

高氮含量 MCM-41 的制备及其对 Knoevenagel 缩合反应的催化性能

蒋绍亮, 宋英俊, 章福祥, 武光军, 关乃佳

(南开大学化学学院新催化材料研究所, 天津 300071)

摘要: 采用二次合成法制备了含氮 MCM-41 分子筛, 系统考察了氨气流速、氮化温度和氮化时间等因素对分子筛氮含量的影响, 并通过 X 射线衍射、 N_2 吸附、透射电镜、X 射线光电子能谱和 ^{29}Si MAS NMR 等方法探测了氮化后分子筛的物理化学特性。结果表明, 氨气流速和氮化温度是影响分子筛氮含量的主要因素。氨气流速为 400 ml/min 时, 950 °C 下经 12 h 氮化后的 MCM-41 分子筛氮含量(质量分数)可达 26.0%, 并较好地保持了原有分子筛的骨架结构。由于氮化温度相对较低, 对分子筛的结构破坏较小, 而氮含量高, 氮化后的 MCM-41 分子筛对 Knoevenagel 缩合反应具有很高的碱催化活性。

关键词: MCM-41 分子筛; 氮化; 碱催化; Knoevenagel 缩合

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Preparation of MCM-41 with High Nitrogen Content and Its Catalytic Performance for Knoevenagel Condensation

JIANG Shaoliang, SONG Yingjun, ZHANG Fuxiang, WU Guangjun, GUAN Naijia*

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

Abstract: MCM-41 with high nitrogen content was prepared by nitridation of MCM-41 with NH_3 at high flow rate and low temperature. The highest nitrogen content (mass fraction) of about 26.0% was achieved in NH_3 with a flow rate of 400 ml/min at 950 °C for 12 h. The NH_3 flow rate and nitridation temperature were the key factors that influenced the nitrogen content of the nitrated MCM-41 samples, whereas the silicon source and alkali source had little effect. The nitrogen content of the nitrated samples was stable when the nitridation time was over 12 h. X-ray diffraction, N_2 adsorption, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and ^{29}Si MAS NMR results indicated that the mesopore framework of parent MCM-41 was well preserved after nitridation. Moreover, nitrogen was incorporated into the framework of MCM-41. The nitrated MCM-41 with high nitrogen content exhibited high basic catalytic activity for Knoevenagel condensation of malononitrile and benzaldehyde owing to the slight damage of nitridation at low temperature to the framework of MCM-41.

Key words: MCM-41; nitridation; basic catalysis; Knoevenagel condensation

近年来, 固体碱催化剂由于在精细化工生产中的潜在应用价值而受到了很大的关注, 开发新的具有催化活性的固体碱性材料已成为摆在催化工作者面前的重要课题^[1]。固体碱中的一个重要成员是碱

性分子筛, 它们可通过阳离子交换, 碱金属、碱土金属及其化合物浸渍或在分子筛壁上嫁接有机碱而得到^[2~4]。在氨气或氮气存在下, 通过高温氮化部分或全部取代分子筛中的硅羟基和桥氧原子, 从而较

好地消除分子筛表面的酸性位^[5],形成含氮的碱性官能团(如吸附的胺离子、端氨基和桥氨基等),是一种新的固体碱材料制备方法^[6~11].其中,介孔分子筛由于其表面的无定形性易氮化生成高氮含量的碱性分子筛而具有很高的催化活性.在氨气流中高温氮化介孔分子筛 SBA-15^[8]和 MCM-48^[9]等都能得到氮含量较高的介孔分子筛. Haskouri 等^[10]在 950 °C 的氨气流中氮化含钠 MCM-41 分子筛 50 h 时,制得的 MCM-41 分子筛氮含量不超过 14%. Xia 等^[11]制备的无钠 MCM-41 在 1150 °C 氮化 20 h 后,氮含量达 25.1%,比表面积仍有 743 m²/g,应用于丙二腈和苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应,40 °C 下反应 3 h,转化率为 86%,高于用作对比的 MgO 催化剂.

