头和多脉冲自旋回波脉冲程序的波谱仪。整体分辨率虽然只有数十到数百微米, 但它除了具有测定样品时非侵入和非破坏性等优点外, 还独具化学特征性, 即可以分别测定不同原子核的图像。这些图像包括扩散像、流



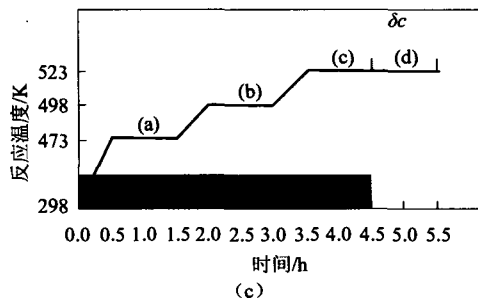


图 27 $^{13}\text{C}\text{H}_3\text{OH}$ (a) 和苯胺/ $^{13}\text{C}\text{H}_3\text{OH}$ 混合物 (b) 及反应产物的 ^{13}C SF MAS NMR^[28]

速像、化学组成像、孔分布像、温度像等。NMR 孔隙学的基础是原子核信号强度受弛豫过程控制，而弛豫过程的快慢又受原子核所在孔隙大小控制。下面以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 挤条和颗粒为例，介绍 MRI 在多孔载体材料和负载型催化剂表征、催化剂床层结构表征、床层和催化剂颗粒间传质过程和多相催化反应器过程监控方面的应用实例^[29]。

6.1 挤条过程

用 ^1H MRI 观测氧化铝单片挤条中的水分，根据水的弛豫时间已知在最初 24 h 内自由水已经基本挥发，孔道中为加快干燥充满的吸附剂氧化铝粉末，因为观测的是 ^1H ，氧化铝吸附剂不应该出现信号，但图 28 方格中信号明显说明几分钟内水分就穿过独石孔壁渗透到了氧化铝吸附剂中。图中箭头所指的氧化铝单片裂纹。是由于新鲜挤条接触吸附剂后导致毛细管压梯度增大造成的。因此挤条中水含量高时，为了保持挤条完整和不变型，应该缓慢脱水。

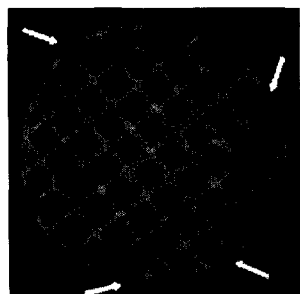


图 28 氧化铝挤条的 ^1H MRI^[29]

6.2 浸渍过程

载体要浸渍活性组分（或前体）后才能成为催化剂。磷酸盐改性的加氢脱硫催化剂 $(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 ^{31}P MRI 见图 29，其中 (a)、(b) 为干燥前，(c)、(d) 为干燥后。(a)、(c) 为浸渍途中（100 min）取样，(b)、(d) 为浸渍完成后（18.5 h）取样。比较 (c) 和 (d) 可知，随着浸渍时间增加，磷酸盐

在固相和液相中的分布改变，固相中磷酸盐含量增多（颜色浅表示信号强）。该实例说明 MRI 方法适合动力学研究。

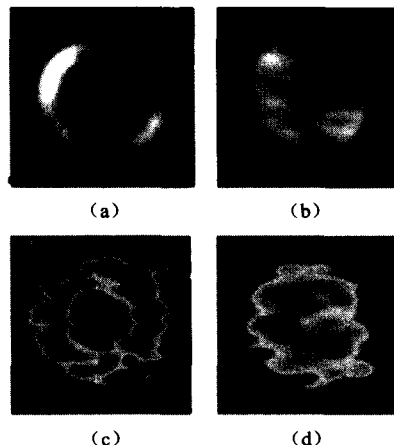


图 29 ^{31}P MRI 表征磷酸盐在氧化铝小球中的分布^[29]

