



# 介孔分子筛 MCM-48 的氮化与表面胺化及其碱催化反应性能

杨俊, 唐波, 戴卫理, 李兰冬, 武光军\*, 关乃佳\*

先进能源材料化学教育部重点实验室; 南开大学化学学院, 天津 300071

\*通讯作者, E-mail: wuguangjun@nankai.edu.cn; guannj@nankai.edu.cn

收稿日期: 2014-09-30; 接受日期: 2014-11-21; 网络版发表日期: 2015-02-02

doi: 10.1360/N032014-00273

**摘要** 以介孔分子筛 MCM-48 为前驱体, 通过表面胺化和高温  $\text{NH}_3$  氮化方法制备出两种碱性分子筛. 采用 X 射线衍射(XRD)、 $\text{N}_2$ -吸附脱附、透射电镜(TEM)、红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)和哈密特指示剂法对上述分子筛的结构及表面酸碱性进行了详细表征, 并通过苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应对其碱催化活性及稳定性进行了考察和对比. 结果表明, 表面胺化和高温氮化的方法均可制备出碱性介孔分子筛, 且均在 Knoevenagel 碱性探针反应中表现出较好的碱催化活性, 但与后者相比, 前者制备的碱性分子筛具有更强的表面碱性和更好的反应稳定性.

**关键词**  
MCM-48  
表面胺化  
氮化  
碱催化

## 1 引言

随着当今化学工业的迅猛发展, 化工污染日趋严重, 给全球的生态平衡造成巨大的破坏. 开发和利用环境友好型新材料和新工艺, 已经成为化工领域的研究热点. 固体碱材料属于一类重要的环境友好新材料. 与液体碱催化剂相比, 固体碱催化剂具有反应活性高、选择性好、反应条件温和、产物易分离、可循环使用和环境友好等优点<sup>[1,2]</sup>. 常见的固体碱主要有氧化物(碱金属、碱土金属、稀土氧化物等)、碱性分子筛、水滑石类固体碱<sup>[3]</sup>以及碱性树脂类<sup>[4]</sup>等. 其中, 碱性介孔分子筛(SBA-15、MCM-41、MCM-48等)由于具有高的比表面积、可调控的孔径和窄的孔径分布等优点, 引起了研究者的广泛关注. 碱性介孔分子筛的常见制备方法有碱金属离子交换<sup>[5]</sup>、碱式盐浸渍<sup>[6]</sup>、表面胺化<sup>[7-9]</sup>和高温氮化<sup>[10-14]</sup>等, 后两种方法制备的碱性介孔分子筛由于其表面碱性位数量

和强度可调变、不易被空气中的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  中毒等特点, 是目前碱性介孔分子筛领域的研究热点.

表面胺化是指采用含胺基团的硅烷化试剂与介孔分子筛表面的硅羟基相互作用, 通过 Si-O-Si 桥键的生成而在介孔分子筛表面引入各种有机胺基团, 从而制得碱性介孔分子筛<sup>[7]</sup>. Sharma 等<sup>[15]</sup>分别以甲苯和乙醇为溶剂, 用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对介孔分子筛 MCM-41 进行表面胺化, 结果表明, 以乙醇为溶剂得到的碱性分子筛, 其表面有机胺基团分布更均匀, 具有更高的碱催化活性. Martins 等<sup>[16]</sup>对比了 APTES-MCM-41、 $\text{Cs}_2\text{O}$ -MCM-41 和 [CTA<sup>+</sup>]-MCM-41 三种碱性介孔分子筛在 Knoevenagel 缩合反应中的碱催化活性, 结果表明, [CTA<sup>+</sup>]-MCM-41 具有比前两者更优的碱催化活性, 并表现出较好的稳定性. 高温氮化是指将分子筛置于高温  $\text{NH}_3$  或  $\text{N}_2$  气氛中, 使 N 原子取代分子筛骨架中的 O 原子而在分子筛表面引入碱性位. 所得的含氮分子筛依然可以保持与前驱

体基本相同的骨架结构和孔道结构. 在前期工作中, 我们已经对含氮介孔分子筛 MCM-41 和 SBA-15 的碱性及碱催化性能进行了较为系统的研究<sup>[11-14]</sup>, 并对含氮分子筛的性质及碱催化性能进行了总结<sup>[17]</sup>. 研究表明, 介孔含氮分子筛不仅在催化反应中表现出较好的碱催化性能, Xia 等<sup>[18]</sup>的研究还表明, 含铝介孔分子筛在高温氮化后, 还具有酸碱双功能催化中心.

虽然研究者已经对碱性介孔含氮分子筛进行了较多的研究, 我们前期工作中亦对其表面碱性位的热稳定性进行了一定考察<sup>[12]</sup>, 但对碱性含氮分子筛在催化反应中的稳定性研究目前尚未见报道. 在本文研究中, 我们分别通过表面胺化和高温氮化的方法制备出两种碱性介孔分子筛, 通过 X 射线衍射 (XRD)、N<sub>2</sub>-吸附脱附、透射电镜 (TEM)、红外光谱 (FT-IR)、热重分析 (TG) 和哈密特指示剂法对其物理化学性质进行了详细表征, 特别对其在 Knoevenagel 碱性探针反应中的活性与稳定性进行了考察和对比. 研究结果表明, 虽然介孔含氮分子筛亦表现出如表面胺化分子筛的碱催化活性, 但其循环使用的稳定性却较低.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 分析纯, 北京奥博星生物技术有限责任公司); 正硅酸乙酯 (TEOS, 化学纯, 天津市化学试剂一厂); 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES, 分析纯, 百灵威科技有限公司); 氮气 (高纯, 天津市六方高科技气体供应站); 二苯胺 (分析纯, AR, 天津市光复精细化工研究所); 苯甲醛 (分析纯, 天津市化学试剂二厂); 丙二腈 (分析纯, 天津市科锐思精细化工有限公司).