本文采用二次合成法对介孔分子筛 MCM-41 的氮化进行了进一步研究,运用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 ²⁹Si MAS NMR 等方法进行了表征,并以丙二腈和苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应考察了氮化后的 MCM-41 的催化活性.

1 实验部分

1.1 样品的制备

MCM-41 分子筛按照文献[12]合成;550 °C 焙烧除去模板剂.将 MCM-41(0.35 g)放置于石英舟(ϕ 16 mm × 100 mm)中,置于 ϕ 24 mm 的石英管中,再将其放在以硅碳管加热的管式炉中,在一定氨气流速、一定温度下氮化一定时间,并在氨气环境中冷却至室温,即制得含氮分子筛样品,标记为 N-MCM-41.在优化条件 $q_V(\text{NH}_3) = 400$ ml/min, $\theta_N = 950$ °C 和 $t_N = 12$ h 下氮化的样品标记为 N-MCM-41-950.

1.2 样品的表征

样品的氮含量用碱熔法分析.称取一定量的含氮分子筛,与 NaOH 混合,在 400 °C 下氨气吹扫,用 H₂SO₄ 溶液(0.15 mol/L)吸收生成的 NH₃,再用 NaOH 溶液(0.15 mol/L)滴定剩余的 H₂SO₄.分子筛中的氮含量定义为: $w(\text{N}) = 0.15(2V(\text{H}_2\text{SO}_4) - 14V(\text{NaOH})) / m(\text{N-MCM-41})$.

样品的 XRD 测试在日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K α 为射线源,管压为 30 kV,管流为 20 mA,扫描速率为 8.0°/min,扫描范围为 1° ~ 10°.样品的氨气吸附在美国 Quan-

tachrome NOVA 1000e 型物理吸附仪上进行.样品在 300 °C 下脱气处理 1 h, -196 °C 下吸附氮气进行分析测试.样品的形貌在 Philips Tecnai G² 20 S-TWIN 型透射电镜上进行观察,加速电压为 200 keV.将样品超声分散于无水乙醇中,滴至超薄镀碳铜网上,干燥后分析.样品的固体核磁共振谱在 Varian Infinityplus-400 型仪器上收集,²⁹Si 的共振频率为 79.4 MHz,90°脉宽为 3 μ s,4 mm 转子的魔角旋转速度为 6 kHz.样品的 XPS 测试在 PHI 5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行,在接近于 1 × 10⁻⁷ Pa 的超高真空条件下操作,以 Mg K α ($E_b = 1253.6$ eV)作为射线源,以 C 1s 光电子峰($E_b = 284.6$ eV)为能量参照.

1.3 样品的催化性能评价

以丙二腈和苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应为探针反应评价催化剂的碱催化活性.将 1.67 g(25 mmol)丙二腈和 2.3 ml(25 mmol)苯甲醛加入到 100 ml 的三颈烧瓶中,再加入 40 ml 甲苯,磁力搅拌下油浴加热到 50 °C 后,加入 0.4 g 的 N-MCM-41 作为催化剂,反应后定时取样进行气相色谱分析.

2 结果与讨论

2.1 分子筛的表征结果

2.1.1 分子筛的物相

图 1 为 MCM-41 分子筛氮化前后的 XRD 谱.可以看出,在氮化温度不高于 950 °C 时,分子筛可保

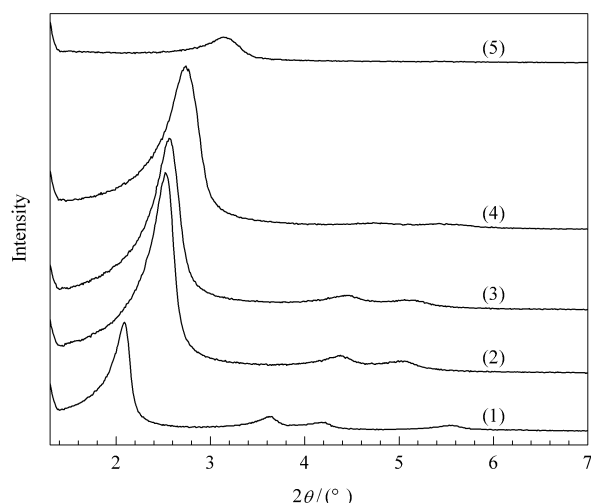


图 1 MCM-41 分子筛在不同温度下氮化前后的 XRD 谱
Fig 1 XRD patterns of MCM-41 before and after nitridation at different temperatures
(1) MCM-41, (2) 800 °C, (3) 900 °C, (4) 950 °C, (5) 1000 °C
(Nitridation conditions: $q_V(\text{NH}_3) = 400$ ml/min, $t_N = 12$ h.)

