

文章编号: 1001-8719(2006)增刊-0193-03

氮化 MCM-22 分子筛的程序升温制备

THE PREPERATION OF NITROGEN-INCORPORATED MCM-22 THROUGH TEMPERATURE-PROGRAMMED ROUTE

武光军, 杨雅莉, 王学明, 孙青, 章福祥, 关乃佳

WU Guang-jun, YANG Ya-li, WANG Xue-ming, SUN Qing, ZHANG Fu-xiang, GUAN Nai-jia

(南开大学 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

(Institute of New Catalytic Materials, Nankai University, Tianjin 300071, China)

摘要: 利用程序升温的方法分别在 700、800、900℃对除去和未除去模板剂的 MCM-22 分子筛进行高温氮化。结果表明, 以 2℃/min 的升温速率进行氮化后的分子筛的 N 含量高于以 5℃/min 进行氮化的分子筛的 N 含量, 含模板剂的分子筛氮化后的 N 含量要高于不含模板剂的分子筛氮化后的 N 含量。通过对比氮化前后分子筛的骨架红外谱图, 在 ~1400 cm⁻¹ 处发现 1 个随着 N 含量变化而变化的新峰, 将其归属为 -NH_x 特征峰。将氮化后的分子筛用于甲苯甲醇烷基化制对二甲苯的反应, 发现甲苯的转化率明显提高。

关键词: MCM-22; 分子筛; 氮化; 程序升温; N 含量

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Abstract: The nitrogen-incorporated MCM-22 molecular sieves were respectively synthesized at 700, 800, 900℃ through temperature-programmed route. The nitrogen contents of samples nitrated at 2℃/min were higher than those of the samples nitrated at 5℃/min, and the nitrogen contents of samples with template before nitridation were also higher than that of the samples without template. Compared with the pure MCM-22, a new peak at ~1400 cm⁻¹ changed with the nitrogen content was found in the FT-IR spectrum of nitrogen-incorporated sample, which were attributed to the ~NH_x. The sample nitrated at 800℃ was used in the alkylation of toluene and methanol and the reactive activity was found to be obviously improved.

Key words: MCM-22; molecular sieve; nitridation; temperature-programmed; nitrogen content

近年来, 利用高温氮化的方法使氮原子取代分子筛骨架中的氧原子逐渐成为一种调变分子筛酸碱性进而制备碱性分子筛的新方法。这是因为氮原子的电负性低于氧原子的电负性, 氮化后分子筛骨架的碱性必然得到增强。目前, 通过对 AlPO-5^[1]、SAPO-11^[2]、ZSM-5^[3]、Beta^[4]、MCM-41^[5]、SBA-15^[6]、MCM-48^[7]等分子筛的氮化研究, 发现氮化分子筛碱性的强弱与 N 含量有关, 而温度、时间、NH₃ 流速等都是影响分子筛 N 含量的重要因素。

MCM-22 分子筛是 1990 年美国 Mobile 公司首先合成的^[8], 具有层状结构, 层间以氧桥相连。由于 MCM-22 并有两种独特的孔道结构、强酸性、高的热稳定性和水热稳定性^[9,10], 在各种催化反应中显示出良好的应用前景。

笔者已经对 SAPO-34^[11]及 ZSM-5^[12,13]分子筛进行了详细的氮化研究, 并将氮化后的 ZSM-5 分子筛应用于乙苯乙醇烷基化制对二甲苯的反应且取得了很好的效果。在本实验中, 利用程序升温的方法首次将 MCM-22 分子筛引入氮化研究, 详细考察了升温速率等不同条件对分子筛氮化的影响。

1 实验部分

1.1 氮化分子筛的合成

将定量的以六亚甲基亚胺为模板剂、利用水热法自合成的 MCM-22 分子筛和 550℃焙烧 6 h 除模板后 MCM-22 分子筛置于石英舟中, 放入管式炉, NH₃ 流速固定为 50 ml/min, 分别以 2℃/min 和 5℃/min

收稿日期: 2006-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(20233030, 20573059)和 973 计划(2003CB615801)资助项目

通讯联系人: 关乃佳, E-mail: guannj@nankai.edu.cn

的升温速率升温至 700、800、900℃ 进行氮化反应, 8 h 后在 NH_3 气氛中自然降至室温。将氮化后的样品置于真空烘箱中, 125℃ 抽真空处理 8 h 以脱除吸附的 NH_3 , 分别标记为 N-MCM-22-700、N-MCM-22-800、N-MCM-22-900。

1.2 氮化分子筛的表征

用 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射(XRD)仪进行晶相表征, $\text{CuK}\alpha$, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA。分别在 Bruker IFS-88 型红外光谱仪和日立 S-3500N 扫描电镜上完成 FT-IR 和 SEM 测定。通过 Vario EL 元素分析仪分析 N 含量。

