

吡咯-IR 法测定铝化 β 沸石的碱性

杨春 王建 须沁华

(南京大学化学系, 南京 210093)

关键词: 吡咯-IR, 碱性, β 沸石, 铝化

众所周知, 沸石分子筛的酸碱性质与其骨架硅、铝含量有关. 一些具有开放性孔道结构的高硅沸石, 由于铝含量低, 其碱性受到限制, 使得它们具有优越性的孔道结构在碱催化反应中不能被利用, 而提高铝含量则有可能改善他们的碱性, 并提供一种除碱金属离子交换法以外的新的碱性调变方法. 我们先前已报导了用 NaAlO_2 溶液进行 β 沸石的铝化, 有效地降低了 β 沸石的 Si/Al 比^[1,2]. 本文用吡咯-IR 法对铝化的 β 沸石进行了碱性测定, 证实了铝化对 β 沸石碱性的影响.

1 实验

β 沸石的铝化过程与文献^[1,2]描述的相似. 选择不同的铝化条件, 得到铝化程度不同的样品, 铝化样品记作 A- $\text{Na}\beta$. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 处理的样品记作 OH- $\text{Na}\beta$. $\text{Cs}\beta$ 则由 A- $\text{Na}\beta$ -III 经 CsNO_3 溶液交换得到. 样品的骨架 IR 谱测试详见文献^[1,2].

吡咯吸附的 IR 光谱用 Nicolet 510 P FTIR 仪测定. 样品的自撑片 ($6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) 于 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空脱水, 室温下吸附吡咯并平衡 10 min. 然后于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 抽脱并记录 IR 谱. 计算机分峰技术 FSD(Fourier Self-Deconvolution) 用于所有样品的 NH 带解析, 分峰参数: FSD-width= 75 cm^{-1} , FSD-factor=2.0, FSD-apod=Happ-Genzel.

2 结果与讨论

近年来, 吡咯-IR 法已广泛用于测定沸石分子筛的表面碱性^[3-7]. 表面清洁的沸石样品吸附吡咯后在 $3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ 区产生一 NH 伸缩宽带, 此带的频率与自由吡咯分子的 NH 伸缩频率 (3497 cm^{-1})^[3] 相比, 可以确定沸石表面碱位的碱强度, 碱性越强, 此带的频率越低. 由于吡咯是一两性分子, 除以 NH 键与碱位作用外, 还可以 π 电子与酸位作用^[8]. 因此在具有明显酸性的沸石上, NH 频移可部分归属于吡咯与酸位的作用^[5-7]. 由于表面酸碱位的复杂性和不均匀性, 近年来, 计算机分峰技术已被用于解析 NH 带以确定表面的酸、碱位^[5,7], 甚至不同强度的各类碱位^[7]. 然而到目前为止, 吡咯-IR 法的应用只限于不同碱金属离子沸石和不同结构的沸石, 而对具有相同结构和阳离子但 Si/Al 比不同的沸石的碱性测定尚未见报导.

我们先前的工作^[1,2]表明, β 沸石经一定碱度的 NaAlO_2 溶液处理, 铝原子能够进入沸石骨架, 从而导致 Si/Al 比大幅度降低, 由化学分析得到的样品的 Si/Al 比与其骨架 IR 谱中 T-O 反对称伸缩振动频率 ($\tilde{\nu}_{\text{a(OTO)}}$) 间有很好的线性关系. Si/Al 比降低, $\tilde{\nu}_{\text{a(OTO)}}$ 移向低频, 表明骨架铝含量增加. 表 1 列出了几个铝化样品的 Si/Al 比、 $\tilde{\nu}_{\text{a(OTO)}}$ 、以及它们的单胞组成和根据 Sanderson 电负性均等原理计算的氧负电荷 ($-\delta_{\text{O}^-}$). 与母体样品的 Si/Al 比 (15.2) 相比, NaOH 处理的样品 ($\text{OH-Na}\beta$) 的 Si/Al 比未降低很多, 而 NaAlO_2 处理的几个样品的 Si/Al 比均明显下降.

表 1 样品的组成和某些参数

Table 1 Composition and some parameters of zeolite β samples

Sample	Unit-cell composition	Si/Al	$\tilde{\nu}_{\text{a(OTO)}/\text{cm}^{-1}}$	$-\delta_{\text{O}^-}$
$\text{OH-Na}\beta$	$\text{Na}_{4.1}\text{Al}_{4.1}\text{Si}_{59.9}\text{O}_{128.0}$	14.5	1088	0.239
$\text{A-Na}\beta\text{-I}$	$\text{Na}_{7.6}\text{H}_{0.7}\text{Al}_{8.3}\text{Si}_{55.7}\text{O}_{128.0}$	6.7	1076	0.269
$\text{A-Na}\beta\text{-II}$	$\text{Na}_{11.7}\text{H}_{0.3}\text{Al}_{12.0}\text{Si}_{52.0}\text{O}_{128.0}$	4.3	1068	0.301
$\text{A-Na}\beta\text{-III}$	$\text{Na}_{14.4}\text{Al}_{14.4}\text{Si}_{49.6}\text{O}_{128.0}$	3.5	1057	0.320
$\text{Cs}\beta$	$\text{Cs}_{12.3}\text{Na}_{2.1}\text{Al}_{14.4}\text{Si}_{49.6}\text{O}_{128.0}$	3.5	1057	0.362

