

• 研究论文 •

## 甲胺改性酸碱双功能 Y 沸石的制备和表征

陈筱诚 余辉 郭娟 贺鹤勇 傅正文 龙英才\*

(复旦大学化学系 上海市分子催化与新材料重点实验室 上海 200433)

**摘要** 以甲胺水溶液为改性剂, H-Y 沸石可在 416 K 下经水热反应制备酸碱双功能甲胺杂化 H-Y 沸石. X 射线粉末衍射(XRD), 固体  $^{29}\text{Si}$  魔角核磁共振( $^{29}\text{Si}$  MAS NMR)表征表明甲胺分子与 H-Y 相互作用导致沸石晶胞体积明显增大, 骨架产生新的 Si—N 键. 以热重(TG/DTG)及差热分析(DTA),  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD)研究杂化 H-Y 沸石的酸-碱性质及其经不同温度焙烧后的变化, 结果表明, 杂化后沸石的酸/碱量, 尤其是后者增加甚大. 与 H-Y 相比, 随焙烧温度变化, 该酸-碱双功能沸石材料的酸/碱量可分别提高 3 至 7 倍和 1.5 至 26 倍.

**关键词** H-Y 沸石; 甲胺; 杂化; 改性; 酸碱双功能

## Preparation and Characterization of Acid-base Bifunctional Y Zeolite Modified with Methylamine

Chen, Xiaocheng Yu, Hui Guo, Juan He, Heyong

Fu, Zhengwen Long, Yingcai\*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** An acid-basic bifunctional amine-hybrid H-Y zeolite has been hydro-thermally prepared at 416 K with methylamine solution as a modifier. Characterized with X-ray powder diffraction (XRD) and solid state  $^{29}\text{Si}$  magic-angle spinning nuclear magnetic resonance ( $^{29}\text{Si}$  MAS NMR), the obvious increase of cell volume and the appearance of new Si—N bonds in the framework have been observed. The acid-basic properties of the hybrid zeolite, investigated with TG/DTG/DTA and  $\text{NH}_3$ -TPD or  $\text{CO}_2$ -TPD, have been proved to be greatly enhanced. As pre-calcination at different temperatures, the acid amount and basic amount of the modified zeolite increase 3 to 7 times and 1.5 to 26 times respectively, in comparison with those of H-Y zeolite.

**Keywords** H-Y zeolite; methylamine; hybridation; modification; acid-base bifunctional

H-Y 沸石(八面沸石)是目前使用最广泛的石油加工催化剂的主要活性成分和催化剂的主要载体之一, 有着极为广泛的应用<sup>[1]</sup>. Y 型沸石的结构单元是  $\beta$  笼, 每个  $\beta$  笼通过 8 个六元环中的 4 个形成六角柱笼与其它  $\beta$  笼相连, 从而围成超笼, 称为八面沸石笼. 它是八面沸石的主晶穴. 八面沸石笼之间通过十二元环窗口连通, 成为八面沸石笼的主孔道, 沿[111]方向, 其结构孔径为 7.4

$\text{\AA}$ <sup>[2]</sup>, 明显大于 ZSM-5 沸石的 5.8  $\text{\AA}$ . 因此, 该沸石在绿色精细化工催化剂的开发上也有其突出的优势. 由于骨架中铝原子和骨架缺陷的存在使其表面呈酸性, 应用范围受到限制. 因此研究骨架表面呈碱性或具有酸/碱双功能的 Y 型沸石的合成, 有重要意义和广阔应用前景.

以氮或含氮基团取代沸石骨架氧原子实现骨架氮杂化是获得骨架碱性的重要途径. 主要方法是高温(约

\* E-mail: yclong@fudan.edu.cn

Received February 3, 2009; revised March 25, 2009; accepted April 28, 2009.

国家科委 973 (No. 2003CB615801)资助项目.

