DOI: 10.1016/S1872-5813(24)60443-3

Fe 原位改性小晶粒 Silicalite-1 分子筛催化醛氨缩合性能研究

陶金泉^{1,2},贾亦静¹,白天瑜¹,黄文斌¹,崔 岩²,周亚松¹,魏 强^{1,*}

(1. 中国石油大学(北京),北京 102206; 2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院,北京 102206)

摘 要:吡啶及其衍生物统称为吡啶碱,其广泛应用于农药、医药等领域。Chichibabin 醛氨缩合反应是目前工业制取吡啶 碱最广泛的路线。目前,使用最广泛的 ZSM-5 分子筛受制于硅铝骨架结构的不稳定性,高活性反应周期较短(5h),针对 这一问题,本研究选用热稳定性、水热稳定性优异的 Silicalite-1 分子筛,使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为胶体分散剂,在水 热合成分子筛的过程中向骨架中引入 Fe,结合 XRD、SEM、TG、BET、NH₃-TPD、Py-FTIR 等表征方法探究了晶化条件对 Silicalite-1 分子筛结晶度、孔结构和酸性质的影响。实验结果表明,在晶种投入量 15%、PVP 添加量 3.75% 时产品相对结 晶度达到最高(103%),粒径约为 200 nm。改性后的 Silicalite-1 具有更丰富的酸位点,醛氨缩合反应的初始活性由 66% 增 加至 85%,在反应进行 15h后,原料转化率和吡啶碱收率分别保持在 66% 和 40% 以上。研究提出的原位改性 Silicalite-1 分子筛策略极大扩宽了纯硅沸石在酸催化领域的应用,具有显著的科研价值和工业化潜力。

关键词: Silicalite-1 分子筛; 原位改性; 水热法; 催化剂; 醛氨缩合反应

中图分类号: O643.36 文献标识码: A

Study on the catalytic performance of fe *in situ* modified small crystallite silicalite-1 zeolite in chichibabin condensation reaction

TAO Jinquan^{1,2}, JIA Yijing¹, BAI Tianyu¹, HUANG Wenbin¹, CUI Yan², ZHOU Yasong¹, WEI Qiang^{1,*}

(1. China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102206, China;

2. PetroChina Petrochemical Research Institue, Beijing 102206, China)

Abstract: Pyridine and its derivatives, collectively referred to as pyridine bases, find extensive applications in fields such as pesticides and pharmaceuticals, serving as crucial intermediates in the chemical industry. In recent years, with the development of the pesticide and pharmaceutical industries, the demand for pyridine bases has rapidly increased. The Chichibabin condensation reaction is the most widely used route for industrial production of pyridine bases. Currently, the most commonly used ZSM-5 zeolite catalyst is limited by the instability of its siliconaluminum framework structure, resulting in a short active reaction cycle (5 hours). In response to this issue, this study selected the thermally stable and hydrothermally stable Silicalite-1 zeolite. Polyvinylpyrrolidone (PVP) was employed as a colloidal dispersant using a hydrothermal synthesis method. In situ modification was utilized to introduce Fe into the MFI framework during zeolite synthesis. The influence of PVP dosage, template agent dosage, and other crystallization conditions on the crystallinity, pore structure, and acidity of Silicalite-1 zeolite products was investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG), and BET surface area analysis. The acidity of Fe-modified Silicalite-1 zeolites was characterized using NH₃temperature programmed desorption (NH₃-TPD), pyridine infrared (Py-FTIR) spectroscopy, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Experimental results indicated that the addition of seed crystals effectively reduced the particle size of the molecular sieve to approximately 200 nm. Femodified Silicalite-1 exhibited a disk-like morphology with good