持完好的晶型;1 000 °C 氮化后,分子筛的晶体衍射峰基本消失,骨架坍塌.氮化温度在 800~900 °C 时,随着氮化温度的升高,(100)面峰的强度增强,峰形对称,且往高角度方向位移,显示分子筛的结晶度提高,而晶格收缩.(110)和(200)面的强度减弱,显示分子筛介孔结构的长程有序性变差.

2.1.2 分子筛的氮吸附-脱附性能

图 2 为 MCM-41 分子筛氮化前后的低温氮吸附-脱附曲线.母体 MCM-41 和氮化后的 N-MCM-41-950 都显示有第 IV 类型的氮吸附-脱附等温线,有一个介孔特有的毛细管凝聚,并且没有滞后作用,表明 MCM-41 和 N-MCM-41 材料结构有序性很好,氮化后分子筛的孔径大小仍在介孔范围内.MCM-41 的毛细管凝聚步骤发生在相对压力为 0.35~0.43 时,然而当 950 °C 氮化后,相对压力范围向低值方向移动到 0.15~0.3.这意味着在氨气中高温处理导致孔尺寸显著改变.

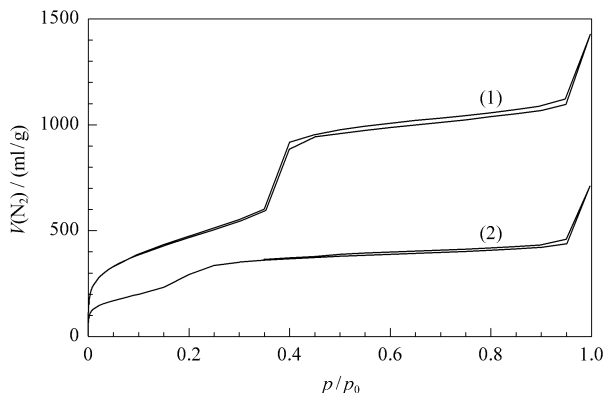


图 2 MCM-41 分子筛氮化前后的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of MCM-41 before and after nitridation

(1) MCM-41, (2) N-MCM-41-950

(The nitridation conditions are the same as in Fig 1 but $\theta_N = 950$ °C. The N before MCM-41 means nitrided MCM-41, and the 950 after MCM-41 means nitridation temperature (°C).)

图 3 为 MCM-41 分子筛氮化前后的孔径分布.可以看出, MCM-41 样品的孔径分布较窄,基本集中在 2.9~3.5 nm 间,最可几孔径为 3.3 nm;将 BET 方程和 Horvath-Kawazoe 模型应用于图 2 中吸附曲线的分析,得到样品的平均孔径为 2.7 nm,比表面积为 $1\,150\text{ m}^2/\text{g}$,比孔体积为 $1.49\text{ cm}^3/\text{g}$,样品属于典型的介孔材料. N-MCM-41-950 样品的孔径分布基本集中在 2.2~2.8 nm,最可几孔径为 2.4 nm,比表面积为 $960\text{ m}^2/\text{g}$,比孔体积为 $0.58\text{ cm}^3/\text{g}$;氮化后样品的孔径和比孔体积都显著减小,

