

丝光型Si-Fe沸石表面酸碱性的研究

余有禄 丁莹如

(南京大学化学系)

本文借助红外光谱(IR)、程序升温脱附-质谱(TPD-MS)等手段研究了丝光型Si-Fe沸石分子筛表面的酸碱性质。结果表明:丝光沸石骨架中的铝原子被铁原子取代以后,其表面酸性大为减弱,但其碱性相对增强, Si-Fe沸石分子筛大部分表面羟基的酸性很弱,仍有一定量的L酸中心存在于沸石的表面上。

关键词: 杂原子分子筛 酸碱性质 红外光谱 程脱

杂原子沸石分子筛的研究是目前一个引人注目的新课题⁽¹⁻⁵⁾。这类工作包括两个方面,一是将现有沸石硅铝酸盐骨架中的硅或铝部分地或全部地用其他杂原子取代,保持沸石分子筛的骨架不变。二是合成出具有全新结构的非铝硅酸盐沸石分子筛。目前的研究工作大多集中在杂原子沸石分子筛的合成及使用方面,然而,对沸石其他性质方面的研究则报道较少⁽⁶⁾,特别是杂原子沸石分子筛碱性的研究尚未见报道。本文主要用红外光谱(IR)、程序升温脱附-质谱(TPD-MS)等手段对合成丝光型Si-Fe沸石的酸碱性质进行了研究,并与Si-Al丝光沸石进行了比较。

实验部分

一、样品的制备

采用水热法合成样品。特级硅溶胶、四乙基氢氧化铵、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 以一定配比,在一定的碱度下于不锈钢自压反应釜中混合均匀,在给定的温度下晶化3-6天。从反应釜中取出样品、抽滤、水洗固体产物至接近中性,烘干研细,并将样品在550℃下烘焙脱胺。样品经 NH_4NO_3 溶液于90℃下交换6次,每次1小时,焙烧脱胺后备用。样品的组成及X-光衍射图见文献[3]。

二、红外光谱的测定

仪器型号为PE983G型,扫描范围1000-1200 cm^{-1} ,仪器分辨率为3 cm^{-1} 。使用

自行设计的双光束红外吸收池, CaF_2 盐窗。样品压制成 $\phi 13\text{mm}$ 的图片。

方法: 将样品升温抽空到 $2 \times 10^{-4}\text{torr}$ 以上维持两小时, 然后在一定的温度下导入吸附气体。室温测谱。

三、程序升温脱附谱 (TPD-MS) 的测定

采用高真空静态法。样品管为自行设计的夹层式样品管。样品经挤压破碎至20--40目, 450°C 抽空脱附2小时。在一定温度下导入吸附气体, 去除物理吸附部分, 然后进行程序升温脱附。用四极质谱计作为检测器。

结果与讨论

一、Si-Fe沸石的酸性考察

1. 沸石的表面羟基

测定了经升温脱附处理后的样品的红外光谱, 如图1, 在 $3800-3200\text{cm}^{-1}$ 范围内, 丝光型Si-Fe沸石分子筛样品(以下简称Si-Fe沸石)在 3658cm^{-1} 附近出现了一个较宽的吸收峰, 该峰可能是由于沸石表面羟基的振动所引起的。HM沸石在该波数区间有两个羟基振动峰出现, 3652cm^{-1} 及 3606cm^{-1} 3606cm^{-1} 谱带是HM中具有强质子酸性的羟基的振动引起的^(8,9)。由此可见, 丝光沸石中Al被Fe取代之后, 引起了沸石表面羟基的变化, 从而将引起沸石质子酸性的变化。

2. 吸附吡啶的红外光谱考察

以吡啶(py)为探针分子, 用IR作手段对Si-Fe沸石的表面酸性进行了研究。图2是样品吸附吡啶后的红外谱图。由图2可见, Si-Fe沸石在吸附后, 于 1540cm^{-1} 处出现了一个弱的吸收峰, 同时在 1443cm^{-1} 及 $\sim 1608\text{cm}^{-1}$ 处出现了两个较强的峰; HM吸附py的IR图中, 在 1452cm^{-1} 、 1488cm^{-1} 及

