

β 沸石骨架铝化改性的红外光谱*

邓德斌 马丽景 刘秀英

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

李宣文

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

关键词: β 沸石, 铝化, 红外光谱

学科代码: B030301, B030102

β 沸石是以有机胺为模板剂合成的高硅沸石. 为在孔道中进行吸附和催化反应, 通常是在空气中(550℃)进行焙烧, 将有机胺脱除并使质子酸中心形成. 但这种脱模板剂方法, 会造成骨架脱铝^[1-4], 使质子酸中心显著减少. β 沸石固有结构中存在着孔道位错和结构空穴, 空气中焙烧脱有机胺可能会进一步损伤沸石的骨架结构^[4, 5]. 沸石骨架改性已发展了多种铝化方法^[6-8]. 有的研究工作表明, 通常用红外光谱和 MAS NMR 表征的非骨架铝, 在温和的条件下, 例如回馏温度下的离子交换或者在较低温度下(100℃或室温)与碱反应就可重新嵌入沸石骨架^[9]. 另外的工作则表明^[10, 11], 将铝嵌入 β 沸石骨架空位是困难的, 需要苛刻的条件. 为调变 β 沸石的结构和表面酸性, 我们试图用红外光谱考察用沸石铝化的方法^[2]将铝重新嵌入 H β 沸石的结构空穴的可能性, 以便考察其结构与性能的关系.

1 实验部分

β 沸石原粉由北京石油化工研究院提供, 模板剂为四乙基氢氧化铵, Na 含量小于 0.05%. β 沸石原样(A β)经 550℃空气中焙烧 8h 脱除模板剂(记为 H β 1)和真空中脱模板剂(记为 H β 0); H β 1 经过三次铵交换(记为 H β 2); H β 2 在空气中 550℃焙烧 4h(记为 H β 3); H β 1 在碱性条件下与不同浓度 NaAlO₂ 反应, 水浴温度控制为 60~90℃, 反应时间为 0.5~15h. 然后过滤, 洗涤, 干燥, 铵交换三次, 再洗至滤液呈中性, 干燥, 样品记为 H β 1-Al_x(NaAlO₂ 浓度单位为 mmol/g β 沸石, x 为编号).

红外光谱用 NICOLET 5MX 付立叶变换红外光谱仪测定, 分辨率为 4cm⁻¹. 骨架振动谱: 掺入 KBr 压成样品浓度为 0.5% 薄片; 羟基红外光谱: 25mg 样品压成自撑式圆片, 在一定温度下抽真空, 冷却后摄谱; 吡啶吸-脱附 IR 光谱: 200℃吸附 Pyridine 1h, 然后脱附 1h, 摄谱, 再根据不同需要升高温度脱附吡啶.

2 结果与讨论

文献中 β 沸石骨架脱铝的信息常常是由红外光谱和固体核磁谱提供. 骨架铝呈四配位状态, 而非骨架铝和半骨架铝通常呈六配位状态, 它们在红外光谱中呈现不同的吸收带. 所谓半骨架铝是指脱铝的过渡态, 它还未完全脱离骨架, 尚由一个或两个 Si-O-Al 键与骨架联结着.

1999-02-08 收到初稿, 1999-06-09 收到修改稿. 联系人: 刘秀英.

* 中国石油化工总公司资助项目

在晶体无缺陷的理想状况下, H β 沸石应当只具有 3610cm⁻¹ 和 3740cm⁻¹ 两个吸收带, 分别对应 H⁺ 与 AlO₄⁻ 四面体的氧作用形成的酸性羟基和晶体外表面的硅羟基. 如果发生骨架脱铝, 在 IR 谱中就会有表征非骨架铝和半骨架铝物种的 3670cm⁻¹ 和 3780cm⁻¹ 新吸收带出现. 因此, 采用 H β 的羟基红外光谱可以反映骨架脱铝以及铝嵌入骨架的状况.

