

MAS ^{29}Si 核磁共振谱对丝光沸石脱铝的研究*

薛志元 戴林森 李全芝 张红浪

(复旦大学分析测试中心, 上海) (复旦大学化学系, 上海)

摘 要

本文通过固体 NMR 的 MAS 谱, 对丝光沸石脱铝过程的跟踪, 得到如下的结果: 从 ^{29}Si 谱的归属, 证实了丝光沸石属四组不等价硅、铝离子通过氧桥形成的结构。脱铝是按 T(1), T(2), T(4) 和 T(3) 顺序进行, 并估计了脱铝各阶段的脱铝量和它们的位置。

关键词: 丝光沸石, ^{29}Si 高分辨核磁共振谱, 脱铝序

一、引 言

分子筛脱铝是调变分子筛吸附性、催化选择性和活性的一种重要手段。脱铝也是研究分子筛结构的重要方法^[1]。因为脱铝改变了硅的第一、二层配位的环境, 改善了硅谱的宽化, 随着脱铝直接观察到硅、铝层次分明的结构和不等价铝(或硅)层次分明的结构与 NMR 的化学位移间的关联, 从而更易确定分子筛的硅、铝有序的排列和脱铝机理。

本文通过 NMR 的 MAS 谱对分段深度脱铝丝光沸石的跟踪, 研究了每个步骤结构的变化和谱的归属, 最终推断脱铝的位置和顺序。

二、实 验

钠型丝光沸石, 硅铝比 $\text{Si}/\text{Al} = 8.92$ 是从水玻璃、硫酸铵等原料按常规方法合成。产物经 X 衍射鉴定, 属丝光沸石结晶, 杂质少。钠丝光沸石经酸交换、水蒸汽焙烧等反复处理, 得不同硅铝比的氢型丝光沸石: NaM, HD-1, HD-2, HD-3, HD-4, HD-5 等。样品水化后, 在 Bruker 公司的 MSL-300 型核磁共振仪上记录 MAS 谱。样品转子材料为 Al_2O_3 , 转速约 3K Hz, $\pi/2$, 脉冲宽度 $3\mu\text{s}$, 等待时间 10s, 累加 1000 次左右, 化学位移取 TMS 的 ^{29}Si 谱作基准。

三、结果和讨论

硅、铝的不等价性和 MAS 谱的归属: 脱铝丝光沸石的 MAS 谱图如下:

本文 1987 年 3 月 3 日收到, 1988 年 2 月 16 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