6.3 床层填充

催化剂制备完成之后，还要装填到反应器中。填充状态的细节非常重要，因为填充状态的微小改变也会明显改变反应器的性能。填充状态的 MRI 基础一般是间接观测用液体饱和的催化剂颗粒或充满催化剂间隔的液体，如图 30 所示。最近已经发展到用常规的谱仪（液体）就能成功地测定氧化铝挤条和堇青石单块的图像。平均壁厚为 0.5 mm，孔道为 2 mm × 2 mm 的氧化铝单石片断如图 31 所示。左壁偏弧形且明显比其他壁厚，和取材来源一致，因为它是从一块大的柱状单石切下的，左壁对应于取材的外壁。

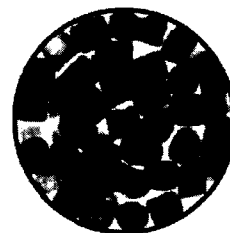


图 30 部分水饱和的氧化铝挤条床层的二维 ^1H MRI 图像^[29]
(玻璃管中，深色表示信号强，装在圆柱玻璃管中的柱状氧化铝挤条被水部分饱和，深色图像的信号强度高)

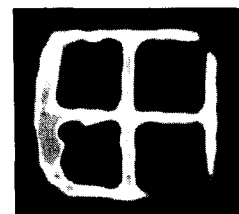


图 31 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单石的 ^{27}Al MRI 二维图像^[29]
(成像时间 17 min)

6.4 传质过程

传质过程通常控制着整个催化反应器性能。MRI 可以从几方面表征传质过程, 这方面的应用最具发展前途。催化过程的变化往往发生在反应开始瞬间, MRI 虽然不可能聚焦于某一活性催化中心, 然而可用于 Operando 研究, 表征催化剂和反应器形态及其中的反应。MRI 最适合研究气-液-固催化反应器中液相反应物和产物的分布, 如 α -甲基苯乙烯 (AMS)、正庚烯和正辛烯等不饱和烃在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的加氢反应。探头可耐 100 °C 高温。早期获得一张 2D 图像要 4 min, 所以无法作动力学研究。现在第一张 2D 图像用 0.5 min 就能得到, 后续 2D 图像只要 2~3 s 就能得到, 具备了动力学研究的条件。图 32 是规则填充了 15 粒 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (直径 4.2 mm) 的反应器的 ^1H MRI 图象, 共 5 层, 每层 3 粒。最上面一个没有负载金属, 只起分配器作用。图象显示顶层和底部两层的催化剂颗粒上开始了反应, 显像颗粒表示充满了液体, 发生反应后, 颗粒图像的全部或部分会消失。60 min 时第 4 层的一个催化剂图像全部消失, 68 min 时, 图像又部分恢复, 说明从邻近颗粒得到了液体, 该过程反映了化学反应中传质过程、热交换过程和相转移过程中的相互耦合现象。在没有化学反应的情况下, 毛细管力使液体呈均匀分布状态, 而在放热的化学反应中, 这种相平衡可能局部被破坏, 使反应器失去控制。

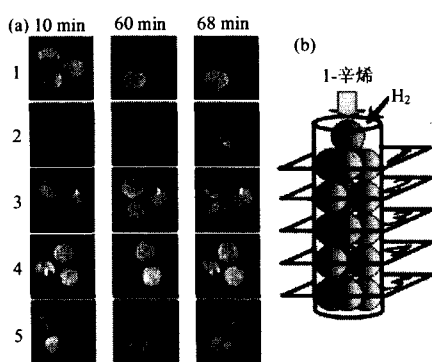


图 32 球状催化剂颗粒 ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4.2 mm) 规整排列在床层中液相物质分布的 2D ^1H MRI 图像^[29]

(顶部为注入 1-辛烯后经过的时间, 浅色图像的信号强度高)

对催化材料研究有用的固体核磁共振技术还有一些。如 ^{129}Xe NMR 技术对催化材料改性和失活过程中分子筛孔道尺寸变化的表征, 脉冲梯度场技术 (PFG) 对反应物分子在催化材料中扩散的表征^[30]。限于篇幅限制, 请参阅相关综述和专著^[31]。