1073 K)氨/沸石气-固相反应改性<sup>[3,4]</sup>. 也有在特殊有机结构导向剂的作用下水热合成骨架氮杂化沸石分子筛的报道<sup>[5]</sup>, 但其原料昂贵, 合成成本极高, 很难进行广泛的应用研究. 本课题组的前期工作中, 曾以有机胺类作为改性剂, 在温和的反应条件下对高硅 ZSM-5 沸石进行后合成改性, 致使骨架形成 Si—N 键, 合成了具有独特碱性的催化材料<sup>[6,7]</sup>, 制备成本低廉, 有十分诱人的应用前景. 同时证明 MFI 沸石经小分子胺类杂化处理后, 其固体酸碱性质发生了明显改变, 应用于小分子醇类转化为烃类等若干涉及新能源化工的重要催化反应, 显示出优良的活性、选择性和稳定性<sup>[8-12]</sup>. 但是 MFI 沸石孔道较小, 直径约 0.56 nm, 不能应用于大于该尺寸的反应物分子或产物分子的催化反应, 故我们选择孔道直径 0.74 nm 的 FAU(Y)型沸石进行改性研究, 以扩大这种新颖的有机/无机胺(氮)骨架杂化沸石催化材料的种类, 并为扩大其应用催化反应体系提供尽可能多的选择.

本文选择硅铝比较低的 H-Y 沸石, 以甲胺为杂化剂, 用后合成的方法进行改性, 制备具有酸/碱双功能的 Y 型催化材料.

## 1 实验部分

### 1.1 制备方法

将摩尔硅铝比为 5.76, Na<sub>2</sub>O 质量百分比为 0.8% 的 H-Y 沸石在 623 K 下真空活化 3 h, 与脱水除杂的甲胺在室温下吸附平衡 12 h 后, 于不锈钢耐压反应釜中与 30% 甲胺水溶液 416 K 水热反应 24 h. 将样品水洗, 在 353 K 烘干, 得到甲胺杂化 H-Y 型沸石.

### 1.2 表征

采用日本理学 D-MAX/II-A 自动衍射仪, 以  $\lambda = 0.15418$  nm 的 Cu K $\alpha$  为辐射源, 30 kV/20 mA, 扫描范围  $5^\circ \sim 35^\circ/2\theta$ , 扫描速率  $8^\circ/2\theta/\text{min}$ .

Bruker Advance 8 粉末 X 射线衍射仪, 以  $\lambda = 0.154056$  nm 的 Cu K $\alpha$  为辐射源 40 kV/40 mA, 扫描范围  $57^\circ \sim 59^\circ/2\theta$ , 扫描速率  $0.2^\circ/2\theta/\text{min}$ .

室温下, 用 Bruker MSL-300 核磁共振仪测定沸石的 <sup>29</sup>Si CP/<sup>29</sup>Si MAS NMR. <sup>29</sup>Si 使用的共振频率为 59.626 kHz, 谱宽为 335 ppm, 转速 3.0 kHz, 射频场为 37.0 kHz, 对应一个 4.5  $\mu\text{s}$  的  $\pi/3$  脉冲宽度, 循环时间为 12~600 s, 采样 15~1200 次, 化学位移以 Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub> 为二级参考.

TG/DTG/DTA 的测定采用岛津 PTC-10A 热分析仪测定吸附物在 HY 沸石上的脱附温度, 以 10 K/min 的升温速率从室温升到 1073 K, 载气为空气及氮气, 流速 70 mL/min, 样品量约 10 mg.

分别采用 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)和 CO<sub>2</sub> 程序

升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)来测定样品的酸碱性质. 每次测试的样品用量约 100 mg. 在 He 气流下, 样品分别在 573 K 及 773 K 活化 2 h, 然后降温保持在 393 K (NH<sub>3</sub>-TPD)或 353 K (CO<sub>2</sub>-TPD), 此时分别注射 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 并确保样品达到饱和和吸附. 然后升温至 1023 K, 脱附所吸附的 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub>, 并用液氮收集. 升温至所需温度后, 将液氮收集的 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 用热水赶出, 记录脱附量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲胺杂化 H-Y 沸石结构表征