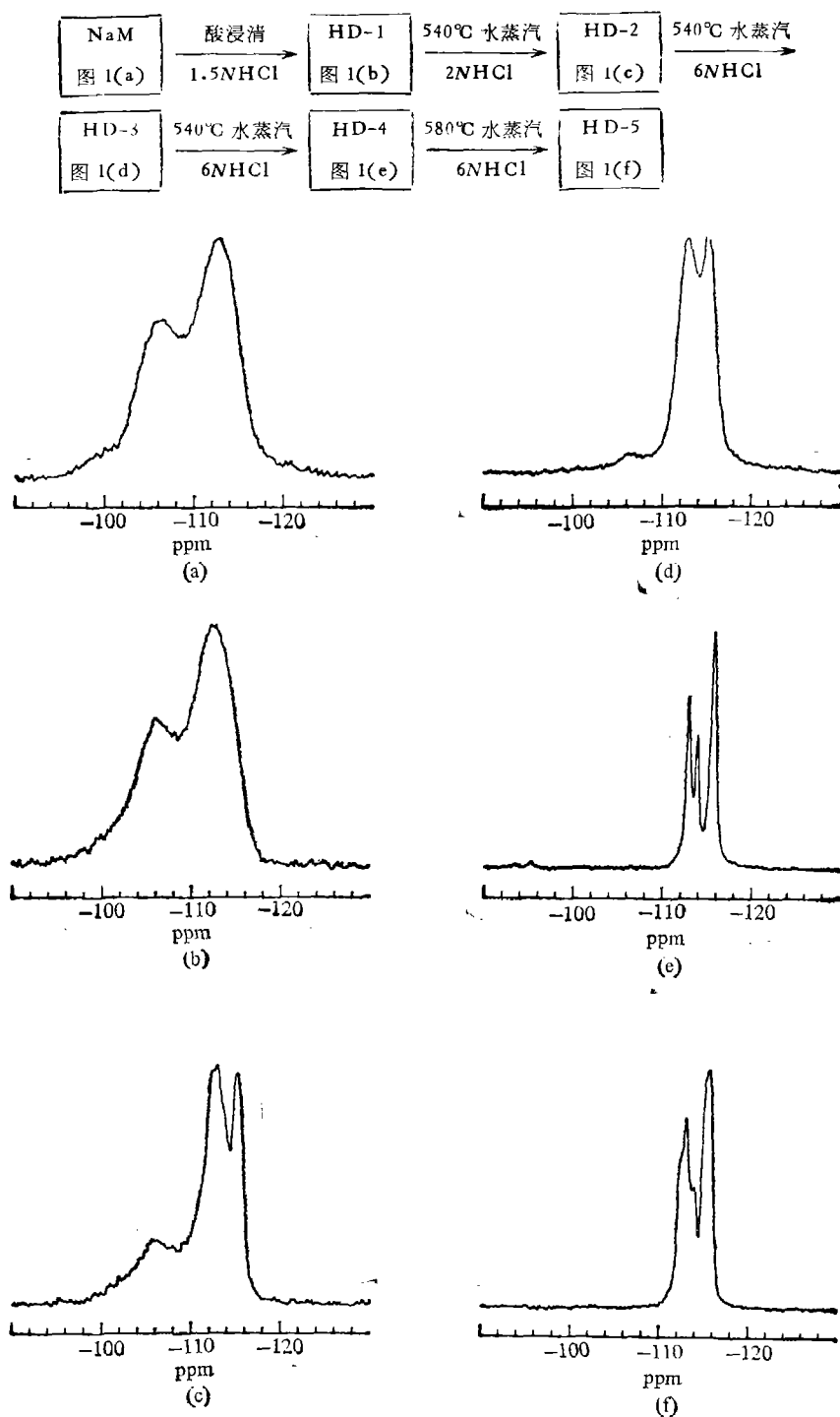


图 1 脱铝丝光沸石的 MAS—NMR 谱

((a) NaM 的 MAS 谱, (b) 以 NaM 为原料经酸交换后得 HD-1 的 MAS 谱, (c) HD-1 为原料制得 HD-2 的 MAS 谱, (d) HD-2 为原料制得 HD-3 的 MAS 谱, (e) HD-3 为原料制得 HD-4 的 MAS 谱, (f) HD-4 为原料制得 HD-5 的 MAS 谱)

钾型丝光沸石的单晶结构图^[2,3]如下, 在硅铝酸盐的同构结构 $\text{Si}(\text{O}-\text{Al})_n(\text{O}-\text{Si})_{4-n}$ 中, Ramdas 等从大量积累的 NMR 数据中, 归纳出化学位移和非键金属离子 $\text{Si}-\text{T}$ (T 为 Si 或 Al) 间的距离, d_{TT} 间的关联规律^[4].

$$\delta = 7.95n + 143.03 - 29.34\Sigma d_{\text{TT}}, \quad (1)$$

式中 δ 是以 ppm 为单位的化学位移, Σd_{TT} 是以 Å 为单位的非键相邻金属离子间的平均距离. 若以硅为中心, 经第一层配位的氧原子联结到第二层配位的金属离子, 形成的键角 $\angle \text{Si}-\text{O}-\text{T}$ 的平均值的半角正弦与 Σd_{TT} 的经验规律