2.1 焙烧脱模板剂形成非骨架铝和半骨架铝后重新铝化的研究

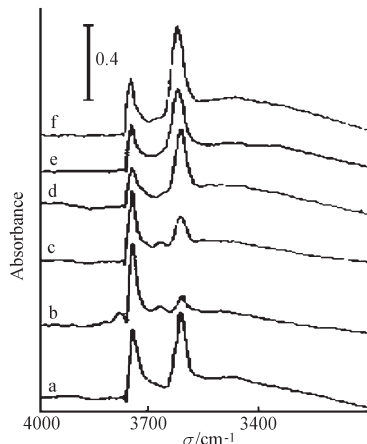


图 1 β 沸石铝化前后的羟基区红外光谱

Fig. 1 IR spectra (hydroxyl vibration region) of H β 0 (a), H β 1 (b), H β 2 (c), H β 1-Al₂ (d), H β 1-Al₃ (e), H β 1-Al₄ (f). 500°C, 2.7 × 10⁻² Pa, 1h

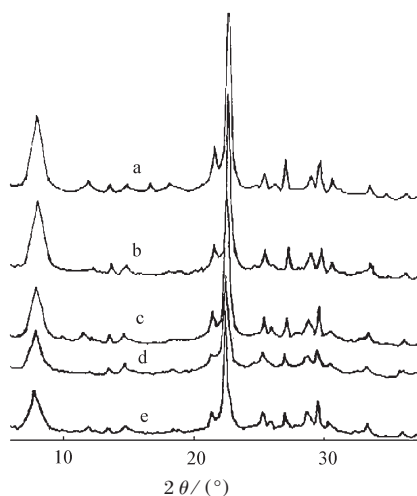


图 2 样品铝化前后的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray profiles of A β (a), H β 1 (b), H β 1-Al₂ (c), H β 1-Al₃ (d), H β 1-Al₄ (e)

图 1a 的结果表明, β 沸石原样在真空中 (2.7 × 10⁻² Pa) 500°C 脱模板剂, 得到两个非常强的羟基吸收带, 一个是骨架末端硅羟基的 3740cm⁻¹ 吸收带, 另一个是硅铝间桥氧羟基的 3610cm⁻¹ 吸收带. 这表明由此获得的 H β 沸石, 其骨架是相对完好的, 绝大部分铝处于骨架中的四面体配位状态, 可以作为铝化与脱铝的参考样品.

将 β 沸石在马弗炉中于 550°C 焙烧得到 H β 1 的红外光谱, 3610cm⁻¹ 谱带大幅度减小 (图 1b), 同时有 3780cm⁻¹ 和 3670cm⁻¹ 新的羟基吸收带出现, 说明脱铝过程发生, 有半骨架铝和非骨架铝物种生成. 这与 Kiricsi^[12]、张建业^[4]等人的实验结果一致.

将焙烧脱模板剂的 β 沸石用不同浓度的铝酸钠溶液在 pH = 12.8 的条件下进行铝化, 结果如图 1d, e, f 所示. 铝化后的 H β 随着铝化过程中铝酸钠浓度的提高, 3780cm⁻¹ 与 3670cm⁻¹ 吸收带逐渐消失, 3610cm⁻¹ 吸收带逐渐增大, 最后在铝酸钠溶液浓度为 2.3mmol/g β 沸石左右时, 3780cm⁻¹ 与 3670cm⁻¹ 完全消失, 3610cm⁻¹ 达到最大值. 这表明四面体铝显著增加, 铝重新进入骨架. 但 3700–3300cm⁻¹ 之间的宽谱带仍然存在, 这可能由于铝化过程未对 β 沸石中固有的结构空穴产生影响.

图 2 的 XRD 谱图显示, 铝化前后样品仍基本保持原有 β 沸石的晶体结构.

骨架振动的红外光谱结果表明, 对硅铝比较敏感的 TO₄ 不对称伸缩振动吸收带, 在真空中脱模板剂与空气中焙烧脱模板剂相比, 其数值由 1080cm⁻¹ (图 3a) 位移至 1096cm⁻¹ (图 3b), 说明有脱铝过程发生, 硅铝比提高. 将焙烧脱模板剂后的 H β 1 铝化后, 该吸收带向低波数位移至 1066cm⁻¹ (图 3d, e), 硅铝比降低, 说明铝物种进入 β 沸石的骨架.

