

含氮分子筛的研究进展

武光军, 关乃佳, 李兰冬*

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: 含氮分子筛作为一种新型的含骨架杂原子分子筛, 具有择形碱催化作用和酸碱双功能催化作用, 近年来引起了人们广泛的研究兴趣. 本文总结了微孔和介孔含氮分子筛在制备、表征和催化性能等方面的研究现状, 重点评述了氮化机理和理论计算在含氮分子筛研究中的应用, 并展望了含氮分子筛今后的研究方向.

关键词: 含氮分子筛; 表面酸碱性; 氮含量; 氮化机理; 催化性能; 理论计算

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-07-29. 接受日期: 2011-09-17.

*通讯联系人. 电话/传真: (022)23500341; 电子邮箱: lild@nankai.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB623502).

Recent Development of Nitrogen-Incorporated Molecular Sieves

WU Guangjun, GUAN Naijia, LI Landong*

Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (MOE), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract: Nitrogen-incorporated molecular sieves, a new family of hybrid molecular sieves, have drawn extensive attention because of their basic catalytic properties with shape selectivity and acid-basic bifunctional catalytic properties. In this paper, recent research and developments on the preparation, characterization, and catalytic application of nitrogen-incorporated molecular sieves are reviewed. Special emphasis is laid on the nitridation mechanism and theoretic calculations on nitrogen-incorporated molecular sieves. Finally, research and developments in the near future on nitrogen-incorporated molecular sieves are prospected.

Key words: nitrogen-incorporated molecular sieve; surface acid/basic property; nitrogen content; nitridation mechanism; catalytic property; theoretical calculation

Received 29 July 2011. Accepted 17 September 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-22-23500341; E-mail: lild@nankai.edu.cn

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2009CB623502).

分子筛是一类具有均匀规则孔道的多孔材料, 具有独特的孔道结构、大的比表面积以及良好的热稳定性及水热稳定性, 特别是特异的孔道择形性及表面性质, 因而广泛应用于吸附分离、离子交换和催化等领域^[1-8]. 分子筛骨架一般由 SiO₄ 四面体、AlO₄ 四面体和 PO₄ 四面体组成. 含氮分子筛, 即骨架中 O 原子被 N 原子全部或部分取代的分子筛, 具有与前驱体分子筛基本相同的高比表面积、高稳定性、独特的孔道结构和择形性等, 被认为是一族新型的骨架杂原子分子筛. 理论计算和实验结果均表明,

含氮分子筛具有择形固体碱和酸碱双功能的催化性能, 预期将在精细化工、药物合成和生物质转化等领域发挥重要作用^[9]. 因此, 近年来, 含氮分子筛引起了人们广泛的研究兴趣^[10].

含氮分子筛一般采用高温氮化法制备, 即将分子筛前驱体置于高温的 NH₃ 或 N₂ 环境中进行氮取代反应. 迄今为止, 人已成功制备出含有骨架氮杂原子的 NaY/HY^[11-19], ZSM-5^[20-25], Beta^[26,27], SAPO-11^[28], SAPO-34^[29,30], SSZ-3^[31] 和 TS-1^[32] 等系列微孔含氮分子筛及 FSM-16^[33], MCM-41^[34-42],

MCM-48^[41–44]和 SBA-15^[41,45–51]等一系列的介孔含氮分子筛及负载型介孔含氮分子筛^[52,53]. 在进行实验研究的同时, 人们亦通过理论计算深入研究了含氮分子筛的骨架 N 原子稳定性、表面酸碱性质、催化性能以及可能的氮化机理. 本课题组曾对含氮分子筛的制备、表征及催化性能进行过详细介绍^[54], 下面将根据前驱体分子筛的不同, 分类概述目前含氮分子筛的研究进展.

1 微孔含氮分子筛的研究

1.1 概况

1968 年, Kerr 等^[11]首次将微孔 HY 分子筛进行高温 NH₃ 处理, 表征后发现, N 原子取代 O 原子进入了分子筛骨架. 但他们的研究并未引起人们的重视, 直到 2000 年 Ernst 等^[20]将一系列微孔磷铝和硅铝分子筛 (AIPO-5, SAPO-5, Y, ZSM-5, MCM-58) 进行氮化研究, 发现氮化后的分子筛在 Knoevenagel 碱性探针反应中具有良好的碱催化活性. 由此, 通过高温氮化法制备含氮碱性分子筛才真正开始引起人们的研究兴趣. 2001 年, 丁云杰等^[26]采用高温氮化法制得含氮 Beta 分子筛, 并将其作为固体碱催化剂应用于 Knoevenagel 缩合反应. 这是国内较早关于含氮分子筛研究的报道. 2004 年, Zhang 等^[21]对含氮 ZSM-5 分子筛的制备、表征及催化性能进行了较为详细的研究, 结果发现, 高温氮化处理会在 ZSM-5 分子筛中形成一定程度的介孔. 作者除了将含氮分子筛用于 Knoevenagel 碱性探针反应外, 还将其用于甲苯甲醇烷基化反应, 发现分子筛氮化后, 由于表面碱性的增强, 甲苯转化率大大降低, 对二甲苯选择性则有所提高, 但由于含氮分子筛的碱强度有限, 并不足以催化甲苯甲醇发生侧链烷基化反应. 针对微孔含氮分子筛的氮含量较低和表面碱性较弱的问题, Guan 等^[22,23]将氮化作为一种改性方式, 用于调变分子筛的表面酸性, 并应用于乙苯乙醇烷基化反应. 结果表明, 由于氮化后分子筛表面酸性的降低及碱性的增强, 虽然乙苯转化率有所降低, 但由于抑制了表面积炭作用, 催化剂的失活速率明显降低. 同时, 由于乙苯乙醇烷基化是一个典型的“孔内择形、孔外异构”的反应^[55–58], 氮化后分子筛外表面酸性位的减少明显抑制了孔道外 (即外表面) 对二乙苯的异构化反应, 从而大大提高了对二乙苯选

择性. Srasra 等^[14]详细考察了氮化对含氮分子筛在 Knoevenagel 碱性探针反应中催化活性的影响. 研究发现, 高温氮化可明显提高分子筛的碱催化活性, 而且对于同一类型的分子筛, 其氮化过程基本相同, 与 Si/Al 比无关. Li 等^[32]研究了含氮 TS-1 分子筛在丙烯环氧化反应中的催化性能, 发现氮化对氧化剂 H₂O₂ 转化率的影响不大, 但可以大大提高其利用率和目标产物环氧丙烷选择性, 含氮 TS-1 分子筛催化剂在重复使用 20 次后, H₂O₂ 转化率和选择性以及环氧丙烷选择性均保持在 90% 以上. 他们同时发现, 氮含量对丙烯环氧化反应的活性和产物分布影响较大. Wang 等^[17]将含氮 NaY 分子筛应用于苯乙腈和碳酸二甲酯的侧链单甲基化反应, 发现 NaY 分子筛在氮化后, 其苯乙腈转化率基本不变, 但产物选择性有所提高.