#### 2.1.1 XRD

图 1 为 H-Y 沸石经不同方式处理后的 XRD 图. 图 1A 是其在  $5^\circ \sim 35^\circ/2\theta$  范围的全图, 图 1B 是  $57^\circ \sim 59^\circ/2\theta$  的放大图谱. 与 H-Y 沸石[图 1A(a)]比较, 甲胺杂化 H-Y 沸石的 XRD 图[图 1A(b)]发生了显著的变化. 在  $6.2^\circ/2\theta$ ,  $10.2^\circ/2\theta$  和  $15.8^\circ/2\theta$  处的三个峰的强度明显下降, 且峰位置明显向小角度移动. 在  $23.8^\circ$  和  $27.3^\circ$  处的两个峰的强度明显增大. 此变化表明, 基底沸石“H-Y”骨架 X 射线衍射谱转变为与甲胺产生相互作用后的产物“甲胺杂化 H-Y”骨架 X 射线衍射谱, 二者的相对强度有显著不同. 对于立方等轴对称、各向同性的 FAU 型 H-Y 沸石而言, 其粉末 XRD 谱各个特征衍射峰之间相对强度与在被 X 光束照射的测试板中该沸石粉末中晶粒的取向无关, 只与该沸石的结构因子(晶胞中处于晶格点上 Si, Al, O 等的骨架原子种类、数目、坐标位置及其在 X 光中的相位)有关. 因此, 观察到的相对强度变化证明杂化原子(或其基团)处于杂化产物骨架的晶格点上, 在其晶体结构中分布高度有序化. 这种有序化是甲胺/H-Y 骨架相互作用的结果, 很可能是由沸石骨架中的 O<sup>2-</sup> 被甲胺分子中的含氮基团取代后形成了 Si—N 所致. 而在  $57^\circ \sim 59^\circ/2\theta$  的扫描图谱[1B(a)与(b)]中, 甲胺杂化 H-Y 沸石  $57.57^\circ/2\theta$  的(15 3 1)衍射以及  $58.51^\circ/2\theta$  的(15 3 3)衍射峰强度明显增加, 且位置分别移动到  $57.31^\circ/2\theta$  及  $58.27^\circ/2\theta$  处. 晶胞参数计算表明(表 1), 甲胺杂化后的晶胞体积较 H-Y 有明显增大, 由(15 3 1)衍射计算的体积膨胀率达到 1.23%. 这说明甲胺与 H-Y 沸石相互作用致使其晶体骨架和结构发生了变化. 该变化的原因是由于 N 原子取代了骨架中的 O 原子, 晶胞的键长和键角发生改变<sup>[13]</sup>, 导致晶胞体积变大, 因此衍射峰向小角度偏移.

将甲胺杂化 H-Y 沸石经 573 K 及 773 K 焙烧后发现[图 1A(cd)及图 1B(cd)], 强度及位置发生变化的特征峰有向 H-Y 型沸石恢复的趋势, 但由(15 3 1)衍射计算的体积膨胀率仍然分别达到 0.86% 和 0.37%. 说明经不同

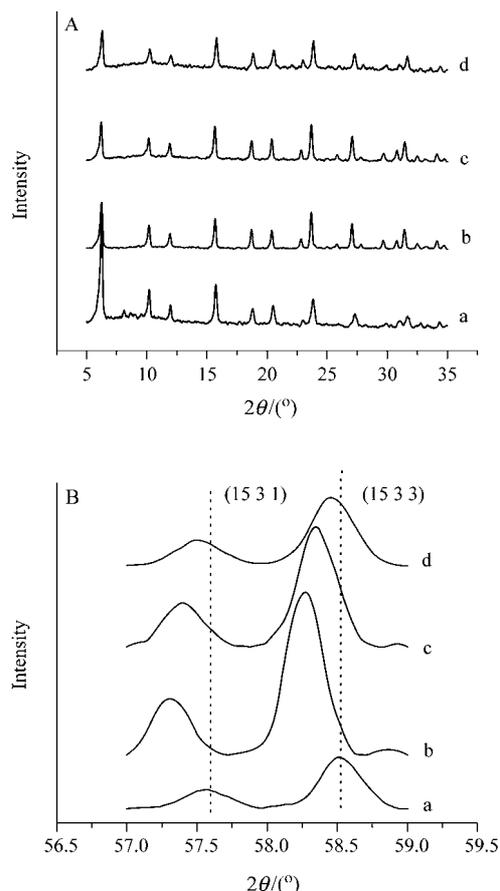


图1 反应前后样品的宽角(A)和小角度(B) XRD 图

(a) H-Y 沸石; (b) 甲胺杂化 H-Y 沸石; (c) b 样品在 573 K 下焙烧 3 h 后; (d) 样品在 773 K 下焙烧 3 h 后

Figure 1 XRD patterns in wide degree (A) and small degree (B) of (a) H-Y zeolite; (b) methylamine hybrid H-Y zeolite; (c) sample b after heated at 573 K for 3 h; (d) sample b after heated at 773 K for 3 h