$$\Sigma d_{\text{TT}} = [3.37n + 3.24(4 - n)] \sin \theta / 2, \quad (2)$$

式中 n 为同构结构 $\text{Si}(\text{O}-\text{Al})_n(\text{O}-\text{Si})_{4-n}$ 中的

n . 按丝光沸石脱铝后维持原构型的原则, 我们参考了水化丝光沸石的单晶结构的结构参数^[2]得平均键角. 丝光沸石单晶结构测定中, 认为有四种不等价的 $\text{T}(\text{Si}$ 或 $\text{Al})$ 金属离子, 分别表示为 $\text{T}(1), \text{T}(2), \text{T}(3)$ 和 $\text{T}(4)$ (见图 2 中 1—3 和 4). 对水化丝光沸石, 以 $\text{T}(1)$ 为中心通过氧桥与 T 相联的 $\text{Si}(n\text{Al})$ 单元的平均键角为 148.7° , $\text{T}(2)$ 为中心的平均键角为 156.4° , $\text{T}(3)$ 为中心时为 153.7° , $\text{T}(4)$ 为中心时为 153.1° ^[2]. 经 (1), (2) 式计算得化学位移的归属与结构参数间的关系列在表 1 中.

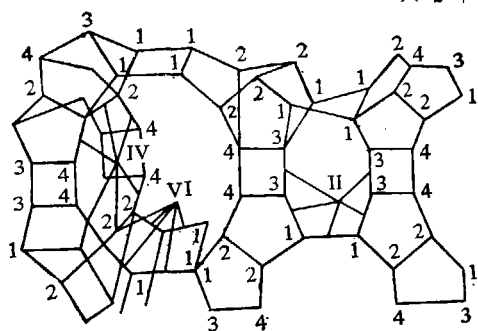


图 2 钾型丝光沸石立体图

(1—4 即为不等价原子 $\text{T}(\text{Si}$ 或 $\text{Al})$,
II, VI, IV 为 K^+)

表 1 水化丝光沸石的化学位移的计算值 (ppm)

$\text{Si}(n\text{Al})$	$\text{T}(1)$	$\text{T}(2)$	$\text{T}(3)$	$\text{T}(4)$
$n = 2$	-100.0	-104.3	-102.9	-102.0
$n = 1$	-105.4	-109.6	-108.3	-107.4
$n = 0$	-110.8	-115.0	-113.7	-112.8

在表 1 中, $\text{Si}(2\text{Al})$ 单元化学位移覆盖的范围为 $(-100.0) \rightarrow (-104.3)$ ppm, $\text{Si}(1\text{Al})$ 单元覆盖 $(-105.4) \rightarrow (-109.6)$ ppm, $\text{Si}(0\text{Al})$ 单元覆盖 $(-110.8) \rightarrow (-115.0)$ ppm, 它们相互间不交叉, 仅相邻的峰有部份的重叠. 因此在 NaM (图 1(a)) 中观察到的是以 -102 ppm 附近为肩的宽峰. $\text{Si}(1\text{Al})$ 以 -106.1 ppm 为中心处的峰最高, 它可能是 -105.4 和 -107.4 ppm 两峰为主叠加后形成的. 因为在脱铝的特殊阶段分别观察到 -105.8 和 -106.9 ppm (图 1(c, d)) 的峰值. 所以在 NaM 中, $\text{Si}(1\text{Al})$ 单元结构在 $\text{T}(1), \text{T}(4)$ 中较 $\text{T}(2), \text{T}(3)$ 的多一些. 第三组覆盖 $(-110) \rightarrow (-115)$ ppm 的宽峰, 硅铝比低时, -112 ppm 为顶峰, 随着脱铝分裂出 -113, -114 和 -115 ppm 峰, 它们的强度也随着脱铝变化着. 深度脱铝后, $\text{Si}(2\text{Al}), \text{Si}(1\text{Al})$ 单元的峰消失, 而 $\text{Si}(0\text{Al})$ 单元的峰不仅相对强度增加, 峰宽也变狭, 得四个可分辨的峰: -112.0, -113.0, -114.0 和 -115.5 ppm (见图 1(f)), 与表 1 中 $n = 0$ 行列出的非常一致. 表中的值是从硅铝比为 5 的水化的钾型丝光沸石, 结合经验公式 (1)(2) 得来的. 它能与我们按常规方法合成的水化沸石经深度脱铝后的结果一致. 这点足以说明脱铝过程中, 分子筛确能维持同构, 并且不依赖原料的来源. 最终显示的 -112.0, -113.0, -114.0 和 -115.5 ppm 分别归属不等价硅的位置 $\text{T}(1), \text{T}(4), \text{T}(3)$ 和 $\text{T}(2)$. 其实在 $\text{Si}(2\text{Al}), \text{Si}(1\text{Al})$ 等单元中都有这四组不等价