1.2 制备方法的优化

由于作为氮化前驱体的微孔分子筛一般均具有高的结晶度和良好的骨架结构稳定性, N 原子取代 O 原子进入分子筛骨架较为困难, 因此, 在微孔含氮分子筛的研究中, 如何提高分子筛的氮含量以及降低氮化温度一直都是该领域研究的热点和难点. Xiong 等^[28]首次通过在前驱体分子筛表面负载具有氨解作用的金属 Ru, 以活化 NH₃, 在 400 °C 氮化即实现了与 800 °C 氮化相同的效果, 从而成功实现了较低温度下分子筛的氮化. Narasimharao 等^[27]通过选择适宜氮化分子筛前驱体的方式, 将骨架中具有大量缺陷位的 Beta 分子筛用于氮化研究, 研究发现, 300 °C 氮化后的 Beta 分子筛即在 Knoevenagel 碱性探针反应中表现出良好的碱催化活性, 但表征结果显示, 在低于 700 °C 氮化时, 含氮分子筛表面仅生成端氨基 Si–NH₂ 基团, 只有在高于 700 °C 氮化时, 才能生成桥氨基 Si–NH–Si 基团. 研究还发现, Si–NH–Si 基团在催化反应后依然存在于含氮分子筛骨架中, 而 Si–NH₂ 基团则在催化反应过程中被溶剂中 –OH 所取代, 说明 Si–NH–Si 基团的稳定性要远高于 Si–NH₂ 基团的稳定性. Regli 等^[31]选择 B 原子取代的 SSZ-13 分子筛进行氮化研究, 发现在 3.5 kPa 的 NH₃ 平衡分压和 100 °C 下即实现了 B-SSZ-13 分子筛的氮化. 作者认为, B 原子的引入使得分子筛骨架中 B–O–Si 键张力变大, 骨架稳定性下降, 是实现低温氮化的关键. 虽然氮化后形成

的是 $-\text{NH}_2$ 基团 (主要是 $\text{B}-\text{NH}_2$ 基团及少量的 $\text{Si}-\text{NH}_2$ 基团), 但表征结果表明, 该基团却具有良好的稳定性, 在超高真空 (10^{-7} Pa) 条件下处理后仍然存在. 理论计算结果表明, 由于邻近的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团与 $\text{B}-\text{NH}_2$ 基团之间形成了 H 键作用, 因此稳定了 $\text{B}-\text{NH}_2$ 基团在骨架中的存在.

为了进一步降低氮化温度和/或提高氮含量, 除了从氮化反应的反应物入手进行优化和筛选, 人们亦对含氮分子筛的制备方法进行改进和调变. 近年来, Hammond 等^[13,15]在普通程序升温氮化的基础上进行优化. 通过 ^{29}Si NMR、高分辨吸附脱附曲线、红外 (IR)、拉曼 (Raman) 等表征并结合理论计算, 作者认为 NH_3 流速是氮化过程中最重要的参数, 高 NH_3 流速可以克服氮化反应的热力学限制 (氮化为吸热反应), 从而促进氮化反应的进行; 而氮化温度的升高和氮化时间的延长虽然可以提高氮化程度, 但会影响分子筛的骨架结构和结晶度. 据此, 他们优化了含氮 Y 型分子筛的氮化条件, 即: 在分子筛进行高温 ($400\text{ }^\circ\text{C}$) 脱水后再进行升温氮化, NH_3 流速不小于 600 ml/min , NH_3 引入温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ (前期 N_2 吹扫脱水), 升温速率 (从脱水温度至氮化温度) 为 $1.5\text{ }^\circ\text{C/min}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 氮化 8 h. 通过该方法, 在保持骨架结构、孔道结构和结晶度与前驱体几乎相同的情况下, 他们制备出最高氮含量达 13.9% 的含氮 Y 型分子筛. 这是迄今为止已有文献报道的在保持分子筛骨架结构和孔道结构完整的条件下微孔含氮分子筛的最高氮含量. 同时, 他们还发现, Si/Al 比越高, 氮化程度和稳定性则越高; 氮化还受分子筛骨架阳离子的影响: H^+ 有利于氮化反应, Na^+ 则不利于氮化反应, 但 Na 型分子筛具有更高的稳定性; 在 $750\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内进行氮化, N 原子优先取代 Y 型分子筛骨架中 $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ 位的 O 原子, 不同位置 O 原子的取代难易顺序为: $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al} < \text{Si}-\text{O}-\text{Si} < \text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Hasegawa 等^[24]以氮化的介孔分子筛和无定形 SiO_2 为硅源, 采用固相转移法首次直接合成出含氮微孔分子筛, 但其氮含量最高仅为 1.2%.

1.3 结构与性质表征

骨架中 N 物种 (种类和结构) 和表面酸碱性位 (强度和数量) 的表征有利于人们更好地理解 N 原子在增强分子筛表面碱性中的作用和含氮分子筛在反应中的催化性能, 因此是含氮分子筛研究中的另