表1 改性 H-Y 样品晶胞体积变化

Table 1 The variation of cell volumes for the modified H-Y zeolite samples

Sample	2θ/cell volume (nm <sup>3</sup> )/swell ratio of cell volume	2θ/cell volume (nm <sup>3</sup> )/swell ratio of cell volume
	(15 3 1)	(15 3 3)
a	57.57°/14.834	58.51°/14.814
b	57.31°/15.015/1.23%	58.27°/14.978/1.10%
c	57.39°/14.960/0.86%	58.34°/14.941/0.86%
d	57.49°/14.887/0.37%	58.46°/14.851/0.24%

<sup>a</sup> (a) H-Y zeolite; (b) methylamine hybrid H-Y zeolite; (c) sample b after heated at 573 K for 3 h; (d) sample b after heated at 773 K for 3 h.

温度焙烧的杂化沸石, 虽然与其表面及骨架发生相互作用的杂化分子甲胺有相当部分脱除, 但沸石中部分残留物, 使其结构的变化有所保留.

2.1.2 <sup>29</sup>Si MAS NMR

图2对比了 H-Y 沸石以及甲胺杂化 H-Y 沸石的 <sup>29</sup>Si

MAS NMR 和 <sup>29</sup>Si CP MAS NMR 谱图. 由图 2a 和 2c 可以发现, 甲胺与 H-Y 沸石杂化作用后, 特征共振峰发生宽化. 谱图高斯拟合后发现(图 3), 在 δ -95.6, δ -89.4 及 δ -85.5 处出现三个新的峰.

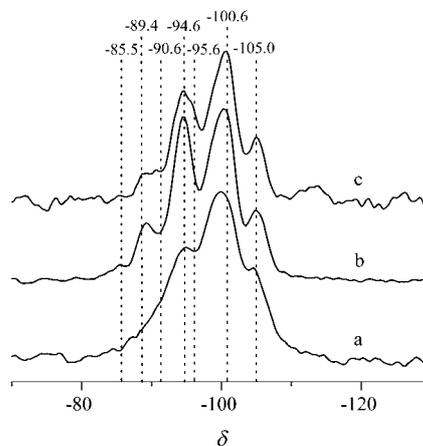


图2 改性反应前后样品 <sup>29</sup>Si MAS NMR 谱

(a) H-Y 沸石; (b) 甲胺杂化 H-Y 沸石交叉极化; (c) 甲胺杂化 H-Y 沸石

Figure 2 <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of the sample before and after modification

(a) H-Y zeolite; (b) CP pattern of sample a modified with methylamine; (c) sample a modified with methylamine

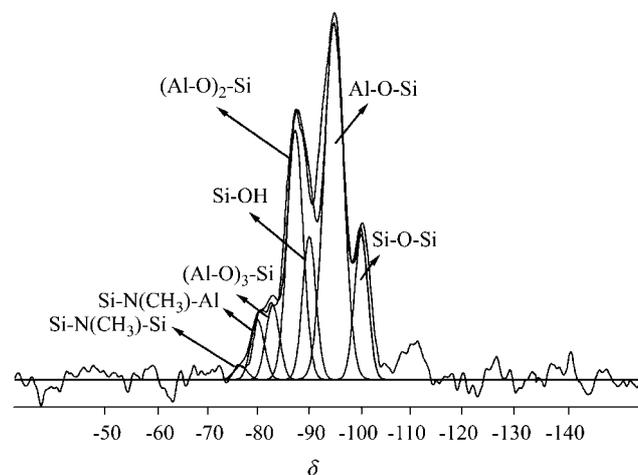


图3 甲胺杂化 H-Y 沸石 <sup>29</sup>Si MAS NMR 谱高斯拟合图

Figure 3 Gauss fitting spectra of <sup>29</sup>Si MAS NMR for methylamine hybrid H-Y zeolite

对比近期报道氮杂化 H-Y 沸石化学键的模拟计算及实验数据(表 2)<sup>[3]</sup>, 可以认为 δ -95.6 的峰归属于 Si-OH 的产生, δ -89.4 归属于 Al-N(CH<sub>3</sub>)-Si, δ -85.5 归属于 Si-N(CH<sub>3</sub>)-Si 的产生. 在样品的交叉极化 CP 谱(图 2b)上, δ -95.6, δ -89.4 及 δ -85.5 的峰都有不同程度增强, 说明它们的化学环境是靠近 H 的, 验证了上述推论.

