化学镀饰有机胺研制两亲性酸性沸石

孙瑞琴 淳 远* 马丙丽 李 平 董家騄 须沁华

(南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210093. * 联系人, E-mail: ychun@nju.edu.cn)

摘要 以十八胺(ODA)为改性剂, 乙醇为溶剂, 通过液相化学镀饰的途径, 制备出同时具备亲油和亲水性能的两亲性ODA/HY和ODA/Hβ沸石. 真空红外光谱及酸量测定的结果证实ODA分子与沸石表面的酸性位发生了化学吸附, 因而表现出较高的热稳定性和耐醇冲刷性. 这些两亲性沸石在环己烷/水和水/CCl_4两种体系中均处于水油两相之间, 显示出用于相界面催化或吸附过程的潜力. 由于该制备过程中不产生强酸性副产物, 因而可被用于合成两亲性低硅铝比的酸性沸石.

关键词 两亲性沸石 十八胺 化学镀饰 制备 表征

对于涉及互不相溶的水/油两相催化反应体系, 传统的策略是添加共溶剂或通过剧烈搅拌来促使反应的进行[1], 这样会增加一系列后处理工序并容易造成环境污染. Nur等人[2~4]近年来开发出绿色环保的相界面反应新途径以期取代现有的过程. 由于表面呈现亲水性, 普通的沸石催化剂并不适用于相界面催化过程. 要获得较佳的相界面催化结果, 关键的因素在于制备出同时具备亲水和亲油性能的两亲性沸石催化剂. 在现有的文献中, 两亲性沸石的研制通常以十八烷基三氯硅烷(OTS)[2~4]或三甲基氯硅烷(TMS)[5]为亲油性改性剂, 通过添加少量水聚集催化剂颗粒, 再进行外表面修饰制得. 由于这些硅烷剂在制备过程中会产生HCl副产物, 在这样一个强酸性条件下, 容易造成低硅铝比沸石如Y型沸石的结构坍塌, 因此有必要开发出一些新的途径来研制两亲性沸石. 本文中我们尝试采用长链有机碱作为亲油性改性剂, 通过与沸石表面酸性位的强相互作用来制备两亲性沸石.

1 实验

称取一定量的十八胺(ODA)在磁力搅拌下溶入适量的乙醇中, 再加入所需量的 HY(或 Hβ)沸石, 搅拌过夜, 经磁力搅拌下加热除去大部分溶剂, 再于 373 K下烘干即得ODA改性样品. X射线粉末衍射(XRD)实验在Rigaku D/max-rA型X射线衍射仪上进行, 采用Cu Kα 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 样品的酸量采用滴定的方法进行测定[6,7]. 真空红外光谱(IR)在Bruker Vector 22 型红外光谱仪上测定[8].

2 结果与讨论

以ODA为改性剂, 通过液相镀饰的途径, 我们制备出了一系列不同负载量的ODA/HY和ODA/Hβ沸石. 图 1 显示ODA/HY和ODA/Hβ 样品的XRD谱与各自母体沸石的图谱相比几乎没有差别, 说明ODA改性没有破坏HY和Hβ 沸石的晶体结构. 这一结果和我们通过三甲基氯硅烷改性制备出的两亲性TMS-HY沸石有所不同, 后者XRD图谱显示HY沸石的结构发生了坍塌[6].

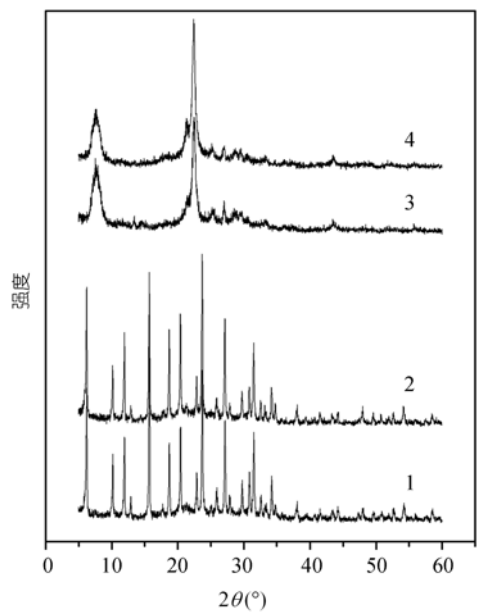


图1 样品的XRD谱图

1, HY; 2, 5%ODA/HY; 3, Hβ; 4, 15%ODA/Hβ

2006-11-18 收稿, 2007-02-13 接受

国家自然科学基金(批准号: 20203010)和南京大学开放测试基金(批准号: 0205001330)资助项目

通过观察样品在环己烷/水以及水/四氯化碳两个体系中所处的位置[2,9]，我们检测了不同ODA负载量样品的两亲性能. 母体HY和Hβ沸石由于表面羟基的存在表现为亲水性[2]，在环己烷/水体系中处于水相之中(图 2(a)). ODA改性后，亲水性沸石表面引入了一定量的亲油性长链烷基. 适量的ODA改性能够制备出两亲性的HY和Hβ沸石，但是两种沸石上所需ODA的用量有所不同, HY沸石上需要负载 5% ODA，而Hβ沸石上需要负载 15%ODA. 过多的ODA负载则形成亲油性为主的沸石. 两亲性沸石由于表面同时存在有亲水性和亲油性两种基团，在环己烷/水和水/四氯化碳两种体系中都处于水油两相之间(图 2(b)). 这些研制出的两亲性 5%ODA/HY和 15%ODA/ Hβ沸石经乙醇反复洗涤干燥后仍然具备两亲性能，说明ODA在沸石表面很稳定，表现出较高的耐醇冲刷性能.