一热点. Dogan 等^[12,13]通过 ^{29}Si NMR 对含氮 Y 型分子筛的骨架物种进行了详细表征, 并结合理论计算, 对相应的谱峰做出了详细归属. 化学位移在 $\delta = -85\sim -107$ 范围内的可归属为非取代分子筛骨架中 Si 物种范围; 在 $\delta = -71\sim 89$, $-58\sim -71$ 和 $-44\sim -55$ 范围内的分别归属为与一个、两个和三个 N 原子相连的 Si 物种范围; 而在 $\delta = -44$ 及更高范围内的则归属为与四个 N 原子相连的 Si 物种. Srasra 等^[16]通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 和漫反射红外光谱 (DRIFTS) 对含氮 Y 型分子筛的表面 N 物种进行了详细表征, 发现随着氮化温度的升高, 依次出现的分子筛表面 N 物种的顺序为 NH_4^+ , 吸附的 NH_3 , $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ 和 $-\text{N}<$, 作者据此还初步推测了微孔分子筛的氮化机理. Shen 等^[19]通过 CO_2 程序升温脱附 ($\text{CO}_2\text{-TPD}$) 等表征发现, 含氮 NaY 分子筛的碱性介于 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之间. 他们将含氮 NaY 分子筛应用于液相醇醛缩合反应, 发现其碱催化活性与 $\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ 复合氧化物的活性相当, 且均远高于 NaY 分子筛的活性. 另外, 含氮 NaY 分子筛具有较好的择形性, 但其稳定性较差, 使用一次后活性下降超过三分之二. Guan 等^[29,30]通过原位 CO_2 DRIFTS 对含氮 SAPO-34 分子筛的表面碱性进行了详细表征. 研究发现, 含氮分子筛表面的碱性位数量随氮含量的增加而增多, 但表面碱性位强度与氮含量的增加却无直接关系. 将含氮 SAPO-34 分子筛应用于甲醇制烯烃 (MTO) 反应, 发现低碳烯烃特别是乙烯的选择性得到明显提高. Wang 等^[17,18]亦以 CO , CO_2 和 NH_3 等小分子作为探针分子, 通过原位 DRIFTS 对含氮 Y 型分子筛的表面酸碱性进行了初步表征.

2 介孔含氮分子筛的研究

与微孔含氮分子筛相比, MCM-41, MCM-48 和 SBA-15 等介孔分子筛, 由于其孔壁的无定形结构, N 原子更容易进入分子筛的骨架, 氮化后分子筛中的氮含量较高, 碱性较强, 因此被认为是适宜氮化的优良前驱体, 受到人们的广泛关注.

2.1 概况

介孔含氮分子筛的相关报道始见于 2001 年, El Haskouri 等^[34]以 MCM-41 分子筛为前驱体进行氮化研究, 得到氮含量高达 12.9% 的介孔含氮分子筛.

作者通过表征证明 N 原子在氮化后进入了介孔分子筛骨架, 形成了 SiN_2O_2 , SiN_3O 和 SiN_4 等深度氮化物物种. 同年, Inaki 等^[33]将 FSM-16 在较低的氨气分压 (4 kPa) 和温度 (200~600 °C) 下进行氮化, 并将其用于 Knoevenagel 碱性探针反应. 研究发现, 虽然此条件下制备的含氮分子筛仅在表面形成了 Si-NH₂ 物种, 但仍表现出较好的碱催化活性. 2003 年, Xia 等^[43]将 MCM-48 分子筛用于氮化研究, 并用 IR 对氮化后的表面物种及其稳定性进行了表征, 发现氮化后生成的 N 物种具有良好的稳定性, 经 400 °C 真空处理后仍有部分 N 物种存在. 同时, 他们认为, 可以通过控制氮化条件来调变所得含氮分子筛的表面酸碱性. 同年, Wan 等^[45]采用高温氮化法制得含氮的 SBA-15 分子筛, 这是国内较早关于介孔含氮分子筛的研究报道. 研究发现, 含氮 SBA-15 分子筛的碱强度与 MgO 的相当, 碱催化性能明显优于氮化后的无定形 SiO_2 和微孔含氮分子筛^[46]. 对含氮 SBA-15 分子筛骨架中 N 物种的热稳定性的考察表明, 在不高于 1100 °C 的惰性气体气氛中或在不高于 600 °C 的空气气氛中处理后, N 物种可稳定存在, 但空气气氛中 800 °C 处理 12 h 后, 表面 N 物种已基本消失^[47]. 2004 年, Xia 等^[35]详细考察了介孔 MCM-41 分子筛的氮化, 并对氮化后分子筛的表面物种和碱性进行了深入的表征, 发现氮化后介孔 MCM-41 分子筛的表面 N 物种主要是端氨基-NH₂、桥氨基-NH-以及吸附的氨基离子, 并且在 Knoevenagel 缩合反应中, 其碱催化活性与其氮含量呈正比关系. 他们还发现, 随着氮化温度的升高, 含氮介孔分子筛的孔壁增厚, 在 1050 °C 氮化 20 h 后, 其孔壁厚度接近前驱体孔壁厚度的 2 倍. 作者还首次发现 NH₃ 气氛有利于介孔分子筛骨架结构的保持. Zhang 等^[36,37]对 MCM-41 分子筛的氮化也进行了详细研究, 虽然他们也发现了氮化后分子筛孔壁的增厚现象, 但其增厚幅度远小于前文所报道的. 近年来, Xia 等^[44]研究了介孔 Al-MCM-48 分子筛的氮化, 发现氮化后的 Al-MCM-48 分子筛表面既存在酸性中心, 亦具有碱性中心, 呈现出作为酸碱双功能催化剂的潜在应用前景. 同时, 他们发现含氮 Al-MCM-48 分子筛表面 N 物种的相对含量取决于氮化过程和分子筛骨架中 Al 的含量, 虽然含氮 Al-MCM-48 分子筛表面以碱性为主, 但其酸碱位

的数量可以通过调变骨架中 Al 的含量和氮化条件来控制. Wu 等^[38,41]通过高温氮化的方法制备出含氮 MCM-41 分子筛, 并通过不同小分子的原位吸附 IR 对其表面酸碱性进行了考察.

2.2 制备方法的优化

由于介孔分子筛容易氮化, 因此人们一直寻求制备高氮含量甚至骨架中 O 原子被 N 原子完全取代的介孔分子筛的氮化方法. 2007 年, Ishizu 等^[39,40]首次将 plug-flow 反应器用于 MCM-41 分子筛的氮化, 在 1000 °C 和 600 ml/min NH₃ 下, 氮化 25 h 后得到了氮含量高达 38.8% 的含氮 MCM-41 分子筛, 已基本接近骨架中 O 原子完全被 N 原子取代后的理论值 (40%). 他们认为该氮化方法的关键是采用 plug-flow 反应器, 而氮化温度和单位质量氮化前驱体上通过的 NH₃ 总量则决定了最终的氮含量. Wang 等^[49]将碳热还原氮化法用于 SBA-15 分子筛的氮化, 他们首先通过纳米浇注法制备出 SBA-16/C 复合材料, 然后在 N₂ 气氛中高温氮化, 最终得到氮含量为 16.5% 的含氮 SBA-15 分子筛.