表2 甲胺杂化 H-Y 沸石  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 谱各拟合峰化学位移数据

No.	$^{29}\text{Si}$ chemical shift $\delta_{\text{TMS}}$			species
	expt	calcd	expt by Ref.	
1	-95.6	-94.6	-95	Si-OH
2	-94.6	-93.7	-94	(Al-O) <sub>2</sub> -Si
3	-89.4	-88.2	-86	Si-N(CH <sub>3</sub> )-Al
4	-90.6	-85.5	-89	(Al-O) <sub>3</sub> -Si
5	-85.5	-84.6	—	Si-N(CH <sub>3</sub> )-Si
6	-105	-107.4	-106	Si-O-Si
7	-100.6	-101.3	-101	Al-O-Si

## 2.2 甲胺杂化 H-Y 沸石酸/碱性质

### 2.2.1 TG/DTG/DTA

因为甲胺杂化 H-Y 沸石表面及骨架上含氮基团的存在对于改性沸石的碱性有显著的影响, 因此以 TG/DTG/DTA 分析来确定沸石中杂化分子的热稳定性. 空气气氛和氮气气氛中甲胺杂化 H-Y 沸石样品 TG 曲线给出的失重质量百分比分别为 27.34%和 27.25%. 氮气中 DTG 曲线呈现四个失重峰, 分别是 354, 580, 689 以及 950 K (图 4). 不同温度区间内的失重率列于表 3. 在氮气气氛下, 吸附在沸石孔道内的甲胺及水等在 354 K 受热脱附, 有明显失重. 随温度升高, 在 580 及 689 K 分别形成两个脱附峰, 代表沸石表面及骨架上大部分的含氮基团受热脱除, 这造成了甲胺杂化 H-Y 沸石酸/碱性质的变化. 但是仍然有部分含氮基团残余在骨架上. 随着脱附温度升高到 950 K, 形成了第四个脱附峰, 同时在 800~900 K 及 900~1000 K 的范围内, 沸石仍然有 1.21%及 2.31%的失重, 这直接导致了甲胺杂化 H-Y 沸石在经过 773 K 焙烧之后, 酸碱性质依旧有所改变.

### 2.2.2 TPD

$\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD (图 5, 6, 表 4)表明, 与 H-Y 沸石原样相比甲胺杂化 H-Y 沸石酸碱性质发生了明显的变化. H-Y 沸石的  $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD 曲线分别显示其酸量  $0.723 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 脱附温度(DPT)为 783 和 853 K, 碱量为  $0.339 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , DPT 为 563 和 803 K. 这表