7 结 语

虽然 DOR 和 DAS 等针对 ^{27}Al 等 $I > 1/2$ 核的新技术没有像 MAS 那样得到广泛应用, 但近年来发展较快的 2D MQ MAS 开辟了更全面表征分子筛骨架内外 Al 的新途径, 可能会越来越多地替代 ^{27}Al MAS NMR 表征催化材料中 Al 的分布。原位 NMR 也是 21 世纪在催化材料研究中发展较快的实验方法, 国外配套装置已商业化, 并有多部综述和专著发表。中国科学院大连化物所和武汉物理所用自行组装的原位实验装置取得了很多研究成果。MRI 对载体、催化剂、反应器状态和传质过程的研究国外刚起步, 国内尚未见研究论文发表。

固体核磁共振技术也有局限性, 如适合观测催化材料整体, 但不适合观测特定部分; MRI 虽能对指定位置成像, 但分辨率较低; 不适合测定金属氧化物等顺磁性催化材料等。随着仪器和测试方法的发展, 特别是催化工作者对新技术的了解和掌握, 通过扬长避短, 固体核磁共振技术必将在炼油和化工催化材料研发过程中发挥更大的作用。

致谢: 中国科学院武汉物理所邓风研究员、原子与分子科学研究所刘尚斌研究员、北京大学李宣文教授为本文提供了宝贵的材料和意见, 在此一并表示衷心地感谢。

符 号 说 明

- A_{Si} ——Si 原子的谱峰面积
- CQCC——四极耦合常数 (MHz)
- eQ ——电四极矩
- h ——普朗克常数
- l ——核自旋量子数
- m ——Si 原子四周的邻近 Al (Si-O-Al) 原子个数
- $n(\text{Al}_T)/\text{u.c.}$ ——单位晶胞内的骨架 Al 原子数
- p ——水热脱铝的蒸汽压 (KPa)
- SOQE——二阶四极效应参数 (MHz)
- ν_{cg} ——谱峰重心的频率
- ν_{rot} ——样品旋转频率
- σ ——化学屏蔽张量
- σ_{iso} ——化学屏蔽常数
- $\delta_{F_1}, \delta_{F_2}$ ——谱峰在二维 (2D NMR) 谱的 F_1 维和 F_2 维的化学位移
- δ_{iso} ——各向同性化学位移
- η ——电场梯度 (EFG) 对称参数 (圆柱型对称的电场梯度 $\eta=0$)