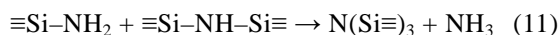
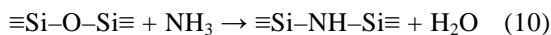
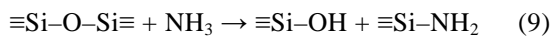
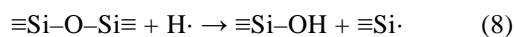
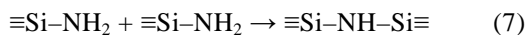
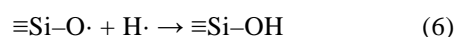
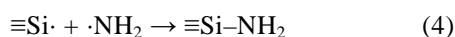
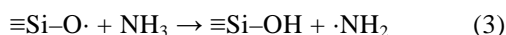
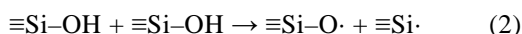
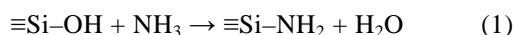
2.3 应用

介孔含氮分子筛氮含量高, 表面 N 物种丰富, 碱性位多且碱性较强, 因此积极探索介孔含氮分子筛的应用是该领域的一个重要研究方向. Zhao 等^[51]将金属 Ag 负载于含氮 SBA-15 分子筛上, 发现由于氮化后生成的表面 N 物种与金属 Ag 之间存在强的相互作用, 因此金属 Ag 可均匀且高分散地分布于分子筛孔道内部, 形成与分子筛孔径相一致的金属 Ag 团簇. 他们通过该方法还在含氮 SBA-15 分子筛上实现了 Au 的均匀且高分散负载^[50], 说明该方法可以控制含氮分子筛表面负载金属的形貌. Wu 等^[52,53]通过负载后再氮化的方式, 制备出负载型含氮介孔分子筛. 原位吸附 IR 等表征结果表明, 负载型分子筛的表面碱性在氮化后得到进一步增强, 从而在异丙醇脱氢、Claisen-Schmidt 等反应中表现出良好的催化性能.

2.4 氮取代机理研究

为了更好地理解氮化过程, 以降低氮化温度, 提高氮化程度, 并更好地调变含氮分子筛表面酸碱性, 深化研究分子筛的氮取代机理很有必要. 与微孔分子筛相比, 由于介孔分子筛骨架的无定形性, 使其骨架中 O 原子易被 N 原子所取代, 氮化程度高, 表面

N 物种丰富, 检测容易, 因此介孔分子筛氮化机理的研究相对较为容易. Chino 等^[48]详细考察了 SBA-15 分子筛的氮化, 提出了介孔分子筛的氮取代机理. 他们认为氮化反应过程取决于表面缺陷和氮化温度, 表面缺陷的类型决定了 SiO_4 四面体周围 N 物种的分布, 进而影响 N 原子对 O 原子的取代. 详细的氮化过程如下:



600 °C 氮化时, 发生反应 (1) 和 (2), $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基团减少, 生成 $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$. 反应 (2) 生成的 $\text{O}\cdot$ 是反应 (3) 中由 NH_3 生成 $\cdot\text{NH}_2$ 的关键, 此时若 $\equiv\text{Si}\cdot$ 临近 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$, 则发生反应 (4) 生成 $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$, 同时, $\equiv\text{Si}\cdot$ 亦与 NH_3 发生反应 (5); 若 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ 临近 $\equiv\text{Si}\cdot$, 则发生反应 (6) 生成 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. 无论是反应 (3) 和 (4) 还是反应 (5) 和 (6) 均取决于 NH_3 分子在桥 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键上的化学吸附解离. 在此氮化温度下, 反应 (1) 和 (2) 均优先于反应 (3)~(6) 发生. 700 °C 氮化时, 反应 (1)~(7) 发生, 生成 $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$, 分子筛表面缺陷减少. 当氮化温度升高至 800 °C 时, NH_3 发生分解, 生成大量的活性物种 $\cdot\text{NH}_2$ 和 $\text{H}\cdot$, $\text{H}\cdot$ 在桥 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键中 O 原子的脱除和生成新的表面缺陷方面发挥着重要作用, 如反应 (8) 所示. 反应 (5) 和反应 (8) 可以合写成反应 (9). 可以说, NH_3 的高温分解直接导致了 N 原子对 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 中 O 原子的取代. 当氮化温度进一步升高至 900 °C 时, $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$ 基团因高温不稳定而再被活化, 使得反应 (7) 比在 800 °C 时更容易进行, $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$ 基团减少. 同时, 更多的 NH_3 与 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 桥键发生 (7) 所示反应, 生成更多的 SiN_3O 和 SiN_4 , 而 SiO_4 则急剧减少, 新生成的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$ 又通过反应 (1) 和 (7) 迅速反应生成 $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$. 反应 (1), (7) 和 (9) 可合写成反应 (10). 当氮化温度

达到 1000 °C 时, 反应 (7) 和 (10) 进一步发生, 使产物中 SiN_3O 和 SiN_4 成为主要组分, 而 SiNO_3 的比例则基本保持不变. 此时, 反应 (11) 发生, 使孔径变小, 介孔结构发生明显收缩. 通过上述反应, 分子筛的表面缺陷全部消失, 表面附近生成 SiN_4 和 SiN_3O 组分, 但孔壁中心区域则基本不能发生氮化, 使得孔壁中心的 SiO_4 组分得以保留.

Hayashi 等^[42]详细考察了分子筛介孔结构对氮化过程的影响, 发现 N 原子取代 O 原子的反应速率与前驱体分子筛的比表面积成正比, 而与孔结构或孔径无关, NH_3 流速、氮化反应过程中生成的 H_2O 等均非氮化反应的速控步骤. 这与 Hammond 等^[15]的研究结论迥然不同. 同时 Hayashi 等还发现, 含氮分子筛的氮含量亦与前驱体分子筛的孔结构和孔径无关, 而是与单位质量的氮化前驱体上通过的 NH_3 总量呈线性关系, 但当通过的 NH_3 总量超过 2000 L/g 后, 含氮量趋于恒定.