1541cm^{-1} 处均有较强的吸收峰Parry⁽¹⁰⁾指出, 在红外 $1400-1700\text{cm}^{-1}$ 范围内, 吸附吡啶的IR在 1450cm^{-1} 及 1540cm^{-1} 附近的吸收峰分别是表征表面L酸中心和B酸中心的特征吸收峰。HM在 1452cm^{-1} 及 1511cm^{-1} 产生强吸收峰, 说明该沸石表面上既存在强的B酸中心, 又存在强的L酸中心。Si-Fe沸石在 1540cm^{-1} 附近的峰很弱, 表明丝光型Si-Fe沸石的表面上强B酸中心的数目较少。处在 1443cm^{-1} 处的吸收峰与形成py配合物的特征峰 1450cm^{-1} 相差较大, 据此不足证明它是PY与表面L酸中心形成的配合物引起的, 实际上, 吸附py后, 在 1443cm^{-1} 及 $\sim 1608\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与吡啶骨架本身的振动峰的波数相差较少, 这样小的位移不可能是由于生成了表面配合物。Barrow⁽¹¹⁾指

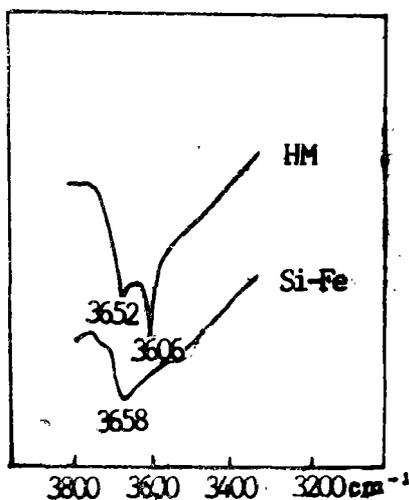


图1 样品在 $3200-3800\text{cm}^{-1}$ 的外光谱图

Fig. 1 IR spectra of sample in $3200-3800\text{cm}^{-1}$ region

出, 这个位移的大小同py与表面相结合的强弱有关, py与表面的作用越强, 峰位越大, 吸收峰的位置也越向 1450cm^{-1} 的高波数靠近。我们认为, 1443cm^{-1} 及处吸收峰的出现是由于py与表面羟基以氢键形式相结合引起的。只有当py以氢键的形式与表面羟基相结合时才能产生这样小的位移。

我们用XPS作手段对Si-Fe沸石表面进行了研究, 结果如图3所示, 发现 O_{1s} 有两种结合能, 533.9eV , 531.2eV , 其比例约为 $1:4$, O_{1s} 结合能为 531.2eV 的氧可能是 TO_4 中的氧($\text{T}=\text{Si}, \text{Fe}$), 而 O_{1s} 结合能为 532.9eV 的氧可能是表面的中基氧羟引起的 $\zeta^{12)}$ 。从XPS的结果可以看出, Si-Fe沸石表面上的羟基的数量比较多, 但这些羟基只有少部分与py作用生成 pyH^+ , 而另一部分羟基仅能以氢键的形式与py相结合, 说明这部分羟基的酸性是很弱的。