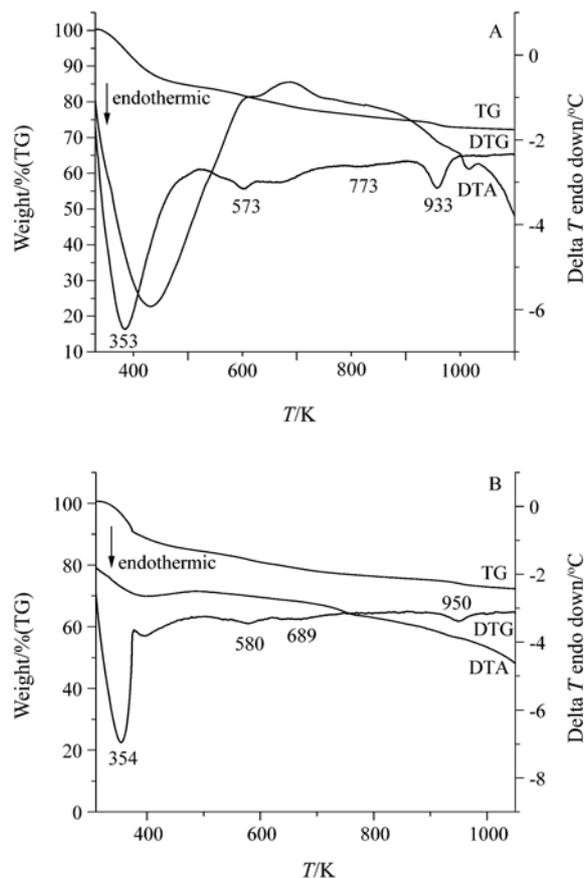


图4 甲胺杂化 H-Y 沸石的 TG/DTG/DTA 曲线  
A—空气气氛; B—氮气气氛

Figure 4 TG/DTG/DTA curves of methylamine hybrid H-Y zeolite

A—in air; B—in nitrogen

明 H-Y 自身具有一定的酸碱的性质. 而甲胺杂化 H-Y 样品 b, 其酸量达到  $5.491 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 脱附温度(DPT)为 573 和 779 K, 碱量达到  $9.40 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , DPT 为 779 K, 碱量和酸量分别提高了约 27 倍和 8 倍. 这表明经过甲胺杂化后, 沸石的酸/碱量都大大增强, 酸/碱强度也发生明显变化. 这部分酸量来自杂化产生的 Si-OH 基团, 而强碱量来自甲胺类的 N 原子在骨架以及表面的杂化. 这个推断和  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 的结果相符.

甲胺杂化 H-Y 沸石 773 K 焙烧后的样品 c, 其酸量为  $3.117 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , DPT 为 483 和 753 K, 碱量为  $0.845 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , DPT 为 561 及 823 K. 与样品 b 相比较, 碱量

表3 差热曲线上各温度区间失重

Table 3 The weight loss in different temperature ranges

Atmosphere	Weight loss/%						
	300~400 K	400~500 K	500~600 K	600~700 K	700~800 K	800~900 K	900~1000 K
Air	11.46%	4.51%	3.24%	3.08%	1.76%	1.44%	1.85%
Nitrogen	11.51%	4.22%	3.44%	2.96%	1.60%	1.21%	2.31%

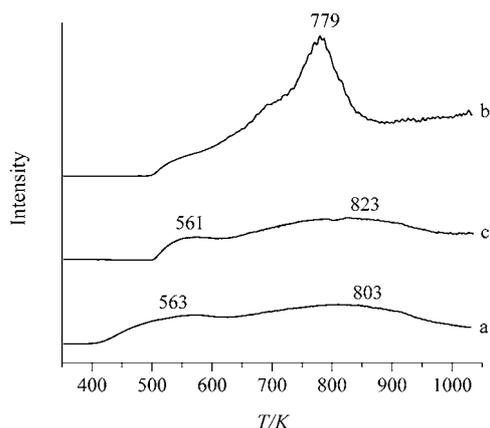


图 5 甲胺杂化 H-Y 沸石的 CO<sub>2</sub>-TPD 图

(a) H-Y 沸石 573 K 预活化后; (b) 甲胺杂化 H-Y 沸石 573 K 预活化后; (c) 773 K 预活化后

**Figure 5** CO<sub>2</sub>-TPD curves of (a) H-Y zeolite after pre-heated at 573 K; (b) methylamine hybrid H-Y zeolite after pre-heated at 573 K; (c) after pre-heated at 773 K

下降明显, 酸量变化不大. 但酸量和碱量仍然分别是 H-Y 的 4.3 倍和 2.5 倍. 这是由于温度升高, 与沸石结合作用较弱的含 N 基团脱除, 强烈影响了甲胺杂化沸石的碱性, 一旦沸石失去 -NH-CH<sub>3</sub> 基团, 碱量会显著下降. 但由于仍有部分甲胺的 N 取代了沸石骨架中的氧原子, 其碱量仍高于杂化前原沸石的碱量. 而骨架上新生成的 Si-OH 受热破坏并不严重, 因此依旧保持了较高的酸量.