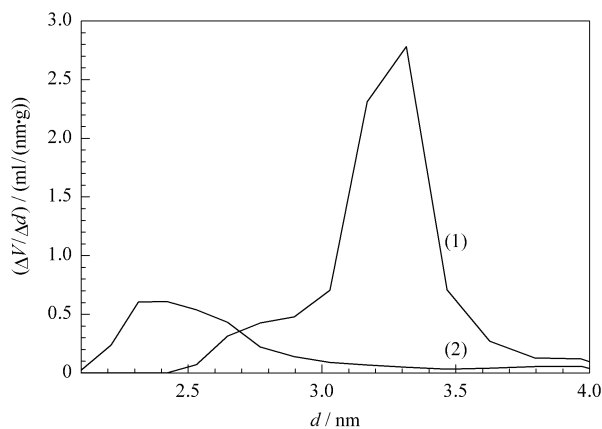


图 3 MCM-41 分子筛氮化前后的孔径分布

Fig 3 Pore size distribution of MCM-41 before and after nitridation

(1) MCM-41, (2) N-MCM-41-950

但仍保持有较大的比表面积.导致孔径和孔体积减小的主要因素有两个:高温热处理导致介孔硅骨架收缩;氮化过程导致孔壁厚度增加^[11].

2.1.3 分子筛的形貌

图 4 为 MCM-41 分子筛氮化前后的 TEM 照片.可以看出, MCM-41 具有清晰可见的孔道结

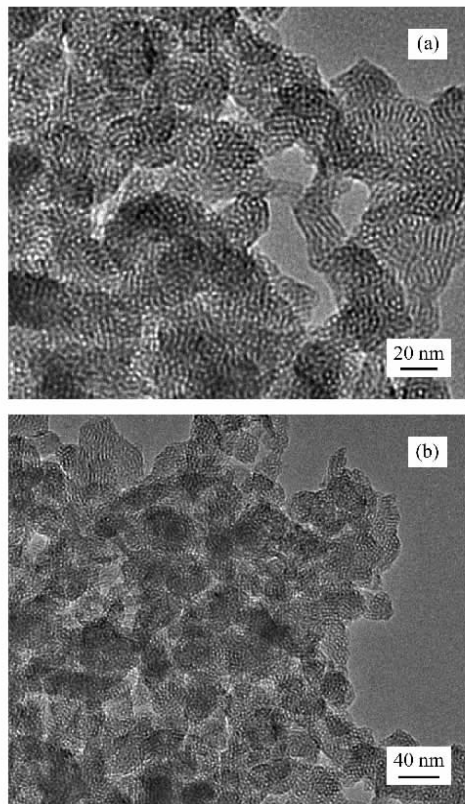


图 4 MCM-41 分子筛氮化前后的 TEM 照片

Fig 4 TEM images of MCM-41 before and after nitridation
(a) MCM-41, (b) N-MCM-41-950

构,且具有短程无序而长程有序的结构,同时具有较高的结晶度.氮化后 N-MCM-41-950 仍保持良好的结构有序性,且孔道结构仍清晰可见.

2.1.4 分子筛表面的元素

图 5 为 N-MCM-41-950 样品的 XPS 谱. 由图 5(a) 可以看出,样品的主峰在 102.4, 397.8 和 533.0 eV 处,可分别归属为 Si 2p, N 1s 和 O 1s; C 1s 峰也可在约 285 eV 处观察到. 图 5(b) N 1s 峰的放大图表明,样品 N-MCM-41-950 中结合的氮分布很均匀. 从 XPS 谱得到 N-MCM-41-950 的表面或近表面的氮含量约为 26.2%,与化学分析得到的氮含量相近. 这表明在较高温度下氮化后氮原子进入到分子筛的骨架,所以分子筛表面的氮含量与骨架中的氮含量接近,氮原子在分子筛中分布均匀.