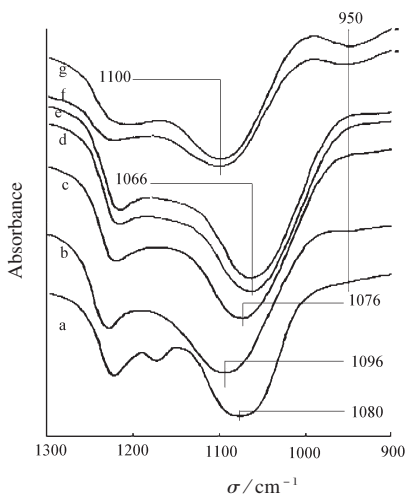


图3 铝化及脱铝前后样品的骨架振动红外光谱

Fig. 3 IR spectra (framework vibration region) of A β (a), H β 1(b), H β 1-Al₂(c), H β 1-Al₃(d), H β 1-Al₄(e), H β 1-D1(f), H β 1-D2(g)

以上结果皆表明,焙烧脱铝后的 H β ,在铝化过程中可以使铝进入骨架,四面体配位铝增加,质子酸的酸性羟基(3610cm⁻¹)亦增多(图 1d, e, f).

2.2 酸洗脱铝形成骨架空穴再铝化的研究

图 4 的结果表明,将 550℃空气中焙烧脱模板剂的 H β 1 分别用 1.5mol · L⁻¹ 和 2.0mol · L⁻¹ 的盐酸溶液可将 3610cm⁻¹ 吸收带逐渐除去(图 4b, c),骨架振动红外光谱的 TO₄ 不对称伸缩振动谱带也随着酸浓度的增加向高波数移动(图 3f, g). 表征骨架空穴的 950cm⁻¹ 峰的强度也逐渐增强. 这都表明酸洗导致脱铝过程的发生,在 H β 的骨架中形成更多的骨架空穴.

将酸洗脱铝后的 H β 1-D 进行铝化,其结果与焙烧脱模板剂的 H β 1 不同,无论变更铝化时的铝酸钠溶液的浓度,还是变更铝化的温度和 pH 值,都未能使脱铝后 H β 1-D 沸石的 3610cm⁻¹ 吸收带恢复. 这些结果表明,酸洗脱铝后形成的骨架空穴很难用同样的铝化方法将铝重新嵌入 β 沸石的骨架.

2.3 铝化前后 β 沸石表面酸性对比

将焙烧脱模板剂的 H β 1 沸石重新进行铝化,可使表征质子酸的 3610cm⁻¹ 成为与 H β 1 中四配位铝有关的唯一吸收带,其强度与

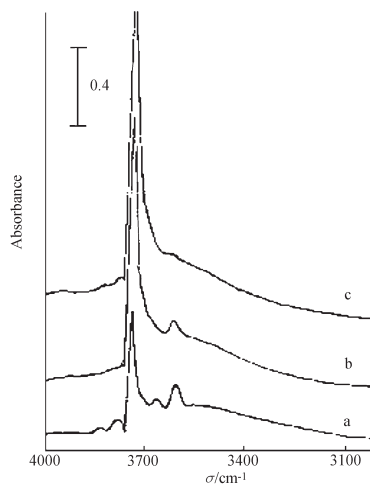


图4 酸洗脱铝样品的红外光谱

Fig. 4 IR spectra (hydroxyl vibration region) of H β 1(a) and dealuminated β samples: H β 1-D1(b), H β 1-D2(c) (2.7 × 10⁻²Pa, 450℃, 2h)

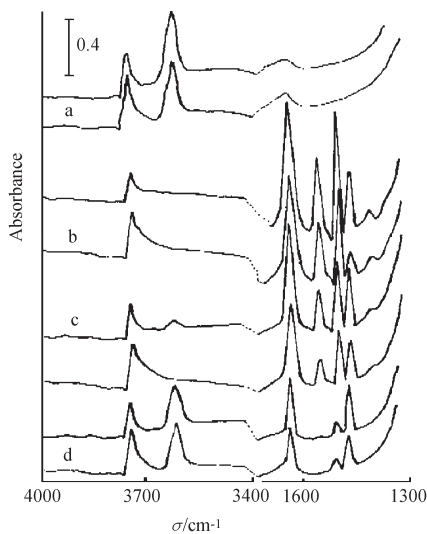


图5 铝化样品 H β -Al₄(上一条曲线)与参考样品 H β 0(下一条曲线)的 IR 谱及吡啶脱附 IR 谱

Fig. 5 IR spectra of H β 1-Al₄(upper trace) and H β 0(lower trace) at different temperatures

