

微量吸附量热技术在 NH_2 -SBA-15 合成中的应用

杨胥微, 张晓丰, 阚秋斌, 付 威, 黄家辉, 吴通好
(吉林大学化学学院物理化学系, 长春 130012)

摘要 采用共价接枝法, 以氨丙基-三乙氧基硅烷为氨源, 制备了一系列的 NH_2 -SBA-15 催化剂, 通过微量吸附量热技术定量地分析了该催化剂表面碱性中心的强度、数量和分布状态. 实验结果表明, SBA-15 在 550 °C 焙烧 6 h, 氨基硅源与 SBA-15 质量比为 1.5, 是合成 NH_2 -SBA-15 催化剂最适宜的条件. 运用微量吸附量热技术实现了对 NH_2 -SBA-15 催化剂合成条件的优化.

关键词 微量吸附量热; NH_2 -SBA-15; 二氧化碳; 碱性中心

中图分类号 O643.1 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)06-1147-04

SBA-15 作为新型的介孔分子筛, 具有孔径大、孔壁厚和水热稳定性高等优点^[1], 是一种良好的催化材料^[2-4], 通常可以用直接合成法和共价接枝法将一些无机或有机基团连接到 SBA-15 上. 文献[5,6]报道了共价接枝法合成的 NH_2 -CH₂-CH₂-CH₂-SBA-15 (简称 NH_2 -SBA-15) 介孔分子筛, 实现了胺类催化剂的固载化. 这种氨基官能化的 SBA-15 是环境友好型的碱催化剂, 因而已引起了研究人员的极大兴趣^[5-10]. 但是, 目前常用的对于固体表面酸碱性质的测定方法, 难以给出准确的酸碱强度和酸碱中心的定量结果^[11]. 随着微量吸附量热技术日趋成熟, 用该方法表征催化剂的表面酸碱性质已获得了较好的结果^[12,13].

本文采用微量吸附量热技术, 以 CO_2 为探针分子, 表征了 NH_2 -SBA-15 催化剂表面碱性中心的强度和数量, 并结合其它手段研究了不同氨基硅源比例、SBA-15 焙烧温度及时间对合成 NH_2 -SBA-15 的影响, 应用微量吸附量热技术优化了 NH_2 -SBA-15 催化剂的合成条件.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯, 其中 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123, $\bar{M} = 5838$) 和 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES, 简称氨基硅源) 购于 Aldrich 公司.

采用 Rigaku 18kW X 射线衍射仪、Nicolet 410 FTIR 红外光谱、Elementar Vario EL III 元素分析仪、Micromeritics ASAP2010 比表面积分析仪、Setaram C80 微量热仪和 Shimadzu GC-8A 色谱表征催化剂.

1.2 样品的制备

SBA-15 的合成参照文献[1]方法, 将 2 g P123 模板剂溶于 60 mL 2 mol/L 盐酸和 15 mL 水中, 在 40 °C 水浴恒温下搅拌 1 h, 然后加入正硅酸乙酯 (TEOS) 4.64 mL, 搅拌 4 h 后, 将其转移到高压釜中, 于 100 °C 晶化 24 h, 过滤, 用去离子水洗涤, 干燥后得到 SBA-15 分子筛原粉. 将分子筛原粉置于管式炉中, 空气 (60 mL/min) 气氛下以 1 °C/min 速率升温至不同焙烧温度, 改变焙烧时间, 得到 SBA-15 介孔分子筛 SBA-15(*a*, *b*). 其中 *a* 表示 SBA-15 的焙烧温度, *b* 表示 SBA-15 的焙烧时间.

SBA-15 的氨丙基官能化^[6]: 用共价接枝法将上述得到的 SBA-15 与含不同质量的氨基硅源的甲苯溶液混合后, 于室温下回流 24 h. 反应结束后, 将样品洗涤, 过滤, 干燥, 得到氨丙基官能化的 SBA-15, 分别记为 NH_2 -SBA-15(*a*, *b*, *c*). 其中 *c* 表示氨基硅源与 SBA-15 投料的质量比.