催化剂的物相结构通过 X 射线衍射仪进行分析, 仪器型号是德国 Bruker 公司生产的 Bruker D8 型. 辐射源是 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154178$  nm), 采用石墨单色检测器, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA. 扫描速率为 4°/min.

催化剂的比表面、孔体积、孔径分布数据在美国康塔 Autosorb iQ2 仪器上进行分析. 测定前, 样品经 300°C 真空预处理 4 h, 然后通过低温 (-196°C) N<sub>2</sub> 吸附获得样品吸附等温线, BET 比表面积是通过取吸附等

温线上在相对压力  $P/P_0=0.05\sim 0.25$  点得到的, 采用 DFT 模型求得孔径分布.

样品 CHN 元素分析在德国生产的 ELEMENTAR VARIO EL 型元素分析仪上进行, 测试温度 1000°C, 氧气和高温氧化剂作为添加剂. 每个样品分析两次取平均值.

样品的形貌结构通过透射电子显微镜观测, 所用仪器型号为 JEOL2010 (200 kV). 以无水乙醇为分散剂, 对样品超声分散均匀后, 滴在金属铜网上 (碳膜), 待乙醇挥发后进行测试.

样品的原位红外谱图在以下条件下得到: 将少量的待测样品置于原位池中, 在氩气气氛下加热至 400°C 恒温 2 h 后降至室温. 谱图的分辨率 2 cm<sup>-1</sup>, 累加测量 256 次, 在 400~4000 cm<sup>-1</sup> 范围内扫描并记录谱图.

热重分析在型号为 SDTQ600 的仪器上进行, 称取一定质量的样品, 在 N<sub>2</sub> 气氛下, 以 10°C/min 的升温速率, 从室温升至 800°C 进行测试.

### 2.2 催化剂的制备

#### 2.2.1 MCM-48

MCM-48 在水热条件下, 按照配比 1 TEOS : 0.5 NaOH : 0.65 CTAB : 62 H<sub>2</sub>O : 0.1 NH<sub>4</sub>F 进行合成<sup>[19]</sup>. 称取定量的模板剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 置于含有适量蒸馏水的三颈瓶中, 35°C 条件下, 强烈搅拌 4 h, 使模板剂完全溶解, 得到乳白色均匀的溶液. 然后分别加入称量好的 NaOH 和 NH<sub>4</sub>F, 继续搅拌 1 h 后, 滴加适量的正硅酸乙酯 (TEOS), 搅拌 4 h 后, 将合成液装入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜. 110°C 晶化 3 天后, 将固体产物过滤洗涤至中性, 80°C 干燥过夜, 再 550°C 焙烧 6 h 以除模板剂, 得到样品 MCM-48.

#### 2.2.2 APTES-MCM-48

在进行表面胺化之前, 焙烧样品先在真空条件下, 120°C 预处理 2 h 以除去分子筛表面物理吸附的水等杂质分子. 按照 Sharma 方法合成<sup>[15]</sup>, 称量 0.5 g MCM-48, 分散于 250 ml 乙醇中, 然后加入过量的 3-丙胺基-三乙氧基硅烷 APTES (0.82 g, 3.68 mmol), 80°C 冷凝回流搅拌 6 h. 冷至室温后, 过滤, 并用大量的乙醇洗涤, 8°C 烘干过夜, 得到样品 APTES-MCM-48.

### 2.2.3 N-MCM-48-950

称量 0.3 g MCM-48 平铺在石英舟中, 将石英舟置于管式炉恒温区内. 先通  $N_2$  30 min, 流量 100 mL/min, 相同的流量下, 再改为  $NH_3$ , 30 min 后进行程序升温, 在流量 400 mL/min 氨气气氛下, 以  $2^\circ C/min$  的速率升至设定  $950^\circ C$  并保持 1200 min. 降至室温后,  $N_2$  吹扫 30 min, 得到氮化分子筛 N-MCM-48-950.

### 2.3 哈密特指示剂法

哈密特指示剂法是指通过观察指示剂的颜色变化来测定催化剂的酸碱性强度. 具体操作步骤如下: 在室温条件下, 将 0.1 g 催化剂和适量的二苯胺指示剂放入 5 mL 的玻璃瓶里, 再加入氯仿溶剂, 摇晃均匀, 几分钟以后可以看到液体由浑浊变成无色澄清. 放入烘箱中一定时间, 然后放在自然光下, 定时观察液体的颜色.

### 2.4 催化剂活性评价

#### 2.4.1 苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应

苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应在  $60^\circ C$  油浴中完成, 将 5 mmol 苯甲醛和 7.5 mmol 丙二腈溶解在 5 mL 甲苯中, 待反应物溶解完全后, 加入 0.05 g 催化剂(APTES-MCM-48 或 N-MCM-48-950). 冷凝回流一定时间后, 反应混合物经离心, 用微量进样器量取上层清液 0.04  $\mu L$ , 在 GC-7900 型色谱(0.2 mm $\times$ 50 m FFAP 毛细管柱, FID 检测器)进行分析.

#### 2.4.2 循环性能研究

反应装置如上, 将反应混合物离心, 得到的固体催化剂经乙醇洗涤数次后, 抽滤, 烘干, 再重复以上反应.