500℃ (a), 300℃ (b), 400℃ (c), 500℃ (d) (2.7 × 10⁻²Pa, 1h)

500℃真空脱模板剂的参考样品(H β O)强度不相上下。这意味着铝化后 H β 骨架中四配位铝的数目与真空脱模板剂 H β 的相当。于是产生这样的问题,铝化后形成的强 3610cm⁻¹ 吸收带是脱模板剂形成非骨架铝和半骨架铝重新嵌入骨架,还是有更多外来铝源嵌入沸石的结构空穴形成的呢?若是后者,铝化后的 H β 会有更多的骨架铝,结构中铝的配位状态和周围环境必然发生变化^[3],其酸性中心的数目和强度就会有所不同。为此,我们对比了真空脱模板剂的 H β 和铝化后 H β 的吡啶脱附红外光谱,并用真空热脱附吡啶吸附红外光谱的方法考察两种 H β 的酸强度,结果如图 5 所示。

由图 5b 可见,两种 H β 吸附吡啶后都形成强的质子酸的 1540cm⁻¹ 吸收峰,以及路易斯酸的 1455cm⁻¹ 吸收带。将吸附吡啶的样品分别在 300、400、500℃真空脱附 1h,其 1540cm⁻¹ 和 1455cm⁻¹ 峰有相同的变化趋势。这表明,铝化后的 H β 的酸性中心的数量和强度与未脱铝的参考样没有发现有任何区别。由此推断铝化后嵌入铝的部位,绝大部分可能是空气中焙烧脱模板剂时形成非骨架铝和半骨架铝的缺陷位,铝化结果是焙烧造成的缺陷位的重新愈合。至于是半骨架铝和非骨架铝重新嵌入骨架缺陷位还是外来铝源的嵌入,有待进一步研究确认。

参 考 文 献

- 1 Perez-Parient J, Sanz J, Fornes V, *et al. J. Catal.*, **1990**, **124**(1): 217
- 2 Yang Chun, Xu Qinhu, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1996**, **12**(12): 1057
[杨春, 须沁华等. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996**, **12**(12): 1057]
- 3 Bourgeat-Lami E, Massiani P, Di Renzo F, Espian P, *et al. Appl. Catal.*, **1991**, **72**, 39
- 4 Zhang Jianye, Master Thesis, Beijing: Peking University, 1999[张建业, 硕士论文, 北京: 北京大学, 1999]
- 5 Da Zhijian. *Zeolite Communication*, **1995**, **1**(9): 5[达志坚. 分子筛通讯 (*Fenzishai Tongxun*), **1995**, **1**(9): 5]
- 6 Dessau R M, Kerr G T. *Zeolites*, **1984**, **4**: 315
- 7 Barrer R M, Klinowski J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **I**, **1975**, **71**: 690
- 8 Klinowski J, Anderson M W, Thomas J M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**: 525
- 9 Reschetilowski W, Einicke W D, Jusek M, *et al. Appl. Catal.*, **1989**, **56**: L15
- 10 Grobet P J, Geerts H, Teelen M, *et al. Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, **46**: 721
- 11 Chang C D, Chu C TW, Miale J N, *et al. J. A. C. S.*, **1984**, **106**: 8143
- 12 Kiricsi I, Flego C, Pazzuconi G, *et al. J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 4637

Study of the Realumination of H Zeolite Framework by Infrared Spectroscopy

Deng Debin Ma Lijing Liu Xiuying

(*Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Li Xuanwen

(*College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Realumination of dealuminated H β , prepared by calcination in air and /or by leaching in HCl solution has been studied by Infrared Spectroscopy. The result shows that the majority of the aluminium defect sites, produced by calcination in air, could be subsequently reinserted by aluminium in the framework under mild condition of alumination, while reinsertion of Al in the defect sites of H β framework created by acid leaching was difficult under the same realumination condition.

Keywords: Zeolite β , Alumination, IR spectrum

Received 1999-02-08, revised 1999-06-09. Correspondent: Liu Xiuying