3 含氮分子筛的理论计算

近年来, 随着计算机技术的发展, 模拟计算已经作为一种有效手段而广泛应用于分子筛研究的各个领域, 包括研究分子筛的结构、物化性质、吸附作用和催化性能等^[59,60]. 在含氮分子筛的研究中, 由于骨架中 N 物种表征难度和手段的限制, 人们希望借助于理论计算加深对含氮分子筛的表面性质和 N 原子的取代位置及氮化机理等方面的认识.

3.1 表面性质

由于介孔含氮分子筛孔壁的无定形性, 目前含氮分子筛的理论计算研究主要集中于微孔含氮分子筛上. 1998 年, Corma 等^[61]通过理论计算研究了含氮分子筛的热力学稳定性及碱性, 发现端氨基- NH_2 基团取代能低于桥氨基- NH -基团, 因此较低温度优先生成端氨基- NH_2 基团, 而桥氨基- NH -基团的形成则需要较高温; 含氮分子筛表面物种的碱性顺序为 $\text{H}_3\text{AlOPH}_2\text{NH}_2 < \text{H}_3\text{SiNHSiH}_3 < \text{H}_3\text{SiOSiH}_2\text{NH}_2 < \text{二甲胺}$, 且端氨基- NH_2 基团和桥氨基- NH -基团均为强碱性中心. 2004 年, Astala 等^[62]利用密度泛函方法研究了 N 原子取代的 SOD 分子筛, 结果表明, $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 键键角比常规分子筛中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的小, 因此 N 原子取代 O 原子进入分子筛骨架后骨架张力变大, 同时 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键键角会增大, 以削弱这种张

力变化,从而稳定分子筛的骨架.当N原子全部取代分子筛骨架中的O原子时,由于没有足够的Si–O–Si键来释放因取代而造成的骨架张力的变化,因此分子筛骨架会变得很不稳定.这说明在微孔含氮分子筛中,N原子并不能全部取代分子筛骨架中的O原子,即N原子在微孔含氮分子筛骨架中的含量有一个上限值.该结果也首次从理论计算的角度证明了N原子取代分子筛骨架中O原子的可行性.同样,Elanany等^[63]利用密度泛函方法研究了N原子和C原子取代的CHA分子筛,结果显示,取代后分子筛的酸强度顺序为HZOL–N < HZOL–C < HCHA(其中ZOL–N和ZOL–C分别代表N原子和C原子取代的CHA分子筛),N,C原子取代对分子筛骨架碱性的增强顺序为C < O < N.同时,他们还发现,分子筛骨架中NH基团的取代要比CH₂基团的取代容易.Agarwal等^[64]首次通过密度泛函理论计算研究了分子筛Si/Al比和阳离子种类对含氮分子筛碱强度的影响.他们发现,当1 < Si/Al < 3时,含氮NaY分子筛的碱强度随Si/Al比的减小而增强,但当Si/Al > 3后,其碱强度则随着Si/Al比的升高而增强.对于特定Si/Al比的含氮NaY分子筛,用不同阳离子交换后,其碱性顺序为Li < Na < K ~ Rb ~ Cs.

3.2 催化性能

除研究含氮分子筛的表面性质外,人们还通过理论计算研究了含氮分子筛在反应中的催化性能.Lesthaeghe等^[65,66]首次利用密度泛函方法研究了含氮分子筛作为酸–碱双功能催化剂与甲醇、乙烯及氯甲烷的相互作用情况.结果表明,当N原子取代AlO₄四面体中的O原子时,H质子容易跃迁至N原子上,从而形成酸性较弱的Si–NH₂–Al基团和具有一定碱性的Si–O–Al基团.但是,如果在制备过程中避免N原子与Al原子成键,则H质子不易质子化桥Si–NH–Si基团中的N原子,从而使含氮分子筛骨架中同时存在较强的酸中心和碱中心,成为酸–碱双功能催化剂.这种酸–碱双功能催化剂在催化甲醇、乙烯及氯甲烷反应时,可以减小反应势垒,从而促进反应的进行.因此,他们认为,制备同时含Al和N原子的分子筛将对某些特定的催化反应表现出巨大的促进作用,将是含氮分子筛研究的主要方向.Zheng等^[67]通过ONIOM方法计算了含氮

HZSM-5分子筛在乙烯质子化反应中的活性,结果显示,若N原子取代AlO₄四面体中的O原子,则该Brønsted酸位上的H质子可以在N原子和三个O原子之间迁移;尽管含氮ZSM-5分子筛倾向于以质子化形式存在(如图1所示),但是在反应中,含氮分子筛会首先转变为去质子化形式再参与反应,使得反应物分子吸附于NH/OH中心上,这样的含氮分子筛表现有酸碱双功能中心的性质.含氮分子筛的这种特性使其在相关的反应中能降低反应势垒,加快反应速率,从而表现出更高的催化活性.

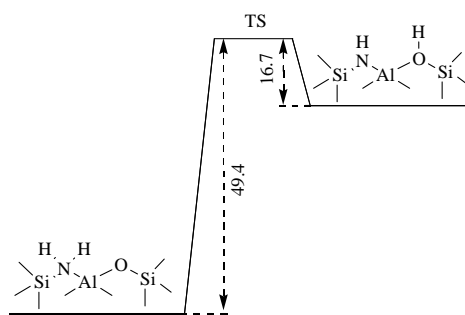
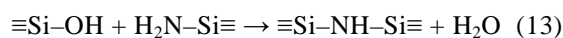
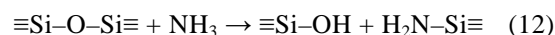


图1 含氮ZSM-5分子筛的结构及其转化能量(kJ/mol)

Fig. 1. Structure and transformation energy (kJ/mol) of the nitrogen-incorporated ZSM-5 zeolite model.