的峰,但因配位的铝离子的四极矩效应和未消除的偶极作用的效应加宽了线宽,观察到的峰是它们叠加后的宽峰,峰顶值是它们间强度最强的一个。

从图 1 中看到,化学位移值指示出硅离子周围的金属离子的配位环境。如已知 ^{29}Si 的强度,通过下式^[4]

$$\text{Si}/\text{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (3)$$

可计算骨架硅铝化。这首先在等价的 X, Y 型分子筛上实现。对具有不等价 $\text{Si}(n\text{Al})$ 单元的对象,应从每一组不等价 ^{29}Si 谱中,分别算出它们不等价金属离子的硅铝比后,然后计算其总和,才是精确的。但是这里的 $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(0\text{Al})$,只有邻间的峰有部分重叠,不等价 T 对应同一的 $\text{Si}(n\text{Al})$ 单元且交叠成一宽峰。正如 NaM 中,三个宽峰分别对应着表 1 中的 $n = 2, 1, 0$ 。每一宽峰中包含的四个不等价 T 都有等同铝的配置,因此可看作等价 T 的 $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(1\text{Al})$ 和 $\text{Si}(0\text{Al})$ 单元,从而分割峰的面积,计算它们的强度,由(3)式计算骨架硅铝比。对那些脱铝后 $\text{Si}(0\text{Al})$ 单元分裂的峰,叠加它们的面积作为 $\text{Si}(0\text{Al})$ 的强度。表 2 列出 ^{29}Si 峰的强度和结构硅铝比。并假定脱铝时结构硅不损失,即含量始终维持 40 个 /u.c.,从而计算铝的含量。

表 2 ^{29}Si 谱的峰强度的分配

样品 强度 I_{Si} n	NaM	HD-1	HD-2	HD-3	HD-4	HD-5
2	8.75					
1	27.34	33.1	23.59	9.08		
0	63.90	66.7	76.49	90.91	~100	~100
Si/Al	8.9	12.0	17.0	44.0		
Al/u.c.	4.5	3.33	2.4	0.9		

骨架铝离子的分配与脱铝的顺序。

在脱铝维持同构的基础上,用表 1 的化学位移值和脱铝过程的 MAS-NMR 谱(图 1(a-f)),可推断铝在占有位的脱铝条件与脱铝顺序。

从脱铝丝光沸石的 MAS-NMR 谱中获得脱铝的顺序是基于下面的考虑。1, 铝占有位的稳定性顺序 T(3), T(4) 大于 T(2), T(1)^[5]。2, 从脱铝后的 NMR 谱中,分析四个不等价 T 的化学位移值和相对强度的增或减,推断主要脱铝的位置,分析的依据是表 1。同时也分析脱铝前主峰位置来判断铝的占有位置。

表 3 四个不等价 T 周围第 1, 2 层的配位^[2]

T(1)—O(1)—T(3)	T(2)—O(2)—T(4)	T(3)—O(4)—T(4)	T(4)—O(10)—T(4)
—O(3)—T(2)	—O(5)—T(2)	—O(9)—T(3)	—O(4)—T(3)
—O(6)—T(1)	—O(8)—T(2)	—O(1)—T(1)	—O(2)—T(2)
—O(7)—T(1)	—O(3)—T(1)	—O(1)—T(1)	—O(2)—T(2)