收稿日期: 2006-09-06.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20673046) 资助.

联系人简介: 杨胥微 (1961 年出生), 女, 副教授, 主要从事多相催化研究. E-mail: yxw@jlu.edu.cn

1.3 样品的预处理和微量吸附量热的测定

样品的预处理在 Setaram C80 微量热仪上原位进行, 经 250 °C 真空焙烧 3 h 后降温至 150 °C, 在真空条件下保持一夜. 探针分子 CO₂ 经液氮冷冻纯化. 吸附量热的测定在 150 °C 进行, 每次导入 1~2 μmol 的探针分子, 直至吸附饱和为止.

1.4 黄烷酮的合成

2'-羟基苯基甲基酮和苯甲醛液相缩合制备黄烷酮的反应在常压、碱性催化剂上进行^[14]. 反应前将 NH₂-SBA-15 催化剂加入到圆底烧瓶中, 真空干燥过夜. 将烧瓶置于油浴中, 加热到 140 °C 后再加入 2'-羟基苯基甲基酮和苯甲醛, 回流. 将所得产品过滤, 滤液用 GC-8A 色谱仪 (Shimadzu) 进行分析.

2 结果与讨论

2.1 SBA-15 与 NH₂-SBA-15 的表征

SBA-15 氨丙基官能化前后的氮气吸附脱附等温线均为 IV 型等温线, 有明显的滞后环, 属于典型的介孔材料. 且加氨后比表面积和孔径差别不大. XRD 谱图中纯硅 SBA-15 和氨丙基官能化的 SBA-15 都显示了二维六方结构的特征衍射峰, 与文献 [1] 的结果一致. 这表明经过共价接枝方法改性的 NH₂-SBA-15 仍然保持了良好的 SBA-15 介孔材料的六方有序特征, 只是特征衍射峰强度比纯硅 SBA-15 的强度有所降低. 此外, 从 FTIR 谱图也可以看到, NH₂-SBA-15 出现了 NH (681 cm⁻¹) 和 NH₂ (1560 cm⁻¹) 弯曲振动峰^[7], 这表示经过氨丙基官能化后, —NH₂ 存在于 SBA-15 的孔壁中. 表 1 中的元素分析数据也证实了这一点.

Table 1 Structural parameters of various samples

Sample	$A_{\text{BET}}/$ (m ² · g ⁻¹)	Pore size/ nm	CO ₂ initial heat/ (kJ · mol ⁻¹)	CO ₂ saturated coverage/(μmol · g ⁻¹)	Elemental analysis (%)		
					N	C	H
SBA-15(550,6)	1047	6.35	—	—	0.017	0.686	0.936
NH ₂ -SBA-15(550,3,1.5)	498	5.71	276	44	2.774	8.889	2.669
NH ₂ -SBA-15(550,6,1.5)	684	5.98	228	69	3.451	11.100	2.951
NH ₂ -SBA-15(550,12,1.5)	443	5.85	245	35	2.198	9.916	2.683
NH ₂ -SBA-15(250,6,1.5)	561	6.01	396	23	2.934	10.420	2.991
NH ₂ -SBA-15(400,6,1.5)	508	5.40	320	41	3.345	10.790	3.044
NH ₂ -SBA-15(700,6,1.5)	540	5.33	330	11	2.181	7.824	2.466
NH ₂ -SBA-15(800,6,1.5)	525	5.50	373	4	1.931	6.863	2.141
NH ₂ -SBA-15(550,6,0.5)	588	5.57	265	15	2.348	8.360	2.532
NH ₂ -SBA-15(550,6,2.5)	597	5.90	289	21	2.543	8.670	2.695

2.2 NH₂-SBA-15 的微量吸附量热测定

2.2.1 不同焙烧时间、不同焙烧温度的 NH₂-SBA-15 微量吸附量热结果 NH₂-SBA-15 表面有碱性的氨基, 因此可以用探针分子 CO₂ 的吸附来表征碱强度和碱量. 微量吸附量热中 CO₂ 起始吸附热的大小对应于样品表面最强的碱中心的强度, 而饱和覆盖度则表征碱中心的数量.