## 3 结果与讨论

### 3.1 X 射线粉末衍射表征

介孔分子筛 MCM-48 改性前后的 XRD 结果如图 1 所示. 从图上可以看到 MCM-48 对应于(211), (220), (420), (332)和(431)的晶面衍射峰, 说明 MCM-48 具有高度有序的三维立方(Ia3d)结构<sup>[20]</sup>. 经过表面胺化和高温氮化以后, (211)和(220)晶面依然具有很高的

衍射峰强度, 说明样品依然保持良好的孔道结构. 同时, 高温氮化样品的晶面衍射峰向高角度位移, 表明氮化后样品孔径与孔体积的收缩.

### 3.2 透射电镜表征

图 2 为改性前后 MCM-48 的 TEM 图. 从图中可

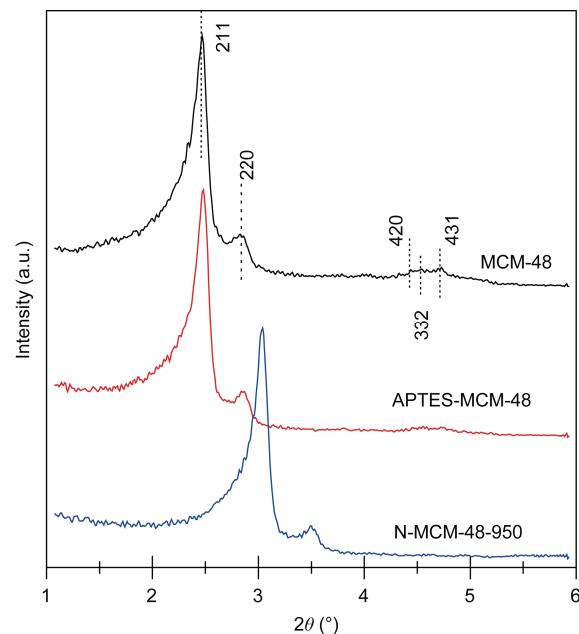


图 1 介孔分子筛 MCM-48 改性前后的 XRD 谱图

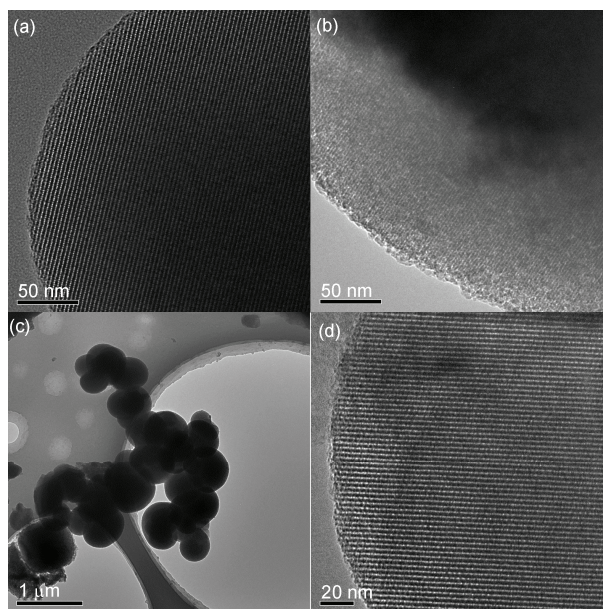


图 2 介孔分子筛 MCM-48 改性前后的 TEM 图: (a) MCM-48; (b) N-MCM-48-950; (c, d) APTES-MCM-48

以看到 MCM-48 前躯体(图 2(a))具有长程有序、均一的孔道结构. 高温氮化后, 样品的结构遭到了一定破坏, 但其孔道结构仍清晰可见, 如图 2(b). 而表面胺化样品的形貌与结构与 MCM-48 前躯体没有明显差别, 如图 2(c, d)所示.

### 3.3 $N_2$ -吸附脱附表征

图 3 为样品的  $N_2$  的吸附脱附等温线图. 由图可知, 改性前后的 MCM-48 均表现为典型的 IV 型吸附等温线类型<sup>[21]</sup>, 表明材料为典型介孔材料. MCM-48 在相对压力 0.25~0.35 出现一个突跃, 发生毛细凝聚现象, 并且显示出 H1 型回滞环, 说明样品具有圆筒形细长孔道, 且孔径大小均一、分布较窄<sup>[22]</sup>. 从孔径分布图可以看到, 样品的最可几孔径分别在 3.8、3.5 和 2.6 nm. 造成催化剂的孔径降低的原因是: 表面胺化后样品的有机胺基团存在于分子筛孔道中; 高温氮化处理导致氧化硅晶格收缩和孔壁加厚<sup>[10]</sup>引起.

MCM-48 改性前后的 N 含量和孔道结构参数见表 1. 从表 1 可以看出, N-MCM-48-950 的 N 含量为 7.35 wt%, 而 APTES-MCM-48 的 N 含量仅为 1.78 wt%. 与前躯体 MCM-48 相比, 两种方法所制备样品的比表面积( $S_{BET}$ )、孔体积( $V$ )及最可几孔径( $D_v(d)$ )均呈现降低的趋势, 而氮化样品除了高温处理导致的晶格收缩和孔壁加厚外, 还可能伴有部分的骨架坍塌, 因此其各项参数降低更明显.

### 3.4 原位红外漫反射表征

本文通过原位红外漫反射表征对分子筛表面基

团的存在形式进行了表征, 如图 4 所示.