2 结果与讨论

2.1 氮化分子筛的物相与形貌

图 1 是以 2℃/min 的升温速率进行氮化前后的 MCM-22 分子筛的 XRD 图。由图 1 可以看出, 氮化后的分子筛的 XRD 峰强度没有明显变化, 说明 MCM-22 仍然保持良好的分子筛骨架结构。从图 2 氮化前后 MCM-22 分子筛的 SEM 照片也可以看出, 氮化后分子筛的形貌变化不大, 但是 900℃ 氮化后分子筛晶体已有部分破损(注: 图 1(a)的放大倍数为图 1(b)、(c)、(d)放大倍数的一半)。

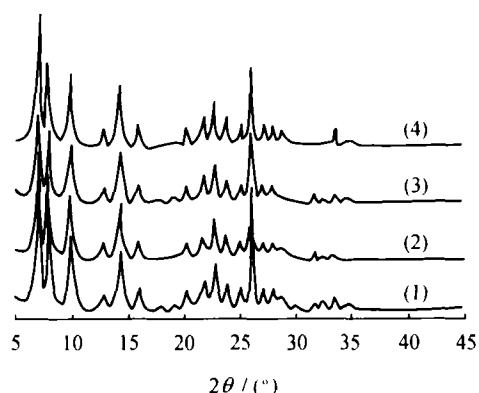


图 1 氮化前后 MCM-22 分子筛的 XRD 图
(升温速率 2℃/min)

Fig. 1 The XRD patterns of MCM-22 before and after nitridation at 2℃/min

(1) MCM-22; (2) N-MCM-22-700;
(3) N-MCM 22-800; (4) N-MCM 22-900

2.2 氮化分子筛的 N 含量分析

不同条件氮化后 MCM-22 分子筛的 N 含量如表 1 所示。从表 1 可以看出, N 含量随着氮化温度的升高而增加; 升温速率不同 N 含量也不同, 以 2℃/min 进行升温氮化的分子筛的 N 含量明显高于以 5℃/min 升温的分子筛的 N 含量; 相同氮化条件下, 未除模板剂的分子筛的 N 含量明显高于除模板剂后的分子筛的 N 含量。因此, 除文献报道的分子筛氮含量会受到氮化温度、氮化时间、 NH_3 流速 3 个条件的影响外, 升温速率和模板剂的存在与否也是影响分子筛 N 含量的重要因素。

2.3 氮化分子筛的骨架红外表征

图 3(a)、(b) 分别是未除模板剂和除模板剂的 MCM-22 分子筛氮化前后的骨架 FT-IR 谱图。从图 3(a) 可以看到, 氮化前的分子筛在 ~ 2940 、 ~ 2860 和 $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 处有 3 个振动峰, 经高温氮化(图 3(a)和图 3(b)的(2)~(4))或者 550℃ 焙烧 6 h 除模板剂(图 3(b))后, 这 3 个峰均消失, 因此, 认为其是模板剂的振动吸收峰。而无论从图 3(a) 还是图 3(b) 都可以看到, 氮化后的分子筛与氮化前相

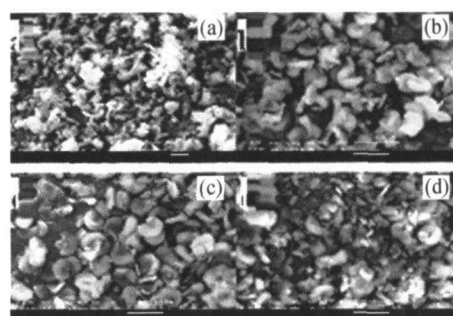


图 2 氮化前后 MCM-22 分子筛的 SEM 照片
(升温速率 2℃/min)

Fig. 2 SEM photos of MCM-22 before and after nitridation at 2℃/min

(a) MCM-22; (b) N-MCM-22-700;
(c) N-MCM-22-800; (d) N-MCM-22-900

表 1 不同条件氮化后 MCM-22 分子筛的 N 含量
Table 1 The nitrogen contents of MCM-22 after nitridation at different conditions

Starting material	Heating rate /℃·min ⁻¹	w(N)/%		
		700℃	800℃	900℃
MCM-22 with template	2	1.25	1.34	2.64
	5	1.12	0.69	1.51
MCM-22 without template	2	0.80	1.22	1.69
	5	0.77	0.97	1.04

比, 在 $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 处都会明显有 1 个新峰, 该峰随着氮含量的升高而强度增加。因此将其归属为 $\sim\text{NH}_x$ ($-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$) 的振动峰。这也说明了氮化后, N 原子部分进入了分子筛骨架。