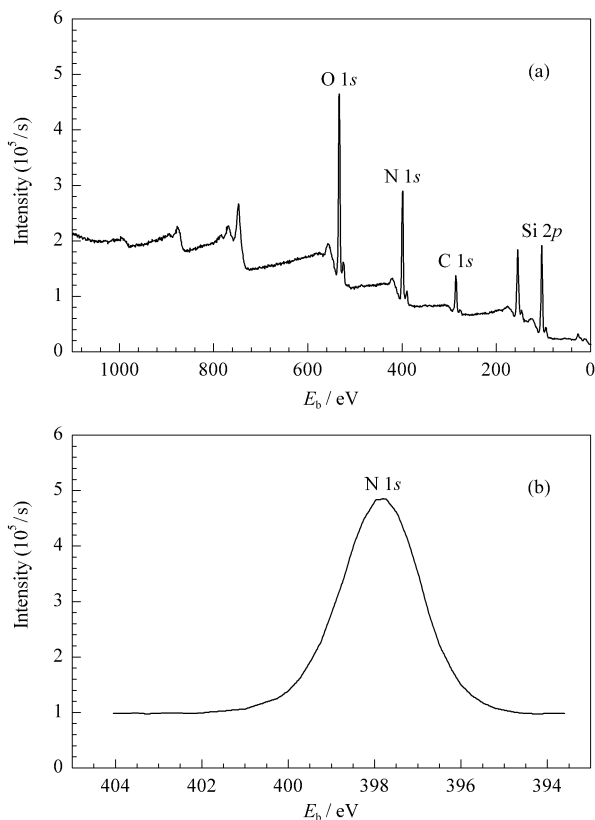


图 5 N-MCM-41-950 样品的 XPS 谱

Fig 5 XPS spectra of N-MCM-41-950 sample
(a) 1100~0 eV, (b) 407~392 eV

2.1.5 分子筛中硅原子的环境

图 6 为 MCM-41 分子筛氮化前后的 ^{29}Si MAS NMR 谱. 可以看出,氮化前的 MCM-41 分子筛只在化学位移 $\delta = -109$ 处有一个尖而强的峰,归属于 SiO_4 , 在 $\delta = -100$ 处有一个肩峰,归属于 $\text{SiO}_3\text{-(OH)}$; 氮化后的 N-MCM-41-950 样品在 $\delta = -90$,

-75 , -63 和 -48 处新出现 4 个峰,可分别归属于 SiNO_3 , SiN_2O_2 , SiN_3O 和 SiN_4 ^[10]. 氮化后 MCM-41 分子筛中 Si 的主要化学环境为 SiN_3O , 而 SiO_4 峰基本上消失. 这说明氮化过程中大量的氮原子进入到分子筛的骨架中,取代了分子筛中的氧原子.

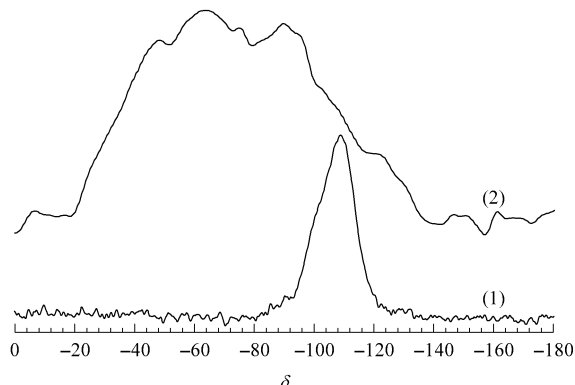


图 6 MCM-41 分子筛氮化前后的 ^{29}Si MAS NMR 谱

Fig 6 ^{29}Si MAS NMR spectra of MCM-41 before and after nitridation
(1) MCM-41, (2) N-MCM-41-950

2.2 影响分子筛中氮含量的因素

2.2.1 氨气流速的影响

表 1 为氨气流速对 N-MCM-41 中氮含量的影响. 可以看出,氨气流速对分子筛的氮含量有较大的影响,氮含量随氨气流速的升高而增加. 在氨气流速低于 350 ml/min 时,氮含量与氨气流速呈准线性变化,随后氮含量增长变缓并趋于平衡. 在所选实验条件下, N-MCM-41 中的最高氮含量为 26.0%. 此值高于文献[7]报道的结果(25.1%), 为目前文献报道的最好结果.