从图中可以看出, 前躯体 MCM-48 在  $3742\text{ cm}^{-1}$  的尖峰和  $3600\text{ cm}^{-1}$  的宽峰, 分别归属于独立自由的 Si-OH 的 -OH 伸缩振动峰<sup>[23]</sup>和 Si-OH 间形成氢键而使波长向低波数移动的 -OH 伸缩振动峰<sup>[24]</sup>. 对比发现, APTES-MCM-48 的 Si-OH 峰强度明显下降, 这可能是接枝上的  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$  和 Si-OH 作用形成 Si-O-Si 基团, 也可能是  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-$  和 Si-OH 形成氢键引起的<sup>[25]</sup>. 对自由氨基,  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$  和  $\delta(\text{NH}_2)$  分别在  $3384$ ,  $3324$  和  $1605\text{ cm}^{-1}$  出峰, APTES-MCM-48 分别在  $3372$ ,  $3307$  和  $1594\text{ cm}^{-1}$  出峰, 可以看出对应的峰向低波数移动, 这与 Si-O-H...NH<sub>2</sub> 间的氢键有关<sup>[24,25]</sup>. 在  $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 、 $1452\text{ cm}^{-1}$ 、 $1300\text{ cm}^{-1}$  处的峰, 分别归属于  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$ <sup>[23]</sup>. 经过高温氮化后, N-MCM-48-950 的 Si-OH 峰强度明显降低, 这是由  $\text{NH}_3$  与 Si-OH 相互作用引起的. 在谱图上  $1555\text{ cm}^{-1}$  对应于端氨基 -NH<sub>2</sub> 的对称弯曲振动<sup>[10]</sup>,  $3388\text{ cm}^{-1}$  归属于桥氨基 Si-NH-Si 的伸缩振动峰  $\nu_{\text{NH}}$ <sup>[10]</sup>. 而  $3670\text{ cm}^{-1}$  的峰有两种可能, 一是由于高温氮化, 引起 Si-O-Si 断裂, 生成 Si-OH 和 Si-NH<sub>2</sub>,  $3670\text{ cm}^{-1}$  为新生成的 Si-OH 的峰; 二是表面 Si-OH 与  $\text{NH}_3$  相互作用, Si-OH 峰向低波数位移<sup>[24]</sup>.

### 3.5 热重表征

图 5 为 APTES-MCM-48 和 N-MCM-48-950 的热重分析结果及积分曲线图. APTES-MCM-48 出现三个失重区段(见图 5(a)), 分别处在  $120^\circ\text{C}$  以下、 $120\sim$

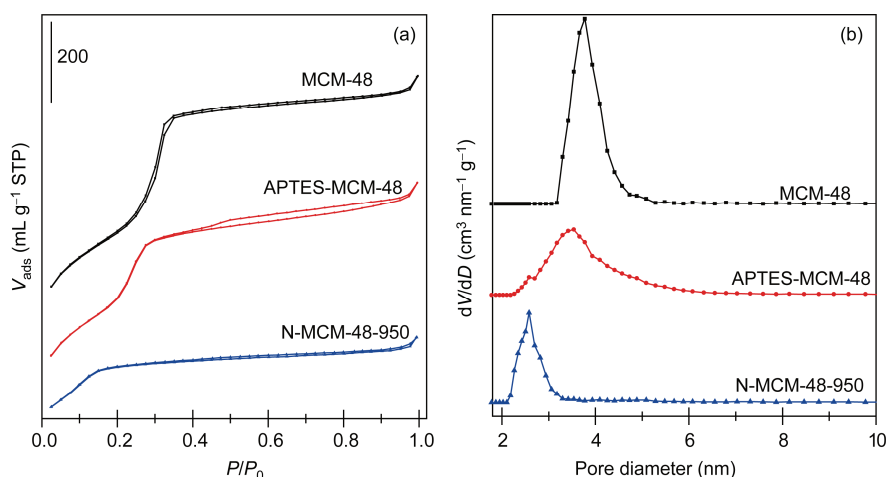
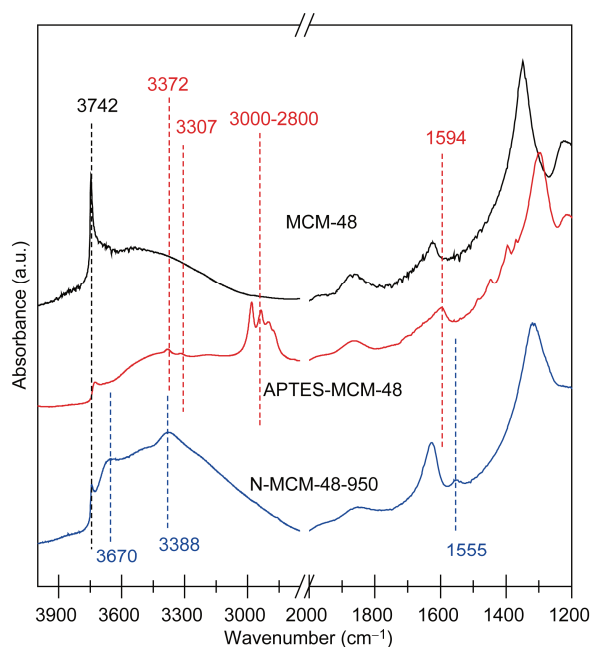


图 3 介孔分子筛 MCM-48 改性前后的  $N_2$  吸附脱附等温线图(a)和孔径分布图(b)