O(1), ..., O(10) 为不等价位置的骨架氧原子, 结合图 2 的 T 位置可推算它们在图 2 结构上的位置, 例如 T(4) 与 T(4) 联结是通过 O(10), T(3) 与 T(4) 联结是通过 O(4) 等。由表 3 看出, 在 Si(1Al) 单元中, 若表 3 第一列中的 T(1) 为铝占有, 则第二层配置的 T(3), T(2), T(1), T(1) 必为硅原子占有, 由它们延伸联结的 T 原子 (对占有铝的 T(1) 为第四配位层) 亦必为硅原子占有, 否则 T(3), T(2), T(1), T(1) 将不属 Si(1Al) 单元而为 Si(2Al) 单元。因此在 Si(1Al) 单元中 T(1) 位铝的脱除将引导到 Si(0Al) 单元中峰强增加的比例为 $T(1):T(2):T(3) = 2:1:1$ 。同理 Si(1Al) 单元中 T(2) 位铝的脱除, 引导到 Si(0Al) 单元中峰强为 $T(2):T(4):T(1) = 2:1:1$, 而 T(3), T(4) 位铝的脱除分别导致 Si(0Al) 单元中 T(1), T(2) 位 ²⁹Si 有相对大的增长。

由 NaM 脱铝转化为 HD-1, 表示在图 1(a, b) 中, 将二图的 Si(0Al) 单元复合, 发现形状和强度变化不大, 而 Si(1Al) 与 Si(2Al) 面积比, HD-1 明显地大于 NaM, 其值列在表 2 中。这变化说明这过程主要是由 Si(2Al) 向 Si(1Al) 转化。Derouane^[5] 等对丝光沸石的骨架原子的稳定性作了理论分析, 认为 T(4), T(3) 都较 T(1), T(2) 位铝稳定, 因此当 T(1), T(2) 位占有铝时, 它们将较 T(3), T(4) 位易于脱除。若 T(1) 属 Si(2Al) 单元中铝的占有位置 (见表 3), 第一层 O(1), O(3), O(6), O(7); 第二层 T(3), T(2), T(1), T(1); 第三层又是氧, 第四层为 T, 这一层必须为铝占有, 占有数即为构成 Si(2Al) 单元数, 当铝在第四层上分配机会均等时, 则 T(1) 位铝的脱除, 导致 Si(1Al) 单元峰的增强为 $T(1):T(3):T(2) = 2:1:1$; 同理若是 Si(2Al) 单元中 T(2) 位占有铝的脱除, 将导致 Si(1Al) 单元中强度比 $T(2):T(4):T(1) = 2:1:1$ 。则脱 T(1) 位铝, Si(1Al) 单元中将增强 -105.4ppm 附近的峰, 脱 T(2) 位铝, 增强的将是一 109.6ppm 附近的峰。图 1(b) 的 Si(1Al) 单元主峰值位于 -106.0ppm 附近, 它接近于 T(1) 的 ²⁹Si 的化学位移。又由于图 1(a, b) 的 Si(0Al) 单元, 峰的位置和形状基本上可复合, 因此可认为这过程脱除的主要是 T(1) 位的占有铝, 即使伴随一些 Si(1Al) 向 Si(0Al) 单元的转化, 脱除的也不是 T(2) 位占有的铝, 其理由是在过程中未觉察到 -115ppm 处峰的变化。