3.3 氮化机理研究

分子筛的氮化机理研究是含氮分子筛理论计算研究中的一个重要方向.Agarwal等^[9]首次通过密度泛函方法对HY和Silicalite分子筛的氮取代机理进行了详细研究.他们认为分子筛的氮化需要经历两个步骤,即氨解过程和脱水缩合过程,分别如式(12)和(13)所示:



结果表明,Silicalite分子筛的氮化反应过程如图2所示,NH₃分子首先吸附于分子筛上形成吸附态(AA),然后经过渡态TS1后形成四元环结构的氮化中间体,中间体经过渡态TS2脱水后生成骨架N物种≡Si–NH–Si≡基团,而反应生成的H₂O吸附在分子筛骨架上形成吸附态II(WA),最终脱附得到含氮分子筛.其反应过程能量曲线如图3(a)所示,总反应能垒为343 kJ/mol,氮取代能为132 kJ/mol.HY分子筛的氮化过程与Silicalite分子筛类似,亦经历两步反应、两个过渡态和一个中间体的氮化反应过程,其反应过程能量曲线如图3(b)所示,总反应能垒为

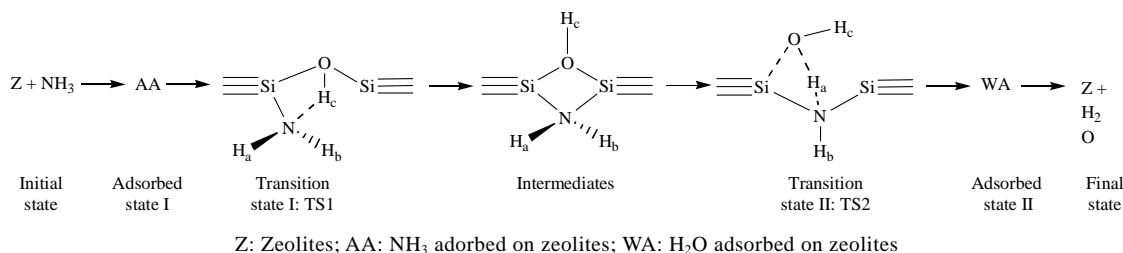
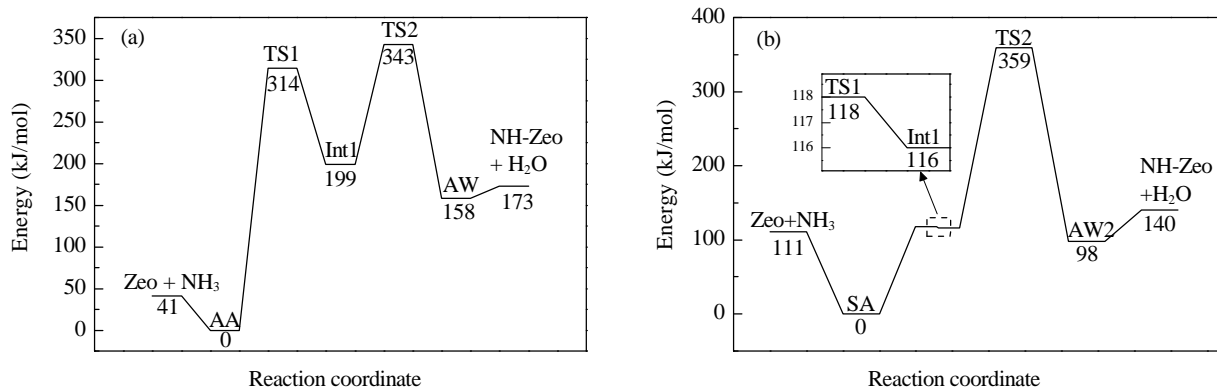


图 2 Silicalite 分子筛的氮化反应过程

Fig. 2. Nitridation process of silicalite zeolite.

图 3 Silicalite 和 HY 分子筛的氮化反应过程能量曲线^[9]Fig. 3. Energy profiles for reaction pathway of nitridation of silicalite (a) and HY zeolites (b)^[9].

359 kJ/mol, 氮取代能为 29 kJ/mol. HY 分子筛的氮取代能远小于 Silicalite 分子筛的, 因此 HY 分子筛的氮化程度要高于 Silicalite 分子筛, 氮化难度或氮化所需温度则低于 Silicalite 分子筛. 另外, 尽管氮化反应能垒很高, 但其逆反应能垒也很高, 说明 N 原子一旦取代 O 原子进入分子筛骨架后即具有较高的稳定性. 他们进一步通过第一性原理考察了含氮 HY 和 Silicalite 分子筛中骨架 N 物种的动力学稳定性^[68]. 结果显示, 氮化是一个对水敏感的反应, 高氮化程度的实现需要高的氮化温度和低的湿度. 同时, 温度和湿度对骨架氮物种的稳定也是不利的, 但含氮 HY 分子筛和含氮 Silicalite 分子筛在温度分别低于 500 和 275 °C 时, 即使在饱和水蒸气气氛中, 其骨架 N 物种的半衰期也超过了 10 h. Wu 等^[69,70]通过密度泛函理论计算研究了 N 原子在 ZSM-5 分子筛骨架中的最佳取代位置, 结果显示, 位于 B 酸位上的 O₁₁ 原子为氮原子在 ZSM-5 分子筛骨架中的最佳取代位置, 因此氮化可以减弱分子筛表面的 B 酸强度, 这与相关的实验结果^[22]一致.

3.4 实验与理论计算的结合

在单纯理论计算的同时, 人们也非常倾向于将

理论计算与实验表征相结合来研究含氮分子筛. Regli 等^[31]在低温下通过氮化得到了含氮 B-SSZ-13 分子筛, 实验结果显示, 在 Beta 分子筛表面只生成了端氨基-NH₂ 基团, 并没有形成稳定性更高的桥氨基-NH-基团, 但端氨基-NH₂ 基团在反应中却表现出了良好的稳定性. 通过理论计算发现, B-SSZ-13 分子筛之所以能在低温下实现氮化, 主要是由于其分子筛骨架中的 B-O-Si 键较易断裂, 而端氨基-NH₂ 基团之所以比较稳定, 则是因为氮化生成的端羟基-OH 基团中的 H 原子与端氨基-NH₂ 基团中的 N 原子之间形成了较强的 H 键作用. Wu 等^[25]也通过理论计算与实验表征相结合的方式对含氮分子筛骨架中的 N 物种进行了详细考察, 在含氮分子筛的红外指纹区 (400~1600 cm⁻¹) 内的 1151 和 985 cm⁻¹ 处发现了与骨架中 N 物种 (Si-NH-Si 基团) 相关的振动峰, 验证了实验表征的结果, 从而证明了氮化后 N 物种在分子筛骨架中的存在.