从图 1 可以看到, 不同焙烧时间的 3 种样品初始吸附热有一定差别 (220~280 kJ/mol). NH₂-SBA-15(550,3,1.5), NH₂-SBA-15(550,12,1.5) 与 NH₂-SBA-15(550,6,1.5) 相比, 初始微分吸附热稍高, CO₂ 饱和覆盖度较低且接近 (35 和 44 μmol/g). NH₂-SBA-15(550,6,1.5) 具有较低的初始吸附热和最大的吸附量, 因而可推断出其具有适中的碱强度和最大的碱量. 另外, 从元素分析结果可以看出, NH₂-SBA-15(550,6,1.5) 的碳氮质量比为 3, 即其中每一个氨基硅源与硅羟基都发生了完全的缩合.

图 2 是于不同温度下焙烧的氨丙基官能化样品吸附热和覆盖度的关系图. 从图 2 可以看出, 焙烧

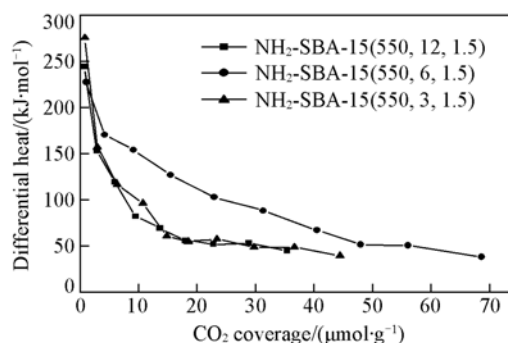


Fig. 1 Differential heat vs. coverage for the adsorption of CO₂ at 150 °C on NH₂-SBA-15

温度不同, 初始吸附热和饱和覆盖度均有较大的差别. 只有 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品, 其初始吸附热较小, 吸附量却很大.

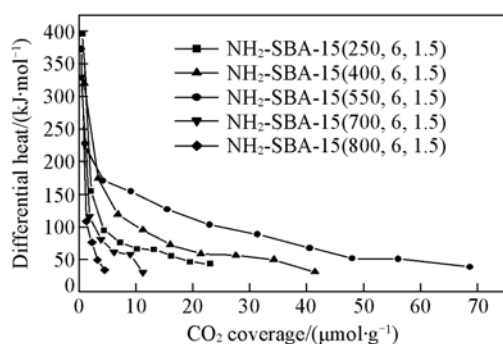


Fig. 2 Differential heat vs. coverage for the adsorption of CO_2 at $150\text{ }^\circ\text{C}$ on $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

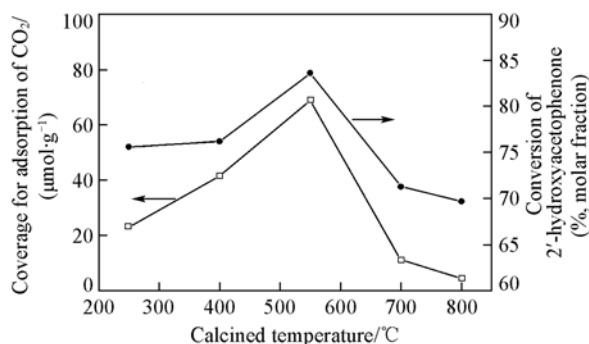


Fig. 3 Catalytic activity and base sites quantity (coverage for adsorption of CO_2) over $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

图 3 是 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}(a,6,1.5)$ 的碱量与合成黄烷酮的催化活性的关系. 在 SBA-15 焙烧温度小于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着焙烧温度的提高, 模板剂逐渐分解, 硅羟基裸露出来, 因此氨基负载量增加, 导致碱量和催化活性也随之增加. 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的样品, 氮含量以及碳氮质量比已经接近 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的样品. 而在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 随着焙烧温度的提高, 表面上硅羟基逐渐脱落, 因此氨基的负载量也随之减少, 导致碱量和催化活性也随之减少.