从 HD-1 到 HD-2 即图 1(b) 到 (c)。过程中突出的是一 115ppm 处的峰有较大的增强和狭化, 增强的原因是 Si(1Al) 单元中, T(2) 位占有铝有较多的脱除, 导致 Si(0Al) 单元的 T(2) 位 ²⁹Si 峰的增强, 狭化的原因是 T(2) 位铝的脱除, 减少了它的四极矩对配位的硅的作用, 并使这些硅处于 Si(0Al) 单元中, 改善了对称性, 因此使 T(1), T(2), T(4) 的 ²⁹Si 峰狭化。若不是 T(2) 而是 T(1) 位铝的脱除, 应导致 T(1), T(2) 和 T(3) 的 ²⁹Si 的强度增加, 特别是一 112ppm。但是图 1(c) 表明 -112ppm 相对 -113, -114ppm 与图 1(b) 比较无明显的增加, 突出增加的是 -115ppm, 因此不可能是 T(1) 位铝的脱除。另外图 1(b, c) 中, 在一 100ppm 附近曲线比较平滑, 不象图 1(a) 在一 112ppm 处有明显的峰肩, 因此图 1(b) 中, 即使有少数 Si(2Al) 单元存在, 从图 1(b, c) 的 Si(1Al) 单元峰值 (从 -106.0ppm 到 -105.8ppm) 变化不大来推测, 如在 Si(2Al) 单元中有脱铝仍然是 T(1) 位, 但峰强变化不大, 因此在 Si(2Al) 单元中脱除的铝在总量中甚小, 从 NMR 谱难以判断。

从 HD-2 到 HD-3, 图 1(c) 到 (d), Si(1Al) 单元的峰强度明显下降, Si(0Al) 单元中 -115ppm 略有增长, -113ppm 峰宽偏向高场。这表明 HD-2 中 T(2) 位占有铝的继续脱除, 并伴随着 T(4) 位占有铝的部份脱除。从表 3 中看出, 在 Si(1Al) 单元中 T(4) 位铝的脱除, 导致 T(4), T(3) 和 2 个 T(2) 位 ²⁹Si 峰的强增, 脱除 T(3) 位铝, 导致 T(4), T(3) 和 2 个 T(1)

位硅峰的增强。若复合图 1(c, d) 的 -113 ppm 峰, 清楚地观察到 HD-2 中的 -112 ppm 在 HD-3 中消失了, HD-3 中的 -113 ppm 峰形不对称, 向高场 -114 ppm 方向加宽, 这现象符合 T(4) 位铝脱除的特征。HD-3 的 Si(1Al) 单元的峰值位移到 -106.9 ppm 附近, 属 T(4), 但偏 T(1)。与 T(4) ^{29}Si 配置成 Si(1Al) 单元的是 T(4), T(3) 和 2 个 T(2), 从能量的稳定性考虑, 已开始脱除 T(4), T(2) 位铝保留的几率不大, 主要保留的是 T(3) 和 T(4) 位铝。

从 HD-3 到 HD-4, 图 1(d) 到 (e), 显示分辨率很好的三个峰: -112.8 , -113.8 和 -115.6 ppm, 分别归属于 T(2), T(3) 和 T(4)。其中 T(2) 有较强的强度, 未观察到 T(1), 这显然是以 T(4) 位为主的脱铝过程, 唯有 T(4) 脱铝不导致 T(1) 位 ^{29}Si 的增加。

从 HD-4 到 HD-5, 图 1(e) 到 (f), 明显的变化是图 1(f) 中 -112 ppm 峰再次显示出来。在 T(3), T(4) 位铝脱除过程中, 能导致 T(1) 位 ^{29}Si 的增长, 显然是 T(3) 位, 从峰强的变化表明这处理过程仍然有铝的脱除, 尽管在 HD-4 的图 1(e) 中已观察不到 Si(1Al) 的 NMR 共振峰, 这可能是 ^{29}Si 谱在反映铝时, 灵敏度不高的原因, 在化学分析和报道的高硅沸石的 ^{27}Al 谱中, $\text{Si}/\text{Al} = 100$ 以上, 仍能观察到铝的存在。但 ^{27}Al 本身有四极效应, 作定量测量较困难。