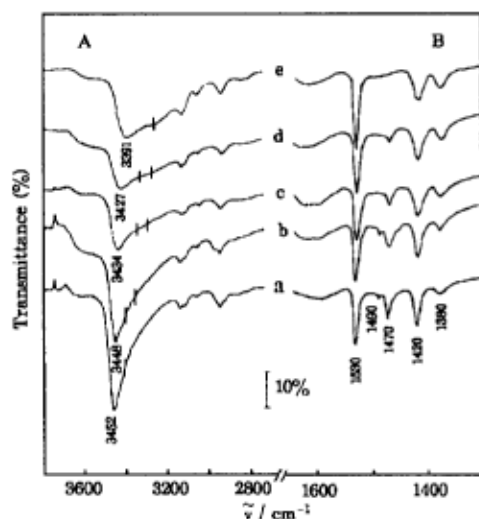


图 1 吸附吡咯并于 80 °C 抽脱后样品的 IR 谱

Fig.1 IR spectra of pyrrole adsorbed on the samples followed by evacuation at 80 °C
(a) $\text{OH-Na}\beta$, (b) $\text{A-Na}\beta\text{-I}$, (c) $\text{A-Na}\beta\text{-II}$, (d) $\text{A-Na}\beta\text{-III}$, (e) $\text{Cs}\beta$

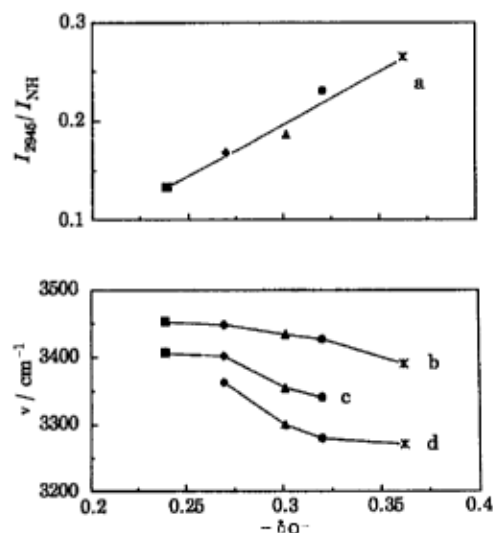


图 2 NH 频率和 I_{2945}/I_{NH} 比随氧负电荷的变化

Fig.2 Changes of NH frequencies and I_{2945}/I_{NH} ratio as functions of negative oxygen charge

(a) I_{2945}/I_{NH} ratio, (b) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$, (c) $\tilde{\nu}_1$, (d) $\tilde{\nu}_2$.
(■) $\text{OH-Na}\beta$, (◆) $\text{A-Na}\beta\text{-I}$, (▲) $\text{A-Na}\beta\text{-II}$,
(●) $\text{A-Na}\beta\text{-III}$, (※) $\text{Cs}\beta$

各样品吸附吡咯并于 80 °C 抽脱的 IR 谱示于图 1, 所有谱图均为与吸附吡咯前的背景谱相减所得的差谱. 这样, 吡咯吸附后 OH 振动区出现的倒峰 (3745, 3680 cm^{-1}) 表明表面羟基与吡咯

发生了作用(图 1A), 而 3200–3500 cm^{-1} 处出现的不对称宽带即为 NH 伸缩带. 此外, 在 ~ 3135 , ~ 3055 和 $\sim 2945 \text{ cm}^{-1}$ 处还出现吡咯的 C–H 伸缩带和组合频带. 在低频的环振动区(图 1B), Na 型的 β 沸石上都出现 ~ 1380 , ~ 1420 , ~ 1470 和 $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ 四个吡咯带, 在高 Si/Al 比的 OH-Na β 和 A-Na β -I 上还出现 1490 cm^{-1} 弱带, 此带被认为是吡咯在酸中心上吸附引起的^[5,7]. 但在低 Si/Al 比的 A-Na β -II, A-Na β -III 和 Cs β 上没有此带, 在 Cs β 上 1470 cm^{-1} 带也消失.

由图 1A 可见, 随 Si/Al 比下降, NH 带强度下降, 并向低频移动(NH 带的频率 $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 列于表 2). 考虑到 OH-Na β 和 A-Na β -I 上环振动区都有表征酸位存在的 1490 cm^{-1} 带(图 1B-a,b) 以及 OH 倒带, 我们认为这两样品的 NH 带中包含有吡咯与酸位作用的组分, 并导致 NH 带的强度增大. 由于酸位不直接与 N–H 键作用, 引起的 NH 频移较小^[6], 故这一组分位于 NH 带的高频一侧. 随 Si/Al 比降低, 1490 cm^{-1} 带和 OH 倒带消失, 表明随铝化程度增加, 样品的酸性减弱, 因此 A-Na β -II, A-Na β -III 和 Cs β 上的 NH 带主要是吡咯与碱位作用的结果. 它们的频率依次降低, 表明碱强度依次增强.

表 2 样品的吡咯-IR 结果
Table 2 Pyrrole-IR results of samples

Sample	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (cm^{-1})	FSD results (cm^{-1})		I_{2945}/I_{NH}
		$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	
OH-Na β	3452	3406 (weak)	—	0.133
A-Na β -I	3448	3402	3363	0.169
A-Na β -II	3434	3355	3300	0.188
A-Na β -III	3427	3341	3280	0.231
Cs β	3391	—	3272	0.266

当 Si/Al 比降低, 不仅主 NH 带频率($\tilde{\nu}_{\text{max}}$) 向低频方向移动, 而且这带低频一侧的强度增加, 隐约可见有肩带出现. 在 Cs β 上, 肩带已很明显. 表明样品上出现了强度更强的碱位. 为了确定肩带的位置, 我们用 FSD 方法处理所有样品的 NH 带, 得到的低频一侧的肩带位置列于表 2(记作 $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$), 并用“|”标记于图 1A. 由表 2 可见, OH-Na β 上只有一强度很弱的低频组分 $\tilde{\nu}_1$ (3406 cm^{-1}), 而在 NaAlO₂ 铝化的样品上则出现了两个低频组分 $\tilde{\nu}_1$ 和 $\tilde{\nu}_2$, 表明铝化后样品上存在着强度不同的多种碱位. 且随 Si/Al 比降低, 低频组分的相对强度增加, 频率向低波数移动, 即分峰得到的强碱位的数目和强度也随铝含量的增加而增加.

除 NH 频移外, Huang 等^[5] 还建议了另一表征碱强度的指标, 即表征强碱位存在的 2945 cm^{-1} 带的强度与主 NH 带的强度之比 (I_{2945}/I_{NH}), 该比值越大, 样品的碱性越强. 本文样品的 I_{2945}/I_{NH} 比值列于表 2. 可见随着 Si/Al 比的降低, I_{2945}/I_{NH} 比增加.

图 2 示出了总碱强度($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 表示)、强碱强度($\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ 表示) 以及 I_{2945}/I_{NH} 比随氧负电荷的变化. 可见 $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 、 $\tilde{\nu}_1$ 和 $\tilde{\nu}_2$ 随氧负电荷增加而下降. I_{2945}/I_{NH} 则随氧负电荷增加而线性上升. 对不同 Si/Al 比的沸石, 我们第一次证明其吸附吡咯的 NH 频率与氧负电荷之间存在着很好的相关关系, 与不同碱金属离子交换沸石的结果相似.

由此我们可以得到结论: β 沸石的铝化使得样品的骨架铝含量提高, 从而提高了样品的碱性(碱强度和碱数目), 抑制了它们的酸性. 因此, 铝化是一种提高沸石碱性的有效方法, 结合碱金属离子交换, 可望获得具有较强碱性的沸石分子筛.

参 考 文 献

- 1 杨 春, 须沁华. 物理化学学报, 1996, 12(12): 1057
- 2 Yang C, Xu Q. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1997, 93(8): 1675
- 3 Scokart P O, Rouxhet P G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I*, 1980, 76:1476
- 4 Barthomeuf D. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88:42
- 5 Huang M, Kaliaguine S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88:751
- 6 Akolekar D B, Huang M, Kaliaguine S. *Zeolites*, 1994, 14:519
- 7 Murphy D, Massiani P, Franck R, Barthomeuf D. *J. Phys. Chem.*, 1966, 100:6731
- 8 Jones R A, Bean G P. *The Chemistry of Pyrrole*, London: Academic Press, 1977

Basicities of Aluminated Zeolites β : An FTIR Study of Chemisorbed Pyrrole

Yang Chun Wang Jian Xu Qinhu

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The basicities of aluminated zeolites β have been investigated by FTIR spectra of chemisorbed pyrrole. The NH-stretching frequency of pyrrole adsorbed on the samples shifts towards lower wavenumber as the Si/Al ratio is decreased and correlates well with the negative charge on the framework oxygen calculated from the Sanderson electronegativity equalization principle, revealing zeolite β to possess a stronger overall basicity after alumination and, therefore, the aluminations to be an effective method to improve the basicity. It is also found that the heterogeneity of basic strength occurs and some stronger basic sites appear after aluminations.

Keywords: Pyrrole probe, FTIR, Basicity, Zeolite β , Aluminations