

含氮 FAU 分子筛的制备、表征及 碱催化反应性能

王 涛, 武光军, 李兰冬, 关乃佳

(南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要 利用脱水氮化法制备了含氮 HY 分子筛, 氮化后分子筛的结晶度和比表面积均得到较好保持. 由于氮原子的电负性低于氧原子, 因此氮原子取代氧原子进入 HY 分子筛的骨架后, 使其 Lewis 碱性得到增强. 利用氨气吸附红外光谱、二氧化碳吸附红外光谱及二氧化碳程序升温脱附等方法对氮化前后的分子筛进行表征. 结果表明, 氮化后 HY 分子筛的 L 酸中心数量有所降低, B 酸中心数量有所增加, 同时生成新的碱性中心. 由于新碱性中心的引入, 含氮 HY 分子筛在 Knoevenagel 缩合碱性探针反应中表现出良好的活性.

关键词 HY 分子筛; 脱水; 氮化; 酸性; 碱性

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2011)03--05

碱性分子筛作为一类重要的固体碱催化材料, 具有较高的比表面积和独特的择形性. 同时由于其具有优异的反应活性、温和的反应条件、易与产物分离以及可循环使用等优点^[1], 而成为新一代环境友好的绿色催化材料, 可以通过碱金属离子交换、碱性氧化物负载和有机碱嫁接等方法来制备碱性分子筛. 近年来, 利用高温氮化使氮原子取代氧原子进入分子筛骨架来制备碱性分子筛的方法得到发展. 由于氮原子的电负性低于氧原子, 氮化后氮原子进入分子筛的骨架, 使分子筛的 Lewis 碱性得到一定程度的增强^[2]. 通过高温氮化法, 人们成功制备出一系列含氮微孔分子筛催化材料, 如 SAPO-11^[2], NaY^[3,4], HY^[3,4], ZSM-5^[5,6], SAPO-34^[7], Beta^[8] 和 B-SSZ-13^[9] 等. 在适宜的氮化条件下, 氮化的微孔分子筛均能够保持与前躯体分子筛基本相同的骨架结构和比表面积. 但是由于微孔分子筛结构的高度有序性和稳定性, 通过氮化使氮原子大量取代骨架氧原子非常困难, 因此得到的含氮微孔分子筛的氮含量均较低, 碱性较弱, 这给含氮微孔分子筛材料的表征和催化应用带来一定困难. 近年来, Auerbach 等^[4,10] 开发了先脱水后氮化的方法, 可以有效提高微孔分子筛的氮含量.

本文通过脱水氮化的方法制备了具有较高氮含量的 HY 分子筛, 对氮化时间进行了考察与优化. 利用氨气吸附红外光谱、二氧化碳吸附红外光谱及二氧化碳程序升温脱附等方法对氮化前后 HY 分子筛的酸碱性进行了表征. 同时以 Knoevenagel 缩合反应为探针反应, 考察了含氮 HY 分子筛的碱催化反应性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HY 分子筛 [$n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 5$] 购于南开大学催化试剂厂; 苯甲醛、丙二腈与甲苯均为分析纯; 纯度为 99.0% 的 NH_3 、99.0% 的 N_2 、99.0% 的 CO_2 气体以及体积分数为 5% 的 NH_3/Ar 混合气均购于天津六方气体公司.

D/Max-2500 型粉末 X 射线衍射仪 (36 kV 和 20 mA), Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.154178$ nm, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$; Elementar Vario EL 型元素分析仪, 测试温度 1000°C , 氧气和高温氧化剂作为添加剂; HITACHI S-3500N 型扫描电镜 (日本日立公司), 操作电压 25 kV; Quantachrome ChemBET-3000 型化学吸附仪

收稿日期: 2010-10-12.

基金项目: 国家“九七三”计划项目 (批准号: 2009CB623502) 和国家自然科学基金 (批准号: 20777039) 资助.

联系人简介: 李兰冬, 男, 博士, 副教授, 主要从事新催化材料与多相催化反应的研究. E-mail: lild@nankai.edu.cn

(美国康塔公司), 升温速率 10 °C/min; Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司), 使用 ZnSe 窗片.