4 研究展望

综上所述, 含氮分子筛作为一种新型的择形固体碱催化剂和酸碱双功能催化剂, 表现出巨大的潜

在应用前景. 但目前含氮分子筛的研究仍处于初始阶段, 不同文献的结论之间存在着矛盾和争议, 在含氮分子筛的低温氮化、表面性质表征、催化应用等方面亦存在许多问题亟待解决.

(1) 新的含氮分子筛制备方法的探索. 目前含氮分子筛基本上均通过高温氮化法制备, 无论是为了保持含氮分子筛骨架结构的完整性, 还是为了降低成本和合成反应能耗, 探索新的含氮分子筛的制备方法都是十分必要的^[68].

(2) 含氮分子筛表面活性位的性质表征. 目前, 无论是理论计算还是实验表征的结果均已证明, 含氮分子筛表面存在的活性位有碱性位和酸性位, 部分含氮分子筛表面还存在酸碱双功能中心, 但是目前对于含氮分子筛中活性位的性质表征, 包括表面酸碱性质和酸碱双功能中心的结构、数量、强度和分布等, 相关的研究报道还比较少. 因此, 亟需通过对含氮分子筛的活性位进行深入和详细的表征, 更好地理解含氮分子筛的催化性能, 拓展其在实际催化反应中的应用.

(3) 含氮分子筛表面碱性的进一步增强. 尽管已有实验表征的结果表明, 含氮 ZSM-5 分子筛的碱性与 MgO 的相当^[21], 而含氮 NaY 分子筛的碱性则介于 MgO 和 Mg(OH)₂ 之间^[19], 理论计算的结果也表明含氮分子筛中的 N 物种是一种强碱中心^[61]. 但是在实际催化反应中, 含氮分子筛所显示出的表面碱性却并没有达到预期的强度^[21,25,35,36]. 因此, 需要探索进一步增强含氮分子筛表面碱性的新方法, 以提高含氮分子筛的应用范围.

(4) 含氮分子筛的氮化机理研究. 含氮分子筛的氮化机理研究有助于更好地认识 N 原子对分子筛骨架中 O 原子的取代过程, 从而优化含氮分子筛的制备方法, 实现含氮分子筛的低温/低成本制备, 提高含氮分子筛的氮含量, 并调变其表面酸碱性以适应特定催化反应的需要. 因此, 氮化机理是含氮分子筛研究的关键, 但由于 N 物种在骨架中的表征难度等原因, 氮化机理也是该领域研究的难点. –

(5) 含氮分子筛在催化反应中的应用. 实现含氮分子筛在催化反应以至工业反应中的应用是含氮分子筛研究的根本所在^[68], 但是目前有关含氮分子筛的应用研究^[19,22,23,30,32,50,51]还比较少. 另外, 含氮分子筛的理论计算结果也表明, 含氮分子筛在甲烷、

乙烯、氯甲烷等分子的活化等方面均具有较好的活性^[65–67], Chan 等^[71]还预测含氮分子筛将会成为催化加氢反应的有效催化剂. 因此, 探索含氮分子筛的催化应用, 充分发挥含氮分子筛的碱性可调、择形催化、双功能催化等已知和未知的特性, 必然是含氮分子筛研究的重中之重.

参 考 文 献

- 1 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 霍启升, 陈接胜. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社 (Xu R R, Pang W Q, Yu J H, Huo Q Sh, Chen J Sh. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials*. Beijing: Science Press), 2004
- 2 Hattori H. *Chem Rev*, 1995, **95**: 537
- 3 宋艳, 李永红. 化学进展 (Song Y, Li Y H. *Progr Chem*), 2007, **19**: 659
- 4 胥月兵, 陆江银, 钟梅, 王吉德. 化学进展 (Xu Y B, Lu J Y, Zhong M, Wang J D. *Progr Chem*), 2008, **20**: 650
- 5 岳明波, 朱建华. 催化学报 (Yue M B, Zhu J H. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1051
- 6 谢伟, 刘月明, 汪玲玲, 吴鹏. 催化学报 (Xie W, Liu Y M, Wang L L, Wu P. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 502
- 7 Yao S, Sun C, Li J, Huang X, Shen W. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 1
- 8 Sun D, Li X, Ji S, Cao L. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 369
- 9 Agarwal V, Huber G W, Conner W C Jr, Auerbach S M. *J Catal*, 2010, **269**: 53
- 10 Yamamoto K, Tatsumi T. *Chem Mater*, 2008, **20**: 972
- 11 Kerr T G, Shipman R G. *J Phys Chem*, 1968, **72**: 3071
- 12 Hammond K D, Dogan F, Tompsett G A, Agarwal V, Conner W C Jr, Grey C P, Auerbach S M. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 14912
- 13 Dogan F, Hammond K D, Tompsett G A, Huo H, Conner W C Jr, Auerbach S M, Grey C P. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 11062
- 14 Srasra M, Delsarte S, Gaigneaux E M. *Top Catal*, 2009, **52**: 1541
- 15 Hammond K D, Gharibeh M, Tompsett G A, Dogan F, Brown A V, Grey C P, Auerbach S M, Conner W C Jr. *Chem Mater*, 2010, **22**: 130
- 16 Srasra M, Delsarte S, Gaigneaux E M. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 4527
- 17 Wang T, Li L, Wu G, Guan N. *Adv Mater Res*, 2011, **148–149**: 957
- 18 王涛, 武光军, 李兰冬, 关乃佳. 高等学校化学学报 (Wang T, Wu G J, Li L D, Guan N J. *Chem J Chin Univ*), 2011, **32**: 743
- 19 Shen W, Tompsett G A, Hammond K D, Xing R, Dogan F, Grey C P, Conner W C Jr, Auerbach S M, Huber G W. *Appl Catal A*, 2011, **392**: 57
- 20 Ernst S, Hartmann M, Sauerbeck S, Bongers T. *Appl Catal A*, 2000, **200**: 117
- 21 Zhang C, Xu Z, Wan K, Liu Q. *Appl Catal A*, 2004, **258**: 55