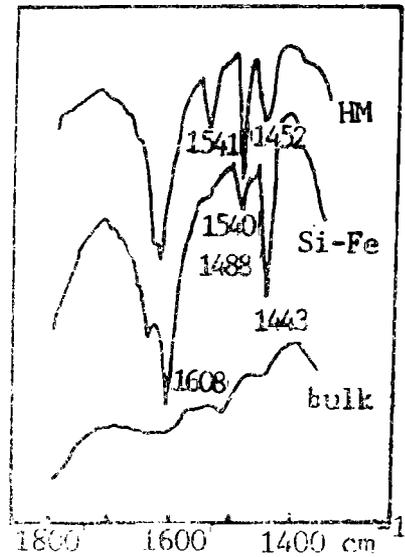


图2 样品吸附吡啶后的红外光谱图
Fig. 2 IR spectra after py adsorption

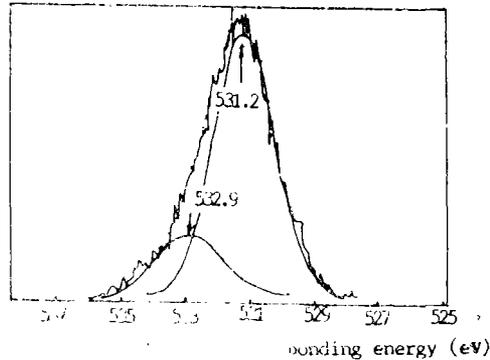


图3 Si-Fe沸石中 O_{1s} 的XPS谱图
Fig. 3 XPS spectrum of O_{1s} in Si-Fe zeolite

为了进一步考察py与Si-Fe沸石表面的作用情况, 将吸附吡啶后的Si-Fe沸石样品抽空时间延长, 结果发现, 1443cm^{-1} 及 $\sim 1608\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰的强度随着抽空时间的延长而减弱, 当脱附温度上升到 300°C 后, 比两吸收峰的强度大为减弱, 1443cm^{-1} 处的吸收峰位移到 1449cm^{-1} , 这个数值与吡啶配合物的特征吸收峰基本一致。这表明Si-Fe沸石的表面上仍有一定量的L酸中心存在, 在抽空时间不够长及脱附温度不够高的情况下, 1449cm^{-1} 的吸收峰被强的 1443cm^{-1} 的吸收峰所掩盖, 见图4。

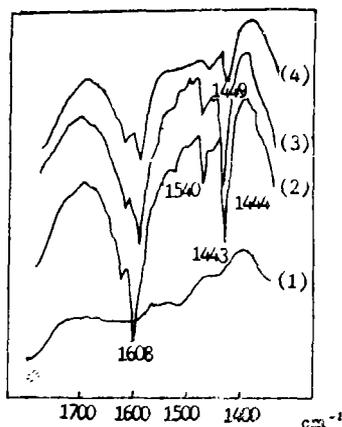


图4 几种不同处理条件下Si-Fe沸石吸附py的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of Si-Fe zeolite after py adsorption under different conditions

从以上吸附吡啶的IR结果表明, 丝光型Si-Fe沸石的表面上大部分表面羟基的酸性很弱, 它们只能以氢键形式与PY相结合, 只有少量酸性较强的表面羟基与py作用生成 pyH^+ , 这部分羟基是沸石中质子酸的来源, 沸石表面存在着一定量的L酸中心, 但与HM吸附吡啶的IR结果比较, 其B酸和L酸均大为减弱。

3. 吸附 NH_3 的TPD-MS结果

图5是Si-Fe沸石样品吸附 NH_3 的TPD-MS结果。从图中可以看出, 在低氮暴露量(5×10^{-5} Torr, 图5(1))情况下, NH_3 -TPD-MS谱图上有三个峰出现, 称为

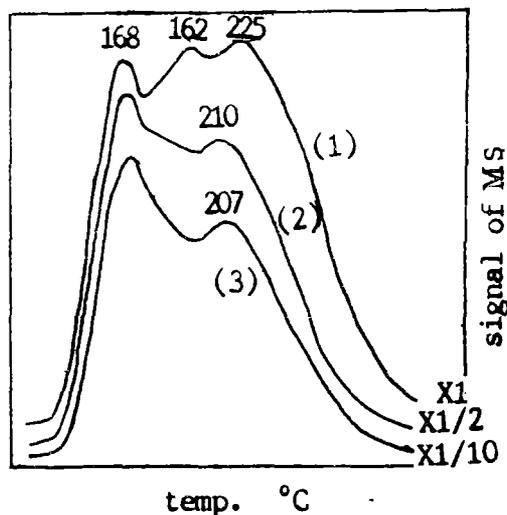


图5 Si-Fe沸石样品的 NH_3 -TPD-MS

Fig. 5 NH_3 -TPD-MS spectra of Si-Fe zeolite ($m/e = 17$, $\beta = 32^\circ\text{C}/\text{min}$)

(1) $\text{P}_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-5}$ torr, 5 min

(2) $\text{P}_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-4}$ torr, 5 min

(3) $\text{P}_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-3}$ torr, 5 min