1.2 含氮 HY 分子筛的制备

HY 分子筛的脱水氮化过程在高温管式炉中完成. 将约 1.00 g 的 HY 分子筛置于管式炉内的石英舟中, 在流速为 400 mL/min 的高纯 N₂ 气流中, 以 2 °C/min 的速率升温至 400 °C, 保持 10 h 后, 将 N₂ 气切换为 400 mL/min 的 NH₃ 气, 以 2 °C/min 的速率升温至 850 °C, 分别保持一定的时间(12, 24, 36 和 48 h). 降至室温后, 将样品放入真空烘箱中, 在 120 °C 下抽真空处理 4 h, 以除去分子筛表面吸附的 NH₃. 将氮化 12, 24, 36 和 48 h 的 HY 分子筛分别记作 HY-850-12N, HY-850-24N, HY-850-36N 和 HY-850-48N.

1.3 含氮 HY 分子筛的酸碱性表征

样品的氨气和二氧化碳吸附红外光谱在 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪上测量. 谱图分辨率 1 cm⁻¹, 累加次数 128 次, 扫描范围 4000 ~ 800 cm⁻¹. 将样品置于原位红外光谱池中, 在氩气中加热到 400 °C, 恒温 1 h 后降至室温, 分别吸附氨气和二氧化碳至饱和, 同时记录红外吸收光谱. 二氧化碳程序升温脱附实验在 Quantachrome ChemBET-3000 型化学吸附仪上进行. 将约 150 mg 样品置于 U 型石英反应管中, 于氩气中 600 °C 预处理 1 h 后冷却至 50 °C, 吸附二氧化碳至饱和后, 在氩气中吹扫 30 min, 然后以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C. 升温过程中通过 TCD 检测器连续检测二氧化碳的浓度变化并记录数据.

1.4 Knoevenagel 缩合反应

Knoevenagel 缩合反应在装有冷凝管的三颈烧瓶中进行. 分别取 20 mmol 的苯甲醛和丙二腈作为反应物, 10 mL 甲苯为溶剂, 反应温度为 80 °C, 催化剂用量为 0.15 g. 定时从反应液中取样, 在 GC 7890F 型火焰离子化检测器(FID, 0.20 mm × 50 m FFAP 毛细柱)上进行分析.

2 结果与讨论

2.1 含氮 HY 分子筛的合成

表 1 为经过相同的脱水过程, 在 850 °C 下氮化不同时间后 HY 分子筛的氮含量及比表面积数据.

Table 1 Nitrogen contents and specific surface areas of HY after nitridation

Sample	<i>t</i> (Nitridation)/°C	Nitridation duration/h	Nitrogen mass fraction(%)	Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)
HY	—	—	—	746.9
HY-850-12N	850	12	3.14	737.4
HY-850-24N	850	24	5.03	715.1
HY-850-36N	850	36	7.19	680.5
HY-850-48N	850	48	4.43	617.1

由表 1 可以看到, 随着氮化时间的延长, HY 分子筛的氮含量呈先逐渐增大而后有所减小的趋势. 当氮化时间为 36 h 时, 氮质量分数达到最高(7.19%). 由于微孔分子筛稳定的晶体结构使氮化反应较难进行. 随着氮化时间的延长, 更多的氮原子可以取代分子筛的骨架氧原子, 使得氮含量增加. 进一步延长氮化时间, 分子筛表面生成的端胺基会与氮化生成的水反应, 导致端胺基以氨气的形式释放出来, 使表面胺基重新恢复成羟基, 氮含量因此有所降低^[11]. 氮化时间对氮化后分子筛的比表面积也有一定影响. 随着氮化时间延长, 分子筛的比表面积逐渐减小. 当氮化时间延长到 48 h 时,

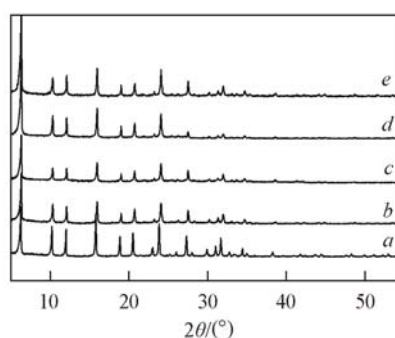


Fig. 1 XRD patterns of calcined HY and samples nitridized for different duration

a. Calcined HY; b. HY-850-12N; c. HY-850-24N; d. HY-850-36N; e. HY-850-48N.

含氮 HY 分子筛的比表面积减小至 $617.1 \text{ m}^2/\text{g}$. 高温氮化使分子筛的骨架发生一定程度的坍塌, 因此会造成分子筛比表面积的减小.

于 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 下不同氮化时间得到的含氮 HY 分子筛的 XRD 谱图见图 1. 可以看出, 虽然延长氮化时间使分子筛的晶体衍射峰强度有轻微的减弱, 但各衍射峰的位置基本未发生变化, 说明分子筛氮化后仍能保持原有的 FAU 晶体结构.