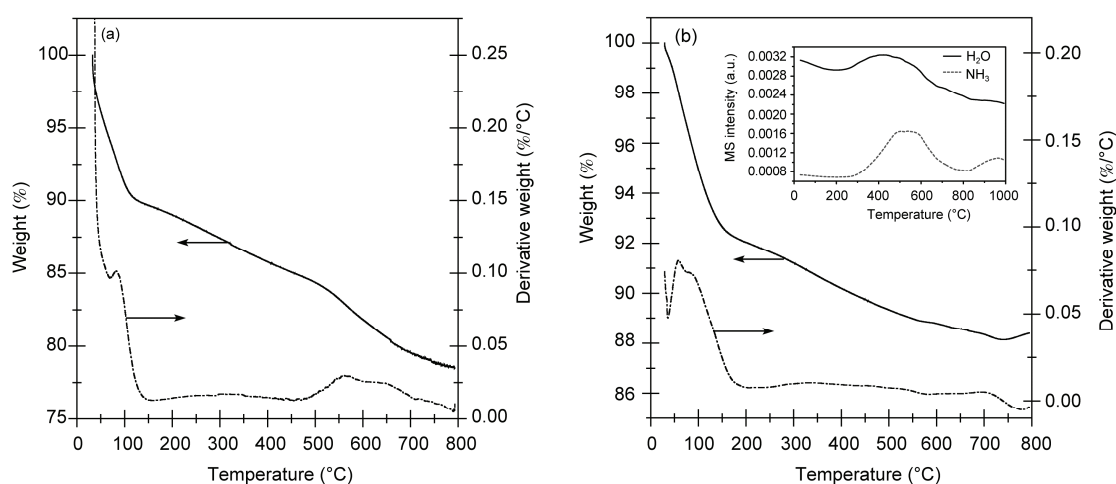


**表 1** 介孔分子筛 MCM-48 改性前后的孔道结构性质

	N 含量 (wt%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_v(d)$ (nm)
MCM-48	—	1235	1.12	3.8
APTES-MCM-48	1.78	1082	0.88	3.5
N-MCM-48-950	7.35	855	0.44	2.6


**图 4** 介孔分子筛 MCM-48 改性前后的原位红外漫反射谱图

470°C 与 470~800°C, 对应区段的质量损失分别约是 10%、5%与 7%。由于介孔分子筛具有很强的吸附性


**图 5** 改性介孔分子筛 MCM-48 的热重图: (a) APTES-MCM-48; (b) N-MCM-48-950 (内嵌图为质谱图)

能, 120°C 以下的质量损失归属于  $\text{H}_2\text{O}$  的挥发<sup>[26]</sup>. 120~470°C 区段, 可能是物理吸附的 APTES 脱附造成的<sup>[27]</sup>. 可以估算 N 含量为 0.36%. 第三区段 470~800°C 的质量损失约 7%, 归属于以共价键连接在分子筛表面的  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  的分解<sup>[28]</sup>和脱羟基作用<sup>[26]</sup>. 根据元素分析和热重结果, 可以得到第三区间的 N 含量为 1.42%, 远大于第二区间的 N 含量, 说明大部分氨基通过 Si-O-Si 共价键存在于分子筛表面.

对于 N-MCM-48-950, 温度低于 150°C 时, 约有 8% 的质量损失, 归属于表面吸附的  $\text{H}_2\text{O}$ . 在 150~800°C 的加热过程中, 有 4% 的质量损失. 从图 5(b) 内嵌的质谱图可以看到在该温度区间  $\text{H}_2\text{O}$  (上) 和  $\text{NH}_3$  (下) 的峰, 归属于分子筛表面吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  的脱附, 也包括 Si-OH 脱水缩合产生的  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[26]</sup>. 从内嵌质谱图可以看到, 当温度在 800~980°C 时, 仍然有  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  的脱附, 可能的原因是 Si-OH 脱水缩合和高温条件导致分子筛-NH<sub>2</sub> 或者-NH-基团的分解, 这从另一方面也说明, 氮化样品的骨架氮物种具有很高的热稳定性.

### 3.6 表面碱性强度

表面碱性强度是固体碱性材料的一个重要指标, 常见的表征方法有  $\text{CO}_2$ -TPD 和探针分子吸附红外. 但由于表面胺化样品的热稳定性较差, 而探针分子吸附红外对介孔含氮分子筛的表征效果较差<sup>[12]</sup>, 因此本文中, 我们通过哈密特指示剂手段对改性分子筛的表面碱性强度进行了直观表征, 如图 6 所示. 由

图6可以看出, MCM-48标样为棕红色, 装有 APTES-MCM-48 的样品瓶变成蓝绿色, 而装有 N-MCM-48-950 的样品瓶变成了棕色. 二苯胺( $pK_a=22.3$ )遇到较强的碱会由无色变成蓝绿色, 所以 APTES-MCM-48 的碱性强于二苯胺, 而 N-MCM-48-950 碱性弱于二苯胺. 因此,  $NH_x$  的碱性弱于  $-CH_2CH_2CH_2NH_2$  的碱性. 变色原理如图7所示.

由此可见, APTES-MCM-48 能够把二苯胺的 H 夺走, 使其由酸式色(无色)变成碱式色(蓝绿色), 而 N-MCM-48-950 不能够使二苯胺发生这样的变色. 所以 APTES-MCM-48 的碱性大于 22.3, 而 N-MCM-48-950 小于 22.3.