表 1 氨气流速对 N-MCM-41 中氮含量的影响

Table 1 Influence of NH_3 flow rate on nitrogen content in N-MCM-41

Sample	Nitridation conditions			$\omega(\text{N})/\%$
	$q_V(\text{NH}_3)/(\text{ml}/\text{min})$	$\theta_N/^\circ\text{C}$	t_N/h	
N-MCM-41	100	950	12	12.5
N-MCM-41	200	950	12	19.9
N-MCM-41	300	950	12	23.9
N-MCM-41	350	950	12	25.6
N-MCM-41*	400	950	12	26.0

* Known as N-MCM-41-950; and the same below.

2.2.2 氮化温度的影响

表 2 为氮化温度对 N-MCM-41 中氮含量的影响. 可以看出,氮化温度的适当升高有利于提高氮化后分子筛中的氮含量. XRD 和氮吸附结果同时

表明,在低于 950 °C 的高温下, N-MCM-41 能较好地保持原有 MCM-41 的分子筛骨架,对分子筛的比表面积影响不大;在 400 ml/min 条件下 950 °C 氮化 12 h 后,分子筛的氮含量可达 26.0%,比表面积仍有 960 m²/g.

表 2 氮化温度对 N-MCM-41 中氮含量的影响

Table 2 Influence of nitridation temperature on nitrogen content in N-MCM-41

Sample	Nitridation conditions			$\omega(\text{N})$ %	A m ² /g
	$q_V(\text{NH}_3)$ (ml/min)	$\theta_N/^\circ\text{C}$	t_N/h		
MCM-41	—	—	—	0	1150
N-MCM-41	400	600	12	3.0	1102
N-MCM-41	400	800	12	10.9	1007
N-MCM-41*	400	950	12	26.0	960

2.2.3 氮化时间的影响

表 3 为氮化时间对 N-MCM-41 中氮含量的影响。可以看出,从 6 到 12 h 时,分子筛中的氮含量由 18.0% 增长到 26.0%,说明延长氮化时间会使更多

的氮原子进入 MCM-41 分子筛骨架;但氮化时间再继续延长,氮含量增加不明显,氮化 24 h 后,氮含量仅增加到 26.3%,可能在 12 h 后氮化反应基本达到平衡。

表 3 氮化时间对 N-MCM-41 中氮含量的影响

Table 3 Influence of nitridation time on nitrogen content in N-MCM-41

Sample	Nitridation conditions			$\omega(\text{N})$ %
	$q_V(\text{NH}_3)$ (ml/min)	$\theta_N/^\circ\text{C}$	t_N/h	
N-MCM-41	400	950	6	18.0
N-MCM-41*	400	950	12	26.0
N-MCM-41	400	950	24	26.3

2.2.4 硅源和碱源的影响

实验考察了合成 MCM-41 分子筛时不同硅源和碱源对 N-MCM-41 中氮含量的影响,结果列于表 4。可以看出,用不同硅源和碱源合成的分子筛氮化后都能得到高氮含量的介孔分子筛,即硅源和碱源对分子筛的氮化没有很大的影响。

表 4 硅源和碱源对 N-MCM-41 中氮含量的影响

Table 4 Influence of silicon source and alkali source on nitrogen content in N-MCM-41

Sample	Silicon source	Alkali source	Nitridation conditions			$\omega(\text{N})$ %
			$q_V(\text{NH}_3)$ (ml/min)	$\theta_N/^\circ\text{C}$	t_N/h	
N-MCM-41*	WG	Na ₂ SiO ₄	400	950	12	26.0
N-MCM-41	SG	NEt ₄ OH	400	950	12	24.3
N-MCM-41	SG	NH ₄ OH	400	950	12	23.4
N-MCM-41	SG	NaOH	400	950	12	24.2

The silicon source and alkali source were used for synthesis of parent MCM-41. WG — Water glass, SG — Fuming silica gel.