图 2 为 HY 分子筛和 HY-850-36N 样品的扫描电镜照片. 可以看到, HY 分子筛呈现出具有均一粒子尺寸的薄片结构[图 2(A)]. 经过脱水氮化以后, HY 分子筛的形貌和颗粒大小均未发生明显的变化[图 2(B)]. 结合 XRD 表征结果可认为, HY 分子筛的结晶度和骨架结构在脱水氮化过程中均得到很好的保持.

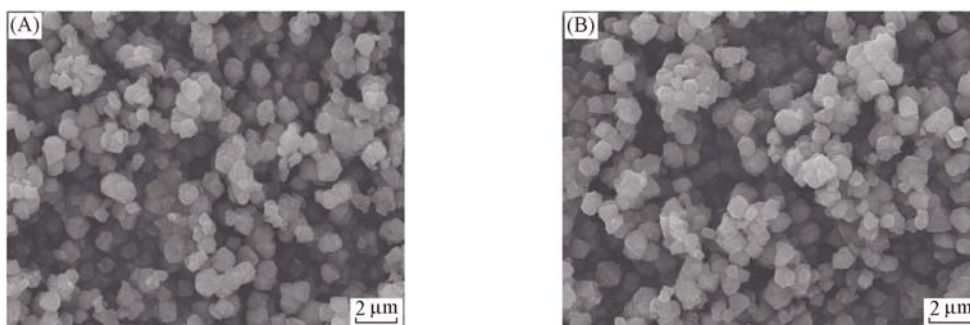


Fig. 2 SEM images of HY(A) and HY-850-36N(B)

2.2 含氮 HY 分子筛的酸碱性

分子筛氮化后, 具有相对较低电负性的氮原子取代氧原子进入分子筛骨架, 将产生新的基团. 同时分子筛骨架原子的周围环境发生变化, 从而引起分子筛酸碱性的变化. 通过氨气吸附红外光谱、二氧化碳吸附红外光谱和二氧化碳程序升温脱附等方法研究了 HY 分子筛氮化前后的酸碱性变化.

氨气是一种碱性较强的小分子, 经常用作研究氧化物与分子筛等酸性的探针分子^[12]. 图 3 为 HY 和 HY-850-36N 的氨气吸附红外光谱图. 其中 3334 cm^{-1} 处的峰为氨气分子在 L 酸位上的反对称伸缩振动峰, 3306 和 1210 cm^{-1} 处为氨气分子在 L 酸位上的对称伸缩振动峰^[13,14], 1275 和 1265 cm^{-1} 处为氨气分子在 L 酸位上的 H—N—H 剪式振动峰^[15]. 3074 cm^{-1} 处为 NH_4^+ 在 B 酸位上的 N—H 对称伸缩振动峰, 1652 cm^{-1} 处为 NH_4^+ 在 B 酸位上的 H—N—H 反对称剪式振动峰^[16], 1465 cm^{-1} 处为 B 酸位上 NH_4^+ 离子的特征峰^[17]. HY-850-36N 谱线中对应 L 酸的峰强度要比在 HY 上的低, 说明氮化后分子筛的 L 酸数量有所降低, 这可能是由于氮化过程中氨基取代了表面羟基所致. 同时, HY-850-36N 上对应 B 酸的峰强度均比 HY 上的高, 说明氮化以后分子筛的 B 酸数量有所增加, 原因可能在于氮化过程中桥羟基的氧原子被氮原子取代, 与氮原子连接的氢引入了新的 B 酸中心. 进一步的理论计算模拟工作正在进行中.

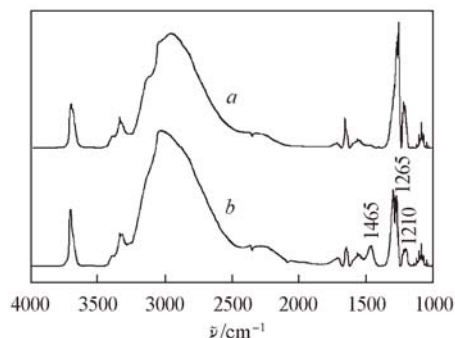


Fig. 3 IR spectra of NH_3 adsorption on HY(a) and HY-850-36N(b)