综上所述, 经过 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h 焙烧后的 SBA-15 的氨基官能化样品表面碱位分布比较均匀, 且数量最多, 催化活性最高.

2.2.2 不同加氨比例的 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}(550,6,c)$ 的微量吸附量热结果 从图 4 可以看到, $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

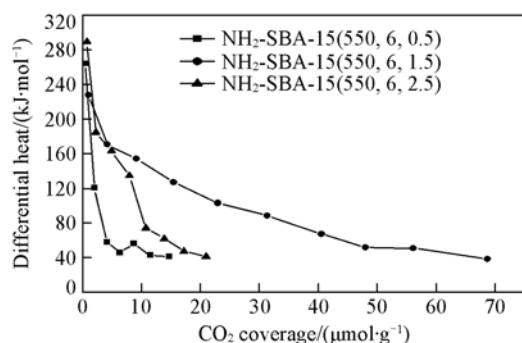


Fig. 4 Differential heat vs. coverage for the adsorption of CO_2 at $150\text{ }^\circ\text{C}$ on $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

($550,6,c$) 具有不同的初始吸附热和 CO_2 覆盖度. 其中 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}(550,6,1.5)$ 的起始吸附热最小, 且具有最大的饱和覆盖度 ($69\text{ }\mu\text{mol/g}$). 由此可以推断, 加氨比例的递增未能使样品表面碱中心数量有序地增加, 这可能是由于合成 $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$ 时存在最佳质量配比的因素造成的. 由图 5 可以直观地看到, 不同加氨比例的 SBA-15 出现的 NH (686 cm^{-1}) 和 NH_2 (1556 cm^{-1}) 弯曲振动峰是按照 $0.5, 2.5, 1.5$ 的顺序增强的. 同时, 从表 1 中元素分析结果也可以看出, 氮含量的递增也是遵循了这一顺序. 以上两种分析与微量吸附量热的结果一致.