- 22 Guan X X, Li N, Wu G J, Chen J X, Zhang F X, Guan N J. *J Mol Catal A*, 2006, **248**: 220
- 23 关新新, 李娜, 武光军, 章福祥, 陈继新, 关乃佳. 催化学报 (Guan X X, Li N, Wu G J, Zhang F X, Chen J X, Guan N J. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 634
- 24 Hasegawa T, Krishnan C K, Ogura M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **132**: 290
- 25 Wu G J, Wang X, Yang Y L, Li L D, Wang G, Guan N J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **127**: 25
- 26 丁云杰, 熊建民, 吕元, 何新生, 林励吾. 催化学报 (Ding Y J, Xiong J M, Lü Y, He X Sh, Lin L W. *Chin J Catal*), 2001, **22**: 227
- 27 Narasimharao K, Hartmann M, Thiel H H, Ernst S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **90**: 377
- 28 Xiong J M, Ding Y J, Zhu H, Yan L, Liu X, Lin L W. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 1366
- 29 Guan X X, Zhang F X, Wu G J, Guan N J. *Mater Lett*, 2006, **60**: 3141
- 30 关新新, 武光军, 刘克成, 章福祥, 关乃佳. 石油学报 (石油加工) (Guan X X, Wu G J, Liu K Ch, Zhang F X, Guan N J. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2007, **23**: 15
- 31 Regli L, Bordiga S, Busco C, Prestipino C, Ugliengo P, Zecchina A, Lamberti C. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 12131
- 32 Li H, Lei Q, Zhang X, Suo J. *ChemCatChem*, 2010, **3**: 145
- 33 Inaki Y, Kajita Y, Yoshida H, Ito K, Hattori T. *Chem Commun*, 2001: 2358
- 34 El Haskouri J, Cabrera S, Sapiña F, Latorre J, Guillem C, Beltrán-Porter A, Beltrán-Porter D, Marcos D, Amorós P. *Adv Mater*, 2001, **13**: 192
- 35 Xia Y, Mokaya R. *J Mater Chem*, 2004, **14**: 2507
- 36 Zhang C M, Liu Q, Xu Zh. *J Non-Cryst Solids*, 2005, **351**: 1377
- 37 张存满, 刘茜, 徐政. 化学学报 (Zhang C M, Liu Q, Xu Zh. *Acta Chim Sin*), 2006, **64**: 313
- 38 蒋绍亮, 宋英俊, 章福祥, 武光军, 关乃佳. 催化学报 (Jiang Sh L, Song Y J, Zhang F X, Wu G J, Guan N J. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 495
- 39 Ishizu K, Hayashi F, Iwamoto M. *Chem Lett*, 2007, **36**: 1416
- 40 Hayashi F, Ishizu K, Iwamoto M. *J Am Ceram Soc*, 2010, **93**: 104
- 41 Wu G J, Jiang Sh L, Li L D, Zhang F X, Yang Y L, Guan N J, Mihaylov M, Knözinger H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, **135**: 2
- 42 Hayashi F, Ishizu K, Iwamoto M. *Eur J Inorg Chem*, 2010: 2235
- 43 Xia Y, Mokaya R. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 2639
- 44 Xia Y, Mokaya R. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 1455
- 45 Wan K, Liu Q, Zhang C. *Chem Lett*, 2003, **32**: 362
- 46 Wan K, Liu Q, Zhang C, Wang J. *Bull Chem Soc Jpn*, 2004, **77**: 1409
- 47 Wang J, Liu Q. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **83**: 225
- 48 Chino N, Okubo T. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **87**: 15
- 49 Wang M, Liu Q, Wang J, Xiu T. *J Am Ceram Soc*, 2008, **91**: 2405
- 50 Zhao Y, Qi Y, Zhang Y, Zhang S, Liu Z. *Mater Lett*, 2008, **62**: 1197
- 51 Zhao Y, Qi Y, Wei Y, Zhang Y, Zhang S, Yang Y, Liu Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **111**: 300
- 52 Wu G J, Jiang Sh L, Li L D, Guan N J. *Appl Catal A*, 2011, **391**: 225
- 53 Wang T, Wu G J, Guan N J, Li L D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, **148**: 184
- 54 关乃佳, 李牛, 武光军, 杨雅莉. 新结构高性能多孔催化材料. 北京: 中国石化出版社 (Guan N J, Liu N, Wu G J, Yang Y L, in: Xie Z K, et al eds. *Porous Catalytic Materials with New Structure and Improved Performance*. Beijing: China Petrochemical Press), 2010, 28
- 55 Papparatto G, Moretti E, Leofanti G, Gatti F. *J Catal*, 1987, **105**: 227
- 56 Kim J H, Namba S, Yashima T. *Bull Chem Soc Jpn*, 1988, **61**: 1051
- 57 Wang I, Ay C L, Lee B J, Chen M H. *Appl Catal*, 1989, **54**: 257
- 58 Kim J H, Namba S, Yashima T. *Appl Catal A*, 1992, **83**: 51
- 59 Miyamoto A, Kobayashi Y, Elanany M, Tsuboi H, Koyama M, Endou A, Takaba H, Kubo M, Carpio C A D, Selvam P. *Microporous Mesoporous Mater*, 2007, **101**: 324
- 60 Smit B, Maesen T L M. *Chem Rev*, 2008, **108**: 4125
- 61 Corma A, Viruela P, Fernández L. *J Mol Catal A*, 1998, **133**: 241
- 62 Astala R, Auerbach S M. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 1843
- 63 Elanany M, Su B L, Vercauteren D P. *J Mol Catal A*, 2007, **263**: 195
- 64 Agarwal V, Conner W C Jr, Auerbach S M. *J Phys Chem C*, 2011, **115**: 188
- 65 Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Waroquier M. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 9162
- 66 Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin B G, Waroquier M. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 7952
- 67 Zheng A, Wang L, Chen L, Yue Y, Ye C, Lu X, Deng F. *ChemPhysChem*, 2007, **8**: 231
- 68 Agarwal V, Huber G W, Conner W C Jr, Auerbach S M. *J Catal*, 2010, **270**: 249
- 69 武光军, 杨雅莉, 王贵昌, 章福祥, 关乃佳. 催化学报 (Wu G J, Yang Y L, Wang G Ch, Zhang F X, Guan N J. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 203
- 70 武光军, 王鑫, 于爱敏, 王贵昌, 杨雅莉, 章福祥, 关乃佳. 高等学校化学学报 (Wu G J, Wang X, Yu A M, Wang G Ch, Yang Y L, Zhang F X, Guan N J. *Chem J Chin Univ*), 2009, **29**: 2403
- 71 Chan B, Radom L. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 9790