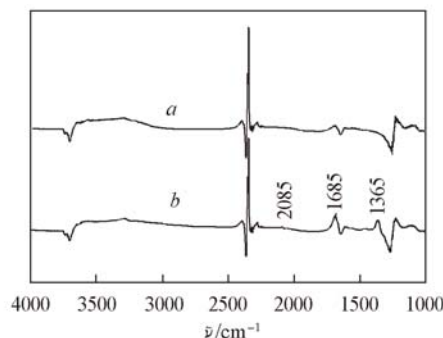


Fig. 4 IR spectra of CO_2 adsorption on HY(a) and HY-850-36N(b)

二氧化碳是一种常见的酸性小分子, 可以与固体表面的碱性基团发生相互作用, 因此经常被用作

表征固体碱性位的探针分子^[18]. 二氧化碳吸附红外光谱通过红外光谱研究二氧化碳分子在碱性位上的吸附状态和形式, 进而研究碱性位的性质^[19]. 图4为HY和HY-850-36N的二氧化碳吸附红外光谱图. 其中2403和2338 cm^{-1} 处的峰为气态 CO_2 的吸收峰^[20], 1685 cm^{-1} 处为O—C—O的反对称伸缩振动峰^[19], 其在HY-850-36N上的强度明显高于在HY上的强度. 而在HY-850-36N上又出现了2085和1365 cm^{-1} 两处新峰, 分别归属为C—O键的吸收峰^[21]和吸附态单齿 CO_2 的对称伸缩振动峰^[22]. 以上的结果表明, 氮化后HY分子筛的碱性中心数量有所增加, 并产生新的碱性中心(与吸附态单齿 CO_2 对应). 二氧化碳程序升温脱附法常被用来评价固体催化剂碱性位的强度和数量^[18]. 在二氧化碳程序升温脱附曲线上, 脱附温度和脱附峰面积分别对应于碱性位的强度和数量. 图5分别给出了HY和HY-850-36N的二氧化碳程序升温脱附曲线, 可以看出, HY-850-36N物理吸附 CO_2 的脱附温度比HY的略低, 且在425 $^{\circ}\text{C}$ 附近位置出现了一个新的脱附峰. 新脱附峰的出现, 表明氮化后分子筛中产生了新的碱性位, 具有中等的碱强度.

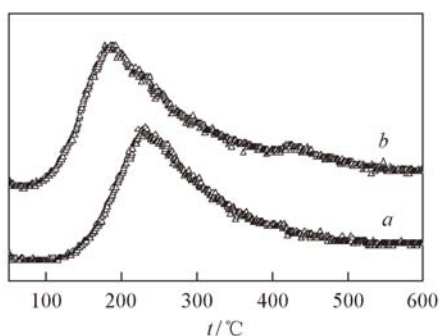


Fig. 5 CO_2 -TPD profiles of HY (a) and HY-850-36N (b)

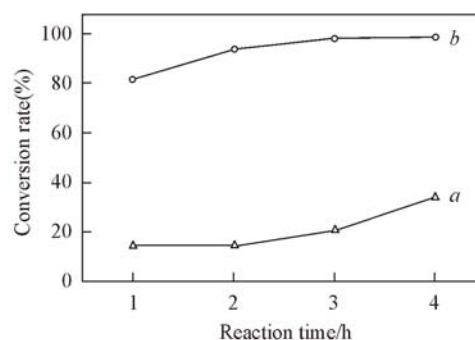


Fig. 6 Benzaldehyde conversion of Knoevenagel condensation over HY (a) and HY-850-36N (b)

2.3 含氮HY分子筛的Knoevenagel缩合反应

将苯甲醛与丙二腈的Knoevenagel缩合反应作为评价碱催化活性的探针反应. 由于丙二腈分子的 CH_2 与2个强吸电子基团腈基相连, C—H键具有一定的酸性, 较容易被碱性中心夺取其中一个 H^+ 而变为碳负离子. 碳负离子可与苯甲醛的羰基发生反应, 生成加成产物, 进而脱水生成1,1-二腈基-3-苯基-1-丙烯^[23]. 图6为HY和HY-850-36N在Knoevenagel缩合反应中的活性曲线图. 可以清楚地看到, HY分子筛具有一定的反应活性, 反应4 h后苯甲醛的转化率为29.6%; 而氮化后的HY分子筛, 其反应活性显著提高, 3 h后苯甲醛的转化率达到100%. 在所选择的反应条件下, 未检测到Michael加成反应产物的生成, 目标产物1,1-二腈基-3-苯基-1-丙烯的选择性接近100%. 氮化后HY分子筛反应活性提高的原因可以归结于氮化过程引入的中等强度的碱性中心.