图 6 是样品表面碱中心强度的分布图, 该分布图由微分吸附热对覆盖度曲线拟合处理得到. 其中

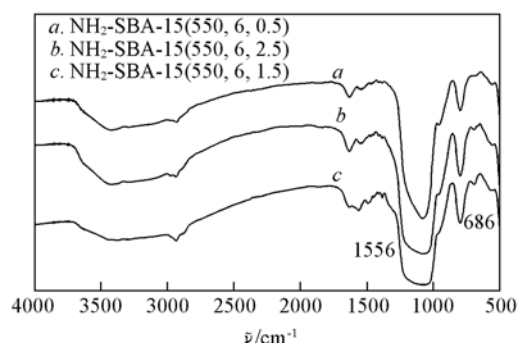


Fig. 5 FTIR spectra of $\text{NH}_2\text{-SBA-15}(550,6,c)$

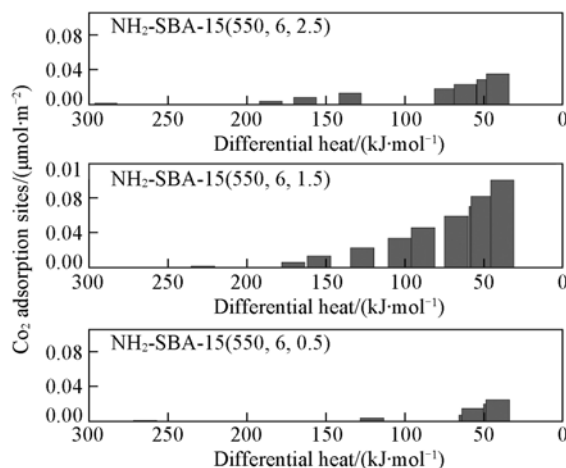


Fig. 6 Strength distribution of base sites of $\text{NH}_2\text{-SBA-15}$

NH₂-SBA-15(550,6,1.5)的样品表面碱量最多,且分布均匀,碱中心主要集中在40~180 kJ/mol之间.而NH₂-SBA-15(550,6,2.5)和NH₂-SBA-15(550,6,0.5)的样品尽管存在极少量大于250 kJ/mol的强碱中心,但碱量少且分布不均匀.随着加氨摩尔比例的增加,样品的碱量并未随之有序增加,这可能是由于合成样品时存在最佳质量配比的因素造成的,故认为1.5摩尔比例是合成NH₂-SBA-15催化剂的较佳质量配比.

衷心感谢南京大学的沈俭一老师指导我们建立吸附量热装置.

参 考 文 献

- [1] Zhao D., Feng J., Huo Q., *et al.*. Science[J], 1998, **279**: 548—552
- [2] Margolese D., Melero J. A., Christiansen S. C., *et al.*. Chem. Mater. [J], 2000, **12**(8): 2448—2459
- [3] SUN Jin-Yu(孙锦玉), ZHAO Dong-Yuan(赵东元). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(1): 21—23
- [4] Li Liang, Shi Jian-lin, Yan Ji-na, *et al.*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 2004, **209**: 227—230
- [5] WANG Huan-Ling(王奂玲), YAN Liang(闫亮), SUO Ji-Shuan(索继栓), *et al.*. J. Molecular Catalysis(分子催化)[J], 2005, **19**(1): 1—5
- [6] Chang C. C. A., Chuang S. C. S., Gray M., *et al.*, Energy & Fuels[J], 2003, **17**: 468—473
- [7] Wang X. G., Lin S. K. K., Chan C. C. J., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 1763—1769
- [8] Trissa J., Deshpande S. S., Halligudi S. B., *et al.*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 2003, **206**: 13—21
- [9] GUO Zhuo(郭卓), ZHU Guang-Shan(朱广山), QIU Shi-Lun(裘式纶), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(10): 1917—1920
- [10] ZHAO Lan(赵岚), ZHU Guang-Shan(朱广山), QIU Shi-Lun(裘式纶), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(2): 208—211
- [11] Tanabe K., Misono M., Ono Y., *et al.*. Studies in Surface Science and Catalysis: New Solid Acids and Bases—Their Catalytic Properties[M], Tokyo: Elsevier, 1989: 1—25
- [12] Shen J. Y., Kobe J. M., Chen Yi, *et al.*. Langmuir[J], 1994, **10**(10): 3902—3908
- [13] TU Mai(屠迈), LI Da-Tang(李大塘), SHEN Jian-Yi(沈俭一), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(6): 946—949
- [14] Wang X., Tseng Y. H., Chan J. C. C., *et al.*. J. Catal. [J], 2005, **233**: 266—275

Application of Microcalorimetric Technique to the Synthesis of NH₂-SBA-15

YANG Xu-Wei*, ZHANG Xiao-Feng, KAN Qiu-Bin, FU Wei, Huang Jia-Hui, WU Tong-Hao
(Department of Physic Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract A series of NH₂-SBA-15 were prepared *via* a aminopropyl-triethoxysilane to react with SBA-15 and characterized with N₂-BET, XRD, elementary analysis and FTIR and flavanone was synthesise *via* condensation between 2'-hydroxyphenyl methyl ketone and benzaldehyde catalyzed by the catalyst NH₂-SBA-15. The microcalorimetric technique was used to study quantitatively the surface base sites of NH₂-SBA-15 with intensity, number and distribution. It was shown that the reaction condition(550,6,1.5) was the most compatible for synthesis of NH₂-SBA-15.

Keywords Microcalorimetry; NH₂-SBA-15; Carbon dioxide; Base site

(Ed.: V, I)