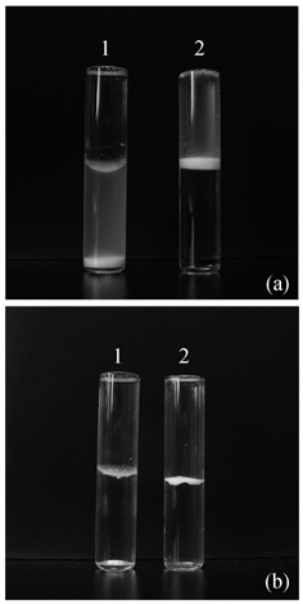


图 2 HY(a)和 5%ODA/HY(b)在水/油两相中的分布照片
1, 环己烷/水; 2, 水/四氯化碳

滴定结果显示，经ODA改性后，沸石的总酸量有所下降(见表 1)，说明两亲性改性过程中部分酸性位与负载物ODA发生了化学作用. 其中两亲性ODA/Hβ沸石由于ODA负载量较大，降低幅度较为显著；相比之下，两亲性ODA/HY沸石总酸量变化不太明显，仍保留有较多的酸性位.

从图 3(a)可以看出, HY沸石IR谱中存在 3 个波数为 3554, 3630 和 3740 cm^{-1}的羟基峰，分别归属于方钠石笼和超笼中的桥式羟基以及末端硅羟基[10]. ODA分子的IR谱中主要显示N-H弯曲振动峰(3332 cm^{-1}), C-H伸缩振动峰(2849 和 2917 cm^{-1})以及H-C-H和H-N-H弯曲振动峰(1300~1700 cm^{-1})[11]. 两亲性5%ODA/HY沸石的IR光谱中几乎不存在物理吸附的ODA特征峰，主要在 1462, 1520 和 1612 cm^{-1}附近出现与L酸和B酸位作用的有机胺特征峰[12]，并在 1632 cm^{-1}处出现水的吸收峰[13]，同时母体沸石的羟基峰强度也有所变化，证实ODA与沸石表面酸性位发生了化学反应. 此外在该样品中还出现了两个很强的烷基峰(2940 和 2855 cm^{-1})[10]，说明样品表面存在有较多的亲油性烷基. 经 473 K抽空处理后，在 1632 cm^{-1}处水的吸收峰消失了，但沸石表面ODA分子的特征峰强度并没有发生明显变化，说明这些化学吸附的ODA分子具有较高的热稳定性. 473 K抽空处理后样品在环己烷/水和水/四氯化碳两种体系中仍都处于水油两相之间，说明样品的两亲性能没有受到影响. 当抽空温度为 673 K时，ODA/HY的IR谱图与母体HY沸石非常接近，已检测不到ODA存在，沸石表面羟基完全恢复，同时该样品在环己烷/水体系中也处于水相之中. 显然，这些ODA分子可以通过高温处理脱离沸石表面，从而恢复HY沸石本身的表面亲水性能. ODA改性的两亲性Hβ样品的IR光谱也存在有完全相同的变化趋势(见图 3(b)). 由于负载量较大，15%ODA/Hβ沸石上这些峰的变化更为显著. 15%ODA/Hβ样品同样具有较高的热稳定性，473 K抽空处理不会导致Hβ沸石表面ODA分子的脱附，样品的两亲性能不会受到影响.

综上所述，通过长链有机碱与沸石表面酸性位的强相互作用可以制备出两亲性酸性沸石. 这些两亲性沸石在环己烷/水和水/四氯化碳两种体系中均处于水油两相之间. 由于该方法在制备过程中没有 HCl 等强酸性副产物生成，因此可适用于 HY 等低硅铝比

表 1 母体沸石与部分 ODA 改性沸石的总酸量表

样品	HY	2%ODA/HY	5%ODA/HY	Hβ	10%ODA/Hβ	15%ODA/Hβ
酸量/mmol · g^{-1}	3.60	3.17	2.98	2.27	1.65	1.37