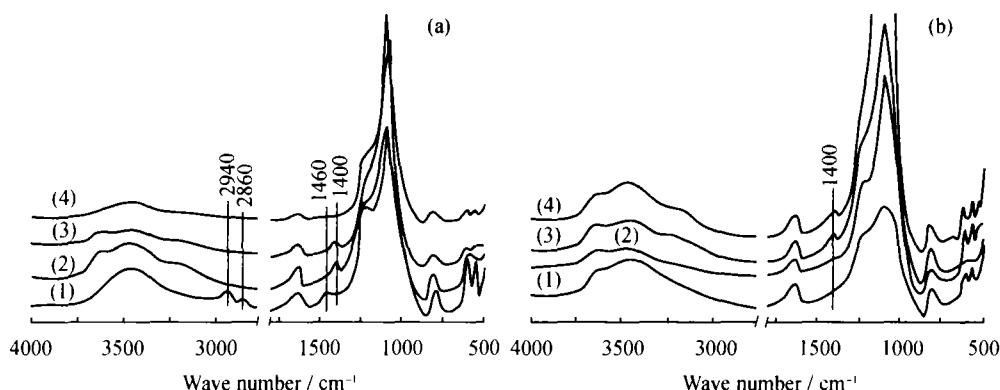


图 3 MCM-22 氮化前后的骨架 FT-IR (升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig. 3 The FT-IR spectra of MCM-22 before and after nitridation at $2^\circ\text{C}/\text{min}$

(a) With template; (b) Without template

(1) MCM-22; (2) N-MCM-22-700; (3) N-MCM-22-800; (4) N-MCM 22-900

2.4 探针反应

将以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 800°C 氮化后的分子筛用于甲苯甲醇烷基化制对二甲苯的反应, 从图 4 氮化前后分子筛反应 6 h 后的活性比较可以看出, 氮化后分子筛的甲苯转化率明显有所提高, 但是对二甲苯的选择性变化不大, 这是因为氮化只是调变了分子筛的酸碱性但却不影响分子筛的骨架和孔道结构。

3 结论

(1) 利用程序升温氮化的方法得到了氮化 MCM-22 分子筛。升温速率和模板剂的去除与否也是氮化分子筛氮含量的重要影响因素, 减缓升温速率和保留模板剂有利于分子筛的氮化。

(2) 将氮化后的分子筛用于甲苯甲醇烷基化探针反应, 发现氮化后分子筛的活性有所提高, 说明氮化成功调变了分子筛的酸性。

参考文献:

- [1] Ernst S, Hartmann M, Sauerbeck S, et al. Appl Catal A, 2000, 200: 117-123.
- [2] Xiong J, Ding Y, Zhu H, et al. J Phys Chem B, 2003, 107: 1366-1369.
- [3] Zhang C, Xu Z, Wan K, et al. Appl Catalysis A, 2004, 258: 55-56.
- [4] Narasimharao K, Hartmann M, Thiel H H, et al. Micropor Mesopor Mater, 2006, 90: 377-383.
- [5] Xia Y, Mokaya R. J Mater Chem, 2004, 14: 2507-2515.
- [6] Wan K, Liu Q, Zhang C. Chem Lett, 2003, 32: 362-363.
- [7] Xia Y, Mokaya R. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 2639-2644.
- [8] Rubin M K, Chu P. USP 4 954 325. 1990.
- [9] Lawton S, Leonowicz M, Partridge R, et al. Micropor Mesopor Mater, 1998, 23: 109-117.
- [10] Wu P, Komatsu T, Yashima T. Micropor Mesopor Mater, 1998, 22: 343-356.
- [11] Guan X X, Zhang F X, Wu G J, et al. Mater Lett, 2006,
- [12] 关新新, 李娜, 武光军, 等. 催化学报, 2005, 26: 634-636.
- [13] Guan X X, Li N, Wu G J, et al. J Mol Catal A, 2006, 248: 220-225.

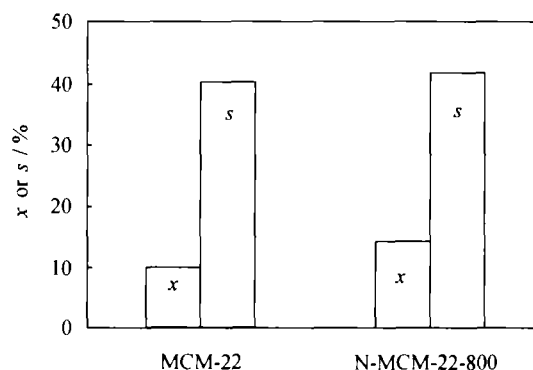


图 4 氮化前后 MCM-22 反应活性比较

Fig. 4 The reaction activity comparison of MCM-22 before and after nitridation

x—Conversion of toluene; s—Selectivity of *p*-xylene