2.3 N-MCM-41 分子筛的催化性能

表 5 为 N-MCM-41 分子筛对丙二腈与苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应的碱催化活性。可以看出,所有 N-MCM-41 样品都具有较高的催化活性,没有观察到丙二腈进一步与产物发生迈克尔加成反应,主要原因是反应温度太低;当在回流温度下反应时,能观察到迈克尔加成反应产物。另外,反应进行 2~3 h 时得到的数据表明,较高氮化温度下制得的

表 5 N-MCM-41 分子筛对 Knoevenagel 缩合反应的碱催化活性

Table 5 Basic catalytic activity of N-MCM-41 for Knoevenagel condensation

t_R/h	$Y(\text{CN})_2\text{C}=\text{CHPh}$ %			
	$\theta_N=600^\circ\text{C}$	$\theta_N=800^\circ\text{C}$	$\theta_N=900^\circ\text{C}$	$\theta_N=950^\circ\text{C}$
0.5	65.7	63.1	58.1	56.2
2	93.3	93.7	95.7	96.0
3	96.6	97.8	98.6	98.7

Reaction conditions: $n(\text{CH}_2(\text{CN})_2) = n(\text{PhCHO}) = 25 \text{ mmol}$, $V(\text{PhCH}_3) = 40 \text{ ml}$, $m(\text{N-MCM-41}) = 0.4 \text{ g}$.

N-MCM-41 样品具有较高的产物收率。这说明随着氮含量的增加, N-MCM-41 的碱催化活性逐渐增强。但是,反应进行到 0.5 h 时,在 600 °C 下氮化制得的催化剂上的产物收率反而高于在 950 °C 下制得的样品上的产物收率。这可能是由于低温氮化得到的介孔材料具有较大的孔径、比表面积和孔体积,在较短时间内,反应物更容易扩散至孔内,故反应初速度较快;而高温氮化时, N-MCM-41 由于氮含量较高,具有较多和较强的碱性位,随着时间的延长,反应物充分扩散后,反应进行得更彻底。本实验中,由于氮化温度相对较低,对分子筛的破坏较小,所以既能获得很高的氮含量,形成较多的碱性中心,又能保持分子筛完整的骨架结构,使分子筛具有较大的比表面积,因而具有很高的碱催化活性。由此可见,高温氮化处理介孔分子筛 MCM-41 是一种制备固体碱催化剂的有效方法。

3 结 论

以二次合成法制备了高氮含量的介孔分子筛 N-MCM-41. 氨气流速和氮化温度是影响分子筛氮含量及骨架结构稳定性的主要因素,氨气流速的适当升高不仅能有效提高分子筛的氮含量,而且能明显降低达到高氮含量的氮化温度,从而可有效避免温度过高对分子筛结构的破坏. 通过氮化条件的优化,在较低的温度下制备了高氮含量的 N-MCM-41 碱性分子筛. 以丙二腈与苯甲醛的 Knoevenagel 缩合反应作为探针反应,较好地验证了氮化后的 N-MCM-41 分子筛具有良好的碱催化活性.

参 考 文 献

- Hattori H. *Chem Rev*, 1995, **95**(3):537
- 淳远,朱建华,须沁华. 催化学报(Chun Y, Zhu J H, Xu Q H. *Chin J Catal*), 1997, **18**(4):298
- 孙德坤,朱建华,时吉,须沁华. 催化学报(Sun D K, Zhu J H, Shi J, Xu Q H. *Chin J Catal*), 1998, **19**(1):81
- 魏一伦,曹毅,朱建华,颜学武. 无机化学学报(Wei Y L, Cao Y, Zhu J H, Yan X W. *Chin J Inorg Chem*), 2003, **19**(3):233
- 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**(8):634
- 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**(3):227
- Xiong J M, Ding Y J, Zhu H J, Yan L, Liu X M, Lin L W. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(6):1366
- Wan K Sh, Liu Q, Zhang C M. *Chem Lett*, 2003, **32**(4):362
- Xia Y D, Mokaya R. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**(23):2639
- Haskouri J E, Cabrera S, Sapina F, Latorre J, Guillem C, Beltran-Porter A, Beltran-Porter D, Marcos M D, Amoros P. *Adv Mater*, 2001, **13**(3):192
- Xia Y D, Mokaya R. *J Mater Chem*, 2004, **14**(16):2507
- 李惠云,孙渝,乐英红,高滋. 高等学校化学学报(Li H Y, Sun Y, Yue Y H, Gao Z. *Chem J Chin Univ*), 1999, **20**(2):272

(Ed WGZh)