### 3.7 碱催化反应性能

APTES-MCM-48 和 N-MCM-48-950 催化苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 反应及催化性能结果如图8和图9所示. 前躯体 MCM-48 在 1 h 内没有表现出明

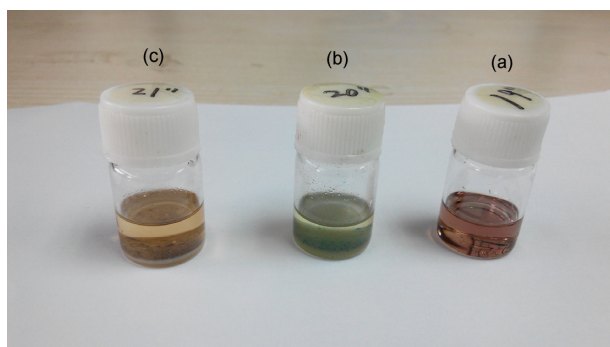


图6 介孔分子筛 MCM-48 改性前后的哈密特指示剂实验: (a) MCM-48; (b) APTES-MCM-48; (c) N-MCM-48-950

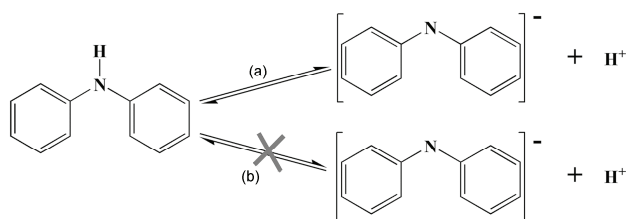


图7 二苯胺的变色机制: (a) APTES-MCM-48, (b) N-MCM-48-950

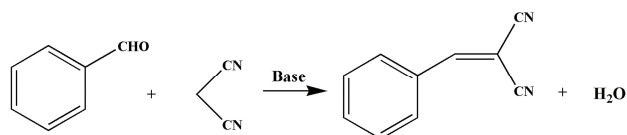


图8 丙二腈和苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应

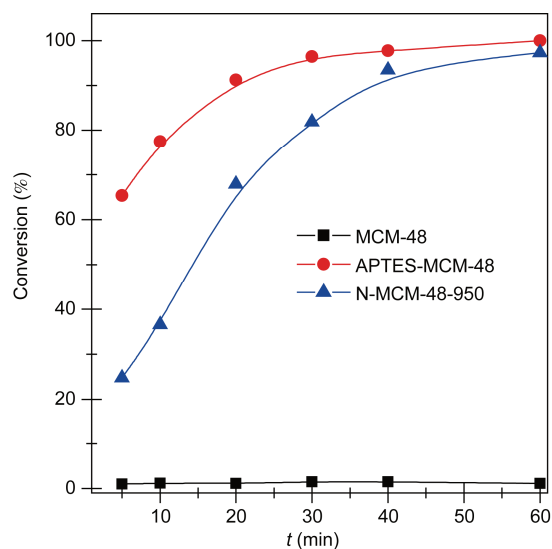


图9 改性前后介孔分子筛 MCM-48 在 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能

显催化活性, 而 APTES-MCM-48 和 N-MCM-48-950 在仅仅 5 min 内, 转化率分别达到 65.3% 与 24.8%. 延长反应时间至 1 h, APTES-MCM-48 的转化率可达 100%, N-MCM-48-950 的转化率则可达 97.3%. 从图中还可以看出, APTES-MCM-48 具有比 N-MCM-48-950 更高的转化率. 此外, 由于 APTES-MCM-48 的氮含量仅为 N-MCM-48-950 样品的 24%, 即表面胺化样品的体相碱中心数量仅为氮化样品的 24%, 因此表面胺化样品的碱催化活性要远远高于氮化样品的, 其原因可能是: (1) APTES-MCM-48 的活性中心是  $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ , 而 N-MCM-48-950 的活性中心  $NH_x$ . 通过哈密特指示剂的碱性测试, 可以看到表面胺化样品比氮化样品的碱性更强, 所以相同量的碱性分子筛在相同时间内, 前者可以催化更多的反应物. (2) APTES-MCM-48 具有更大的比表面积, 除含有更多的表面碱性位, 亦含有较多的表面 Si-OH, 而 Si-OH 可以对苯甲醛的羰基 C=O 进行活化, 从而能够促进 Knoevenagel 缩合反应的进行<sup>[15]</sup>.

### 3.8 循环反应稳定性

为了研究催化剂的稳定性, 我们对两种固体碱分子筛进行了循环使用实验. 结果如图10所示, 对 APTES-MCM-48 而言, 循环 5 次的转化率仍然能够达到 96.0%, 仅仅降低了 4.0%. 但 N-MCM-48-950 循环 3 次后转化率仅仅只有 29.6%, 转化率下降了

67.7%, 表明氮化样品在反应中的稳定性要低于表面胺化样品。

为了解释循环反应转化率的悬殊结果, 我们对循环反应 3 次前的两种催化剂进行了 XRD 表征, 如图 11 所示. 从图中可以看到, APTES-MCM-48 在循环使用 3 次后, 其(211)和(220) 晶面明显可见, 说明 APTES-MCM-48-3-Cycle 依然保持良好的晶型. 而 N-MCM-48-950 在循环使用 3 次后, 其衍射峰已经完全消失, 说明孔道结构已经完全坍塌. 这可能是由以下原因造成的: 一是 N 原子取代 O 原子进入介孔分子筛骨架后, 由于 Si-N-Si 键键角较 Si-O-Si 键的小, 因此骨架张力变大, 稳定性下降, 同时反应中, 丙二腈的活泼 $\alpha$ 氢会减弱 N 原子周围的电荷, 使 Si-N-Si 键更加不稳定; 二是微孔分子筛的氮化研究表明, 氮物种在反应中会发生解离<sup>[29]</sup>, 因此骨架的稳定性下降; 三是虽然氮物种的热稳定性较高, 但水热稳定性较差, 而反应过程中会产生少量的 H<sub>2</sub>O, 因此其骨架稳定性下降. 相比而言, APTES-MCM-48 的活性位点处于表面, 不会引起骨架的巨大变化, 并且表面疏水基团能够增强它的水热稳定性. 所以 APTES-MCM-48 具有优异的循环稳定性, 而 N-MCM-48-950 循环稳定性较差.