综上所述, 丝光沸石经酸化, 蒸汽焙烧不破坏结构, 也无晶型的转化, 始终维持着同构构型, 其脱铝的顺序是 T(1), T(2), T(4), T(3)。而 T(2), T(4) 位铝的脱除在全脱铝过程中占较长的阶段, 高温浓酸交换甚致酸洗结合高温水蒸汽焙烧才能逐步脱除。从脱铝过程推测, 四个不等价铝的相对稳定性是 $\text{T}(1) < \text{T}(2) < \text{T}(4) < \text{T}(3)$ 。

从脱铝过程中硅铝比的变化结合脱铝的顺序可粗略的估计脱铝量与占有铝的位置间的联系。由表 2 和 (3) 式可计算 Si(2Al), Si(1Al) 和 Si(0Al) 单元中硅、铝的分配, 其值列在表 4 中。从表 4 的数据, 可了解到 NaM 经酸浸脱铝转化到 HD-1 的脱铝过程。在 Si(1Al) 单元中, HD-1 的含铝量较 NaM 的多 0.60 个/u.c., 它是 NaM 的 Si(2Al) 单元中脱去一个铝转化来的。0.60 个/u.c. 需消耗 Si(2Al) 中 1.2 个/u.c., 因 0.6 个/u.c. 被脱除。NaM 的 Si(2Al) 中原有 1.75 个/u.c., 除转化为 Si(1Al) 后尚余 0.55 个/u.c., 它必然转化为 Si(0Al) 单元。若转化循着 $\text{Si}(2\text{Al}) \rightarrow \text{Si}(1\text{Al}) \rightarrow \text{Si}(0\text{Al})$, 0.55 个/u.c. 可转化为 0.275 个/u.c. 铝保留在 Si(1Al) 单元中, 0.275 个/u.c. 铝脱除可导致 4 倍的硅量 1.10 个/u.c., 符合表 4 Si(0Al) 单元

表 4 脱铝丝光沸石的硅、铝分配

	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
NaM Si Al (个/u.c.)	3.5 1.75	10.93 2.73	25.56 0.0
HD-1 Si Al (个/u.c.)		13.24 3.33	26.76 0.0
HD-2 Si Al (个/u.c.)		9.60 2.40	30.49 0.0
HD-3 Si Al (个/u.c.)		3.60 0.90	36.40 0.0
HD-4 Si Al (个/u.c.)		~	40.00 0.0
HD-5 Si Al (个/u.c.)		0	40.0 0.0

中硅的净增量是 1.20 个/u.c., 当然脱铝的过程亦不排除在 Si(2Al) 单元中同时脱除二个铝或 Si(2Al), Si(1Al) 同时脱除一个铝转化为 Si(0Al). 不管是 Si(2Al) 转化为 Si(1Al), 还是 Si(1Al) 转化为 Si(0Al), 脱除的主要是 T(1) 位. HD-1 到 HD-3 主要是 T(2) 位, 其中 HD-2 到 HD-3 有部份 T(4) 位脱除, HD-3 到 HD-4 为 T(4) 位脱除, 则由 HD-1 到 HD-4 阶段主要由 T(2), T(4) 位脱铝, 脱铝量为 3.33 个/u.c., 余下的 T(1), T(3) 位占有铝为 4.67 个/u.c. (若 Si/Al = 5 时).

不等价铝与酸性位的关联: 由单晶测定的 K⁺ 丝光沸石, K⁺ 定位在三种位置(见图 2), 分别在扭曲 8 元环内 K_{II}, 12 元环组成的直通道内 K_{VI} 和 8 元环组成的边通道内 K_{IV}. 它们配位的氧原子见附表.