参 考 文 献

- [1] Engelhardt G, Michel D. High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites [M]. Chichester: John Wiley&Sons, 1987: 8-74.
- [2] MacKenie K J D, Smith M E. Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials[M]. Amsterdam: Pergamon, 2002: 111-197.
- [3] Klinowski J, ed. New Techniques in Solid-State NMR: Topic in Current Chemistry 246[M]. Berlin: Springer, 2005: 1-14.
- [4] Haw F H. In Situ NMR. In Haw F H. In-situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 53-85.
- [5] Weckhuysen B M ed. In-Situ Spectroscopy of Catalysts[M]. California: American Scientific Publishers, 2004: 177-218.
- [6] Jiao J. Quantitative characterization of aluminum in non-hydrated zeolite catalysts by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy[D]. Stuttgart, Germany, the Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart, 2006.
- [7] Hunger M. In situ NMR spectroscopy in heterogeneous catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2004, 97: 3-12.
- [8] Palkovits R, Yang C, Olejnik S, et al. Active sites on SBA-15 in the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam[J]. *J. Catalysis*, 2006, 243: 93-98.
- [9] Zhuang J, Ma D, Yan Z, et al. Solid-state MAS NMR detection of the oxidation center in TS-1 zeolite by in situ probe reaction[J]. *J. Catalysis*, 2004, 221: 670-673.
- [10] Klinowski J, ed. New Techniques in Solid-state NMR: Topic in Current Chemistry 246[M]. Berlin: Springer, 2005: 34-46.
- [11] 石磊, 邹雁, 庄继华, 等. 介孔分子筛 SBA-15 中表面羟基及模板剂去除的 ^1H 核磁共振研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2002, 41(3): 313-316.
- [12] Fernandez A B, Lezcano-Gonzalez I, Boronat M, et al. NMR spectroscopy and theoretical calculation demonstrate the nature and location of active sites for the Beckmann rearrangement reaction in microporous materials[J]. *J. Catalysis*, 2007, 249: 116-119.
- [13] 陈雷, 邓风, 叶朝晖. H-ZSM-5 分子筛焙烧脱铝的 ^{27}Al MQ MAS NMR 研究[J]. 物理化学学报, 2002, 18: 786-790.
- [14] MacKenie K J D, Smith M E. Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials[M]. Amsterdam: Pergamon, 2002: 283-291.
- [15] Weihe M, Hunger M, Breuninger, et al. Influence of the nature of residual alkali cations on the catalytic activity of zeolites X, Y and EMT in their bronsted acid forms[J]. *J. Catalysis*, 2001, 198: 256-265.
- [16] Klinowski J ed. New Techniques in Solid-State NMR: Topic in Current Chemistry 246[M]. Berlin: Springer, 2005: 142-194.
- [17] Zhuang J, Ma D, Yang G, et al. Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking[J]. *J. Catalysis*, 2004, 228: 234-242.
- [18] 陈雷, 邓风, 叶朝晖. 铝在 MCM-22 分子筛骨架上分布的 ^{27}Al MQ MAS NMR 研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19: 805-809.
- [19] Li S, Zheng A, Su Y, et al. Bronsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 11161-11171.
- [20] Yang J, Janik M J, Ma D, et al. Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in kegglin 12- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: A combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 18274-18280.
- [21] Jerschow A. Dipolar and scalar couplings in solid state NMR of quadrupolar nuclei[J]. *Monatshfte fur Chemie*, 2002, 133: 1481-1496.
- [22] Wullen L, Koller H, Kalwei M. Modern solid state double resonance NMR strategies for the structural characterization of adsorbate complexes involved in the MTG process[J]. *PCCP*, 2002, 4: 1665-1674.
- [23] Sutovich K J, Peters A W, Pakiewicz E F, et al. Simultaneous quantification of bronsted- and lewis-acid site in a USY zeolite[J]. *J. Catalysis*, 1999, 183: 155-15.
- [24] Zhao Qi, Chen Wenhua, Huang Shingjong, et al. Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 4462-4469.
- [25] 胡伟, 罗晴, 李申慧, 等. 用固体核磁共振谱定量研究脱铝 HY 分子筛中碱“诱导”的 Bronsted 酸性位[J]. 物理化学学报, 2006, 22: 1233-1237.
- [26] Hunger M, Weitkamp. Nuclear Magnetic Resonance. In Weckhuysen B M, ed. In-situ Spectroscopy of Catalysts[M]. Stevenson Ranch, California: American Scientific Publishers, 2004: 186-212.
- [27] Haw F H. In Situ NMR. In Haw F H. In-situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis[M]. Weinheim: Wiley-VCH: 2002: 65-70.
- [28] Wang W, Seiler M, Ivanova I I, et al. In Situ stopped-flow(SF) MAS NMR spectroscopy: a novel NMR technique applied for the study of aniline methylation on a solid base catalyst[J]. *Chem. Commun.*, 2001, 1362-1363.
- [29] Koptyug I V, Lysova A A, Sagdeev R Z, et al. Application of multinuclear MRI and solid state MRI in heterogeneous catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126: 37-43.
- [30] Krutyeva M, Vasenkov S, Yang X, et al. Surface barriers on nanoporous particles: A new method of their quantitation by PFG NMR[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 104: 89-96.
- [31] Bell A T, Pines A. NMR Techniques in Catalysis[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994: 69-137.

· 化工专利 ·

一种乙醛标准气体的制备方法

公开(公告)号: CN101088976 公开(公告)日: 2007.12.19

本发明解决了由于乙醛溶液易聚合成三聚乙醛、无法采用真空瓶直接制备乙醛标准气体的问题。该方法是将乙醛溶液加入到已抽真空的真空瓶中,乙醛气化,然后加热使乙醛溶液中的三聚乙醛解聚为乙醛气体,之后降至室温后,用惰

性气体稀释至常压,即可制得乙醛标准气体。与目前常用的乙醛标准气体制备方法相比,本发明具有快速、简便、准确、操作费用低等优点,可以根据实际需要,随用随配,不受有效期的限制,不易造成浪费。所制得的乙醛标准气体可稳定放置 24 h,用于环境大气及工业废气中乙醛的测定方便、快捷、准确。