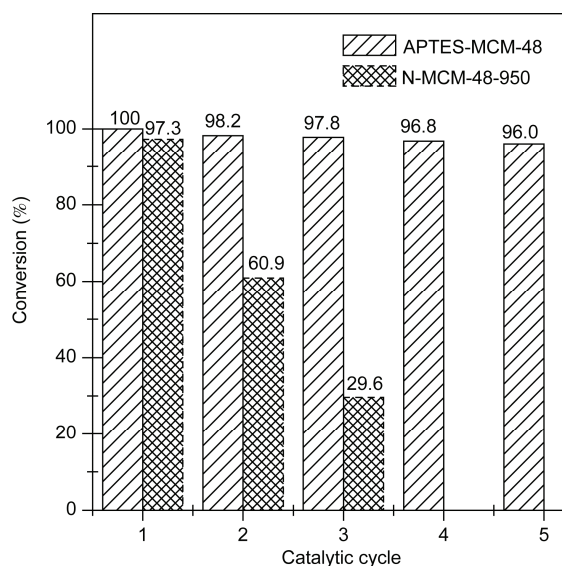


图 10 改性前后介孔分子筛 MCM-48 在 Knoevenagel 缩合反应中的循环使用实验

#### 致谢

本工作得到国家自然科学基金(21303087)、高等学校博士学科点专项科研基金(20120031120002)、天津市应用基础与前沿技术研究计划(13JCQNJC05900)以及天津化学化工协同创新中心的资助, 特此致谢。

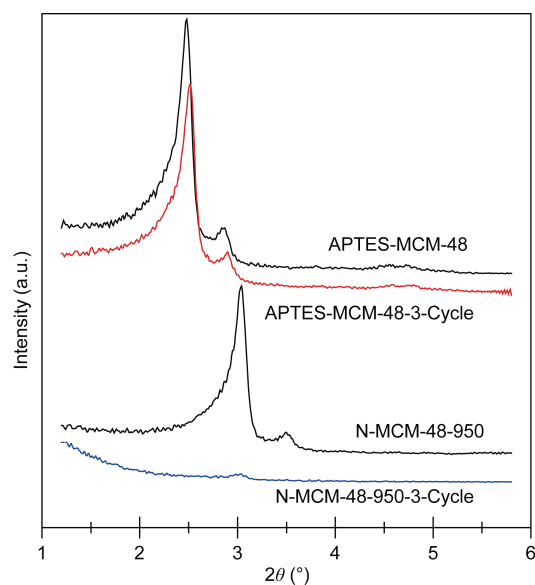


图 11 循环使用前后催化剂的 XRD 表征

## 4 结论

通过 APTES 表面胺化和高温 NH<sub>3</sub> 氮化方法均可制备出具有一定碱性的介孔 MCM-48 分子筛, 所得样品均具有较好的骨架结构和孔道结构, 且均在 Knoevenagel 缩合反应中表现出较好的碱催化活性. 但与后者方法相比, 前者方法所得样品具有更强的表面碱强度( $pK_a > 22.3$ )和更高的碱催化活性. 更重要的是, 通过 Knoevenagel 反应的循环使用实验可以看出, 循环使用 3 次后, N-MCM-48-950 样品的反应转化率仅为 29.6%, 而 APTES-MCM-48 样品的反应转化率则依然高达 97.8%, 即在苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中, 与胺化样品相比较, 高温氮化样品具有较低的碱催化反应稳定性. 这说明, 高温氮化在介孔分子筛表面形成的碱性物种具有较低的反应稳定性, 或者高温氮化对介孔分子筛的骨架结构产生了较大影响, 降低了其反应稳定性. 但同时我们也要看到, 微孔含氮分子筛在反应中则表现出良好的循环使用稳定性<sup>[30,31]</sup>, 因此, 介孔含氮分子筛的反应稳定性仍需进一步考察。