TPD 结果表明, 甲胺杂化 Y 型沸石材料的酸/碱性比 H-Y 沸石有了明显提高, 具有酸/碱双功能性质, 实现了沸石的成功改性. 改变杂化沸石的焙烧温度, 可方

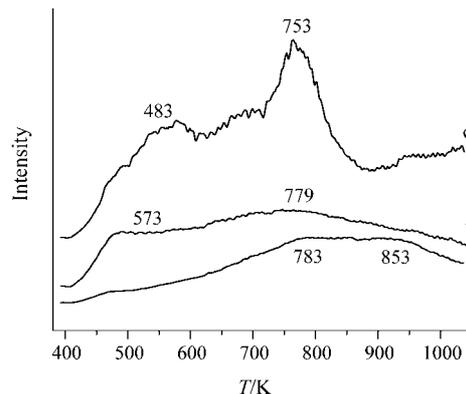


图 6 甲胺杂化 H-Y 沸石的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

(a) H-Y 沸石 573 K 预活化后; (b) 甲胺杂化 H-Y 沸石 573 K 预活化后; (c) 773 K 预活化后

**Figure 6** NH<sub>3</sub>-TPD curves of (a) H-Y zeolite after pre-heated at 573 K; (b) methylamine hybrid H-Y zeolite after pre-heated at 573 K; (c) after pre-heated at 773 K

便地调变其酸/碱性质.

### 3 结论

小分子有机胺甲胺在温和的反应条件下可以改性 H-Y 沸石, 获得新型固体碱/酸性双功能催化材料. 该材料的碱/酸性可随热处理温度不同, 在一定范围内调变. 甲胺的改性作用是基于该胺分子与 H-Y 沸石之间的强相互作用产生新的 Si-OH 和 Si-N 键, 并使分子筛骨架明显膨胀所致.

表 4 甲胺杂化 H-Y 沸石酸/碱性质

Table 4 Acid/basic properties of methylamine hybrid H-Y zeolite

CO <sub>2</sub> -TPD			NH <sub>3</sub> -TPD		
Sample	Desorption temperature/K	Amount of base/(mmol·g <sup>-1</sup> )	Sample	Desorption temperature/K	Amount of acid/(mmol·g <sup>-1</sup> )
a	563, 803	0.339	a	783, 853	0.723
b	779	9.4	b	573, 779	5.491
c	561, 823	0.845	c	483, 753	3.117

### References

- Xu, R.-R.; Pang, A.-Q.; Yu, J.-H.; Huo, Q.-S.; Chen, J.-S. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials*, Science Press, Beijing, **2004**, p. 246.
- Meier, W. W.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. In *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier Science, New York, **1996**.
- Hammond, K. D.; Dogan, F.; Tompsett, G. A.; Agarwal, V.; Conner, W. C.; Grey, C. P.; Auerbach, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14912.
- (a) Ernst, S.; Hartmann, M.; Sauerbeck, S.; Bongers, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *200*, 117.
- (b) Ernst, S.; Hartmann, M.; Hecht, T.; Jaen, P. C.; Sauerbeck, S. *Stud. Surf. Soc. Catal.* **2002**, *142*, 549.
- Yamamoto, K.; Sakata, Y.; Nohara, Y.; Takahashi, Y.; Tatum, T. *Science* **2003**, *300*, 470.
- Han, A.-J.; Guo, J.; Yu, H.; Zeng, Y.; Huang, Y.-F.; He, H.-Y.; Long, Y.-C. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 607.
- Long, Y.-C.; Chen, X.-W.; Wang, J. *CN1974007*, **2007** [*Chem. Abstr.* **2007**, *147*, 59095].
- Guo, J.; Han, A.-J.; Yu, H.; Dong, J.-P.; He, H.-Y.; Long, Y.-C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *94*, 166.
- Han, A.-J.; He, H.-Y.; Guo, J.; Yu, H.; Lin, D.-C.; Long, Y.-C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79*, 177.

- 
- 10 Han, A.-J.; Zeng, Y.; Guo, J.; Huang, Y.-F.; He, H.-Y.; Long, Y.-C. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 413.
- 11 Han, A.-J.; He, H.-Y.; Guo, J.; Long, Y.-C. *CN1569634*, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, *114*, 37909].
- 12 Long, Y.-C.; Chen, X.-W.; Guo, J. *CN101036892*, **2007** [*Chem. Abstr.* **2007**, *147*, 393329].
- 13 Astala, R.; Auerbach, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1843.

(A0902032 Lu, Y.; Fan, Y.)