钾离子是平衡四配位铝的剩余负一价电荷存在的, 有一个骨架铝就需一个 K⁺. 质子取代 K⁺ 后, 将处于 K⁺ 配位的环境中而与骨架氧形成羟基, 羟基键长 ~1.0 Å, 则当质子沿着配位于 K⁺ 最近的氧形成羟基时, 由附表上看出它们是 —O(1)—H; —O(5)—H, —O(2)—H 和 —O(7)—H. 由表 3 看到 O(1) 联结着 T(1), T(3) 位, T(1), T(3) 中必有一个为铝或分别为铝, O(5), O(2) 分别联结 T(2), T(2) 和 T(2), T(4); O(7) 联结二个 T(1), 这些 T 都可能分别为一个铝占有. NMR 测定 T(2), T(4) 位铝的集居是 3.33 个/u.c. 单晶测定到 K⁺ 集居为 3.04 个/u.c., 两者比较接近. 在单晶测定中, K⁺ 离子的总集居数为 7.29 个/u.c., 其它 0.71 个/u.c. 为质子, 若将 0.71 个/u.c. 平均分配到四个不等价 T 上, 每个平均为 0.18 个/u.c., T(2), T(4) 上共分配到 0.36 个/u.c., 这样由 X 衍射对单晶测量到的将为 3.40 个/u.c. 占有 T(2) 和 T(4) 位, 更一致于 NMR 测定值. 余下的 4.60 个/u.c. 将是 T(1) 和 T(3) 位. 由于 T(2), T(4) 位铝含量几乎占总数的一半, 又处于吸附分子可接近的侧通道处, 有利于吸附分子通过 12 元环直通道扩散, 并且具有与主通道 —O(1)—H 相同的吸附能力^[6], 同时在酸洗、高温水汽处理等修饰沸石结构过程中有较好的稳定性等优点. 它们将可能是吸附、催化过程中酸中心的主要来源. Bertolacini^[7] 改进重整催化剂, 认为丝光沸石的 SiO₂/Al₂O₃ 比不能小于 19 又不能大于 45, 当为 27 时, 得辛烷数为 104.1 到 106.1, 这条件相当 T(2) 铝部份脱除, T(2), T(4) 位占有铝, 提供活性酸中心.

总之, 将报道的单晶结构参数结合 MAS—NMR 谱的分析, 可获得如下的信息: (1) 从 MAS—NMR 谱的分析, 证实丝光沸石的铝和硅一样将处于四个不等价的位置, 并将谱的归属列于表 2 中. (2) 不等价位置上脱铝的顺序是 T(1), T(2), T(4), T(3). (3) 酸性位在不等价铝上的归属为: II + VI 属 T(1) + T(3); IV 酸位属 T(2) + T(4). (4) 铝在骨架上的集居数分配在 T(1) + T(3) 约为 4.67, T(2) + T(4) 约为 3.33.

附表 K⁺ 在 K 型丝光沸石中的配位^[11]

K _{II} —O(8) 2.91 Å	K _{IV} —O(5) 2.86 Å	K _{VI} —O(7) 2.92 Å
—O(1) 3.13	—O(2A) 3.17	—O(7) 2.73
—O(6) 2.91	—O(10) 3.38	—O(3) 3.26
—O(1A) 3.33	—O(2) 2.88	—O(3A) 2.93
—O(9) 3.42	—O(5) 3.37	
—O(1) 2.83	—O(2) 3.10	
—O(6) 3.44		

感谢 Van de Klinkh 博士在实验上的帮助和核磁室的同事们提供的各种方便。

参 考 文 献

- [1] Klinowski, J., Anderson, M. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82** (1986), 569.
- [2] Mortier, W. M., Pluth, J. J., Smith, J. V., *Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use* (Eds Sand, L. B. and Mumpton, F. A.), Pergamon, Oxford, 1978.
- [3] 李晓英、薛志元、严德官,化学学报(英文版), **2**(1983),117.
- [4] Ramdas, S., Klinowski, J., *Nature*, **308** (1984), 521.
- [5] Derouane, E. G., Fripiat, J. G., *Proceeding of the Sixth International Zeolite Conference* (Eds Olson, D. J. and Bisio, A.), Published by Butterworths, 1984, 717.
- [6] 戴林森、薛志元、严德官,化学学报, **42**(1984),1244.
- [7] Bertolacini, U. S. Patent 4,018,711 April 19 (1977).