## 参考文献

- 1 Ono Y, Baba T. Selective reactions over solid base catalysts. *Catal Today*, 1997, 38: 321–337
- 2 Davis RJ. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. *J Catal*, 2003, 216: 396–405
- 3 Reichle WT. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *J Catal*, 1985, 94: 547–557
- 4 Wu HS, Lee CS. Catalytic activity of quaternary ammonium poly methylstyrene-co-styrene resin in an organic solvent/alkaline solution. *J Catal*, 2001, 199: 217–223
- 5 Alabi O, Tope B, Jermy R, Aitani A, Hattori H, Al-Khattaf S. Modification of Cs-X for styrene production by side-chain alkylation of toluene with methanol. *Catal Today*, 2014, 226: 117–123
- 6 Wei YL, Wang YM, Zhu JH, Wu ZY. In-situ coating of SBA-15 with MgO: direct synthesis of mesoporous solid bases from strong acidic systems. *Adv Mater*, 2003, 15: 1943–1945
- 7 Sayari A, Hamoudi S. Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem Mater*, 2001, 13: 3151–3168
- 8 Wang SG. Amino groups immobilized on MCM-48: an efficient heterogeneous catalyst for the Knoevenagel reaction. *Catal Commun*, 2003, 4: 469–470
- 9 Jaenicke S, Chuah GK, Lin XH, Hu XC. Organic-inorganic hybrid catalysts for acid- and base-catalyzed reactions. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 35-36: 143–153
- 10 Xia YD, Mokaya R. Ordered mesoporous MCM-41 silicon oxynitride solid base materials with high nitrogen content: synthesis, characterization and catalytic evaluation. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2507–2515
- 11 Wang J, Liu Q. Structural change and characterization in nitrogen-incorporated SBA15 oxynitride mesoporous materials via different thermal history. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, 83: 225–232
- 12 Wu GJ, Jiang SL, Li LD, Zhang FX, Yang YL, Guan NJ, Mihaylov M, Knözinger H. Physico-chemical characterization of nitrated mesoporous silicon MCM-41. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, 135: 2–8
- 13 Wu GJ, Jiang SL, Li LD, Guan NJ. Nitridation of BaO supported on mesoporous materials: basicity characterization and catalytic properties. *Appl Catal A: Gen*, 2011, 391: 225–233
- 14 Wang T, Wu GJ, Li LD, Guan NJ. Nitridation of MgO supported on MCM-41 and its beneficial applications in base-catalyzed reactions. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 148: 184–190
- 15 Sharma KK, Asefa T. Efficient bifunctional nanocatalysts by simple postgrafting of spatially isolated catalytic groups on mesoporous materials. *Angew Chem*, 2007, 119: 2937–2940
- 16 Martins L, Holderich W, Hammer P, Cardoso D. Preparation of different basic Si-MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen-Schmidt condensation reactions. *J Catal*, 2010, 271: 220–227
- 17 武光军, 关乃佳, 李兰冬. 含氮分子筛的研究进展. *催化学报*, 2012, 33: 51–59
- 18 Xia YD, Mokaya R. Mesoporous MCM-48 aluminosilica oxynitrides: synthesis and characterization of bifunctional solid acid-base materials. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1455–1462
- 19 Monnier A, Schüth F, Huo Q, Kumar D, Margolese D, Stucky GD, Krishnamurty M, Petroff P, Firouzi A, Janicke M, Ghmelka BF. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*, 1993, 261: 1299–1303
- 20 Liu AF, Han SH, Che HW, Hua L. Fluorescent hybrid with electron acceptor methylene viologen units inside the pore walls of mesoporous MCM-48 silica. *Langmuir*, 2010, 26: 3555–3561
- 21 Sing K, Everett D, Haul R, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J, Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*, 1985, 57: 603–619
- 22 徐如人, 庞文琴等. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004. 145–148
- 23 Yoshitake H, Yokoi T, Tatsumi T. Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1. *Chem Mater*, 2002, 14: 4603–4610
- 24 Bacsik Z, Ahlsten N, Ziadi A, Zhao GY, Garcia-Bennett A, Martín-Matute B, Hedin N. Mechanisms and kinetics for sorption of CO<sub>2</sub> on bicontinuous mesoporous silica modified with n-propylamine. *Langmuir*, 2011, 27: 11118–11128
- 25 White LD, Tripp CP. Reaction of (3-aminopropyl) dimethylethoxysilane with amine catalysts on silica surfaces. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 232: 400–407
- 26 Maria Chong AS, Zhao XS. Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 12650–12657
- 27 Gui MM, Yap YX, Chai SP, Mohamed AR. Multi-walled carbon nanotubes modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane for effective carbon dioxide adsorption. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2013, 14: 65–73



- 28 Jaroniec CP, Kruk M, Jaroniec M. Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 5503–5510
- 29 Shen W, Tompsett GA, Hammond KD, Xing R, Dogan F, Grey CP, Conner CW Jr, Auerbach SM, Huber GW. Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO<sub>2</sub> and shape-selective nitrogen-substituted NaY. *Appl Catal A: Gen*, 2011, 392: 57–68
- 30 Li H, Lei Q, Zhang X, Suo J. Nitrogen-incorporated TS-1 zeolite obtained by post-synthetic nitridation. *ChemCatChem*, 2010, 3: 143–145
- 31 Li H, Lei Q, Zhang X, Suo J. Nitrogen-incorporated TS-1 zeolite: synthesis, characterization and application in the epoxidation of propylene. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 147: 110–116

## Nitridation and surface amino-functionalization of mesoporous molecular sieve MCM-48 as solid base material and its basic catalytic performance

Jun Yang, Bo Tang, Weili Dai, Landong Li, Guangjun Wu<sup>\*</sup>, Naijia Guan<sup>\*</sup>

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

<sup>\*</sup>Corresponding author (email: wuguangjun@nankai.edu.cn; guannj@nankai.edu.cn)

**Abstract:** Mesoporous molecular sieve MCM-48 were modified with (3-Aminopropyl)triethoxysilane and nitridized in ammonia at 950 °C, respectively, to obtain two different types of mesoporous solid base catalysts. The structure and surface property of as-prepared samples were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, TEM, FT-IR, TG and Hammett indicator methods. The Knoevenagel condensation reaction between benzaldehyde and malononitrile was employed to explore the basic catalytic property and re-usability of as-prepared samples. The results showed that basic mesoporous molecular sieves can be prepared by both surface amino-functionalization and nitridation, and both samples present good basic catalytic properties in the Knoevenagel condensation. Compared to nitridized sample, the sample prepared by amino-functionalization exhibited stronger surface basicity and better catalyst recyclability as well.

**Keywords:** MCM-48, surface amino-functionalization, nitridation, basic catalytic property