I、II、III峰, 其峰温分别为 108°C , 162°C , 225°C , 随着 NH_3 暴露量的增加, 当 $\text{P}_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-4}$ torr时, 图5(2)峰I和峰III的高度超过了峰II, 峰II仅以一个肩峰的形式出

现,若 NH_3 压力增到 $5 \times 10^{-3} \text{ torr}$,峰Ⅱ完全消失,谱图上只剩下峰Ⅰ和峰Ⅲ了。从图5可以看出,随暴露量增加,三个峰的增长趋势为:峰Ⅰ>峰Ⅲ>峰Ⅱ,当 P_{NH_3} 达50Torr,吸附10分钟时,程脱谱中在5峰Ⅰ峰温相近的地方有一个很强的峰出现,在较高的温度下(433℃)仅有一个很弱的脱附峰。这里,可以看出,由于表面是不均匀的,在低暴露量的情况下, NH_3 首先吸附在吸附能力强的位置上,如峰Ⅱ、峰Ⅲ,但这些强的吸附中心的数目没有弱吸附中心的数目多,如峰Ⅰ位,随着 P_{NH_3} 的增加,峰Ⅱ、峰Ⅲ所代表的活性位趋于饱和,而峰Ⅰ则呈现增长的趋势。峰Ⅰ活性位的数目远远超过其他峰所代表的活性位,当达饱和吸附时, NH_3 将主要吸附在峰Ⅰ位上。TPD-MS谱图给出了一个Si-Fe沸石表面不均匀的图象。

二、丝光型Si-Fe沸石碱性的考察

沸石分子筛酸性的研究已积累了大量资料,然而,关于沸石分子筛碱性研究的报道甚少。Sidorenko^[13]等在碱金属离子交换的X型及Y型分子筛上首次进行了甲苯与甲醇的反应,得到了苯乙烯和乙醚等。Yashima等^[14]证明了该反应是在沸石的碱中心催化下进行的。Itoh^[15,16]用量子力学的计算方法和实验数据进一步证明了该反应是在沸石的酸中心和碱中心协同催化作用下进行的。至此,人们才开始注意沸石碱中心所起的作用。表征碱性最常见的方法是采用具有一定酸性的 CO_2 作为探针分子,用TPD或重量法来表征^[17,18]。我们用 CO_2 -TPD-MS及 CO_2 吸附重量法对Si-Fe沸石进行了研究。

1. CO_2 -TPD-MS的结果

测定了Si-Fe沸石及HM吸附 CO_2 的TPD-MS谱图,见图6,对于Si-Fe沸石样品, CO_2 -TPD-MS图中有两个峰, T_{max} 分别为123℃及457℃,在丝光沸石的 CO_2 -TPD-MS谱图中, T_{max} 分别在121℃、210℃及340℃处有三个峰出现。比较两谱图,不难看出:(1)它们的第一个脱附峰的 T_{max} 几乎相等,不同的仅是Si-Fe沸石 CO_2 的脱附量小于丝光沸石。该峰可能代表一种弱吸附的 CO_2 的脱附峰。(2)Si-Fe沸石的第二个 CO_2 脱附峰的 T_{max} 比丝光沸石谱图中的其他峰的 T_{max} 都高。这说明 CO_2 在其表面上结合得比较牢,有比丝光沸石更强的碱中心存在。(3) CO_2 在丝光沸石上的脱附峰比在Si-Fe沸石上多,这表明 CO_2 在其表面上的吸附态较在Si-Fe沸石表面上复杂。

2. 高真空吸附 CO_2 重量的结果:

用Cahn-2000型真空电子天平测定样品的 CO_2 吸附量、样品经高真空脱附后吸附 CO_2 气体,待Cahn天平记录仪平衡后,直接从上面读取吸附数据,其结果见下表:

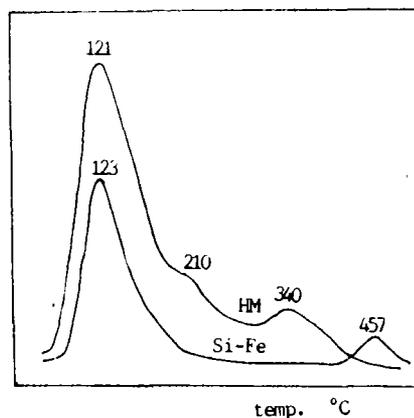


图6 沸石样品的 CO_2 -TPD-MS谱图
Fig. 6 CO_2 -TPD-MS spectra of zeolites $m/e = 44$, $\beta = 32^\circ\text{C}/\text{min}$

adsorption amount adsorbate	sample	Si-Fe Zeolite ($\times 10^{20}/g$)	mordenite Zeolite ($\times 10^{20}/g$)
NH ₃		7.89	20.48
CO ₂		0.87	0.91

虽然Si-Fe沸石的酸性以及吸附NH₃的能力比丝光沸石弱得多, 但吸附CO₂的能力与丝光沸石相差不大, 如在150°C, Si-Fe沸石吸CO₂ 0.87×10^{20} 个分子/克, 丝光沸石为 0.91×10^{20} 个分子/克。若在150°C下抽空, 两者的差值亦相差不大。这说明, Fe原子取代Al原子后, 丝光沸石的酸性减弱, 但碱性位的数目变化不大。

总之, 从CO₂-TPD-MS及CO₂吸附重量法的结果可以得出, 在Si-Fe沸石和丝光沸石的表面上均存在着碱中心, 就其数量来说, 两者相差不大, 但就其碱性强度来说, Si-Fe沸石上的比丝光沸石上的来得强。

结 论

1. Si-Fe 丝光型沸石表面酸性较丝光沸石的表面酸性弱。在Si-Fe沸石的表面上仅有少量的酸性较强的B酸中心存在, 大量的表面羟基的酸性很弱。表面上仍有一定量的L酸中心存在。

2. Si-Fe沸石表面上有碱中心存在。在其数量上与丝光沸石差不多, 但其强度比丝光沸石强。

参 考 文 献

- [1] USP, 3,329,480; 4,310,400
- [2] Howden, M.G., zeolites, 5, 334 (1985).
- [3] Wieson, S.T., Lok, B.M., et al., Intrazeolites Chemistry, ACS., Washington, D.C., 79, (1983).
- [4] Laszlo, et al., Ger.Offen., 2,831,831; 2,831,830; 2,831,611; 2,909,929.
- [5] Barrer, R.M., et al., *J.Chem.Soc*, 195 (1959).
- [6] Ione, K.G., et al., *J.Mol.Catal.*, 31, 355 (1985).
- [7] 丁莹如、陶涛, 催化学报, 6,280(1985)。
- [8] Moein, B.S., *J.Catal.*, 88, 137 (1984).
- [8] 王建民等, 石油化工, 11,656(1982)。
- [10] Parry, E.P., *J.Catal.*, 2, 371 (1963).
- [11] Barrow, G.M., *J.Am.Chem.Soc.*, 78, 5802 (1956).
- [12] Briggs, D.等著, 桂琳琳等译, X射线与紫外光电子能谱, 北京大学出版社, (1984)。
- [13] Sidorenko, Y.N., et al., DOKL.AKAD.NAUK., USSR, 173, 133(1967)。

- [14] Yashima, T., et al., *J.Catal.*, 26, 303 (1967).
[15] Itoh, H., et al., *J.Catal.*, 64, 284 (1980).
[16] Itoh, H., et al., *J.Catal.*, 72, 70 (1981).
[17] Greenler, R.G., *J.Chem.Phys.*, 37, 2094 (1962).
[18] Szezpanska, S., et al., *J.Catal.*, 27, 1 (1972).

STUDY ON ACIDITY AND BASICITY OF Si-Fe MORDENITE ZEOLITE

Yu Youlu Ding Yinru

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing*)

By means of infrared(IR) and temperature-programmed desorption-mass spectroscopy(TPD-MS), the surface acidity and basicity of Si-Fe mordenite zeolite was studied. Results showed that the acidity of Si-Fe zeolite was decreased acidity of surface hydroxy(-OH) is very weak, whereas the basicity of the zeolite was relatively increased, after aluminium atoms were replaced by iron atoms. Also, it was found that there were a few Lewis acid centres on the zeolite surface.

Keywords hetero-atom molecular sieve acidity and basicity IR
TPD