参 考 文 献

- [1] Davis R. J. J. Catal. [J], 2003, **216**: 396—405
- [2] Xiong J., Ding Y., Zhu H., Yan L., Liu X., Lin L. J. Phys. Chem. B [J], 2003, **107**: 1366—1369
- [3] Ernst S., Hartmann M., Sauerbeck S., Bongers T. Appl. Catal. A [J], 2000, **200**: 117—123
- [4] Dogan F., Hammond K. D., Tompsett G. A., Huo H., Conner W. C., Auerbach S. M., Grey C. P. J. Am. Chem. Soc. [J], 2009, **131**: 11062—11079
- [5] Guan X., Li N., Wu G., Chen J., Zhang F., Guan N. J. Mol. Catal. A [J], 2006, **248**: 220—225
- [6] Wu G., Wang X., Yang Y., Li L., Wang G., Guan N. Micropor. Mesopor. Mater. [J], 2010, **127**: 25—31
- [7] Guan X., Zhang F., Wu G., Guan N. Mater. Lett. [J], 2006, **60**: 3141—3144
- [8] Narasimharao K., Hartmann M., Ernst S. Micropor. Mesopor. Mater. [J], 2006, **90**: 377—383
- [9] Regli L., Bordiga S., Busco C., Prestipino C., Ugliengo P., Zecchina A., Lamberti C. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 12131—12140
- [10] Hammond K. D., Gharibeh M., Tompsett G. A., Dogan F., Brown A. V., Grey C. P., Auerbach S. M., Conner W. C. Chem. Mater. [J], 2010, **22**: 130—142

- [11] Benítez J. J. , Díaz A. , Laurent Y. , Grange P. , Odriozola J. A. . Z. Phys. Chem. [J] , 1997, **202**: 21—29
- [12] Zecchina A. , Marchese L. , Bordiga S. , Pazè C. , Gianotti E. . J. Phys. Chem. B[J] , 1997, **101**: 10128—10135
- [13] Parvulescu V. I. , Boghosiam S. , Parvulescu V. , Jung S. M. , Grange P. . J. Catal. [J] , 2003, **217**: 172—185
- [14] Larrubia M. A. , Ramis G. , Busca G. . Appl. Catal. B[J] , 2000, **27**: 145—151
- [15] Jung S. M. , Grange P. . Appl. Catal. B[J] , 2002, **36**: 207—215
- [16] Centeno M. A. , Carrizosa I. , Odriozola J. A. . Appl. Catal. B[J] , 2001, **29**: 307—314
- [17] Nakamoto K. . Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds[M] , New York : Wiley , 1963
- [18] Hattori H. . Chem. Rev. [J] , 1995, **95**: 537—558
- [19] Cosimo J. I. D. , Díez V. K. , Xu M. , Iglesia E. , Apesteguia C. R. . J. Catal. [J] , 1998, **178**: 499—510
- [20] Xamena F. , Zecchina A. . Phys. Chem. Chem. Phys. [J] , 2002, **4**: 1978—1982
- [21] Hunter G. , Rochester C. H. , Wilkinson A. G. , Paton J. . Faraday Trans. [J] , 1997, **93**: 1205—1210
- [22] Lavalley J. C. . Catalysis Today[J] , 1996, **27**: 377—401
- [23] Grange P. , Bastians P. , Conanec R. , Marchand R. , Laurent Y. . Appl. Catal. A[J] , 1994, **114**: 191—196

Preparation, Characterization and Basic Catalytic Properties of Nitrogen-Incorporated FAU Zeolites

WANG Tao, WU Guang-Jun, LI Lan-Dong* , GUAN Nai-Jia
(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Ministry of Education,
College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Dehydration-nitridation method was employed to prepare nitrogen-incorporated HY zeolites. High crystallinity and specific surface area of parent HY were well preserved in nitrogen-incorporated HY zeolites. The base strength of HY framework was enhanced due to the replacement of oxygen by nitrogen with lower electronegativity. The acidity and basicity of nitrogen-incorporated HY zeolite were characterized by IR spectra using NH₃ and CO₂ as probe molecules and temperature-programmed desorption of CO₂. The results show that the amounts of L-acid sites decrease while the amount of B-acid sites and base sites increase after nitridation. Moreover, new base sites with moderate strength are created after nitridation. Compared to parent HY zeolite, the nitridized sample exhibits improved basic catalytic performance in Knoevenagel condensation reaction.

Keywords HY zeolite; Dehydration; Nitridation; Acidity; Basicity

(Ed. : S, Z, A)