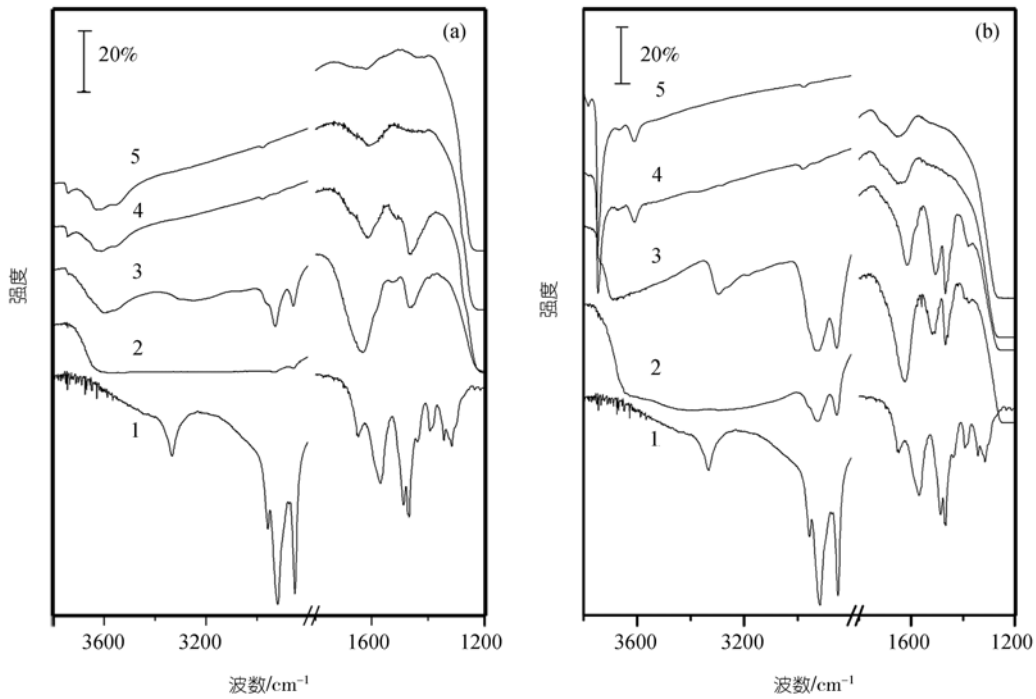


图 3 不同抽空温度下两亲性 5%ODA/HY (a)及 15%ODA/Hβ (b)沸石的 IR 光谱图

1, ODA; 2~4, 两亲性沸石分别经过室温、473 K 和 673 K 抽空处理 1 h; 5, 母体沸石经 673 K 抽空处理 1 h

沸石的两亲性改性. 这些 ODA 改性的两亲性沸石具有较高的热稳定性和耐醇冲刷性, 有可能发展成为一种良好的相界面催化或吸附材料.

参 考 文 献

1 D'Amore M B, Schwarz S. Trimethylsilylation of ordered and disordered titanosilicates: improvements in epoxidation with aqueous H_2O_2 from micro- to meso-pores and beyond. Chem Commun, 1999, 121—122

2 Nur H, Ikeda S, Ohtani B. Phase-boundary catalysis: a new approach in alkene epoxidation with hydrogen peroxide by zeolite loaded with alkylsilane-covered titanium oxide. Chem Commun, 2000, 2235—2236

3 Ikeda S, Nur H, Sawadaishi T, et al. Direct observation of bimodal amphiphilic surface structures of zeolite particles for a novel liquid-liquid phase boundary catalysis. Langmuir, 2001, 17 (26): 7976—7979[DOI]

4 Nur H, Ikeda S, Ohtani B. Phase-boundary catalysis of alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide using amphiphilic zeolite particles loaded with titanium oxide. J Catal, 2001, 204 (2): 402—408[DOI]

5 周炜, 孟凡磊, 须沁华, 等. 两亲性 TS-1 沸石的制备及其相界面催化反应性能的研究. 化学学报, 2004, 62 (15) : 1425—1429

6 马丙丽, 淳远, 须沁华, 等. 不同孔结构两亲性沸石的制备及其对相界面反应的催化性能. 催化学报, 2006, 27(8): 737—742

7 Boehm H P, Diehl E, Heck W, et al. Surface oxides of carbon. Angew Chem Int Ed, 1964, 3(10): 669—677

8 淳远, 朱建华, 王英, 等. KNO_3/KL沸石的超强碱性. 科学通报, 1998, 43(7) : 721—724

9 马丙丽, 淳远, 须沁华, 等. 新型两亲性 HZSM-5 沸石催化剂对环己烯水合相界面反应的催化研究. 高等学校化学学报, 2005, 26(4): 731—736

10 Sarria F R, Blasin-Aube V, Saussey J, et al. Trimethylamine as a probe molecule to differentiate acid sites in Y-FAU zeolite: FTIR study. J Phys Chem B, 2006, 110(26): 13130—13137[DOI]

11 Docquir F, Norberg V, Toufar H, et al. Infrared study on the adsorption behavior of methylamine in a series of large pore cationic zeolites: a further confirmation of three types of interaction between methylamine and zeolites. Langmuir, 2002, 18(15): 5963—5966[DOI]

12 Crepeau G, Montouillout V, Vimont A, et al. Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study. J Phys Chem B, 2006, 110(31): 15172—15185[DOI]

13 Li G H, Larsen S C, Grassian V H. An FT-IR study of NO_2 reduction in nanocrystalline NaY zeolite: effect of zeolite crystal size and adsorbed water. Catal Lett, 2005, 103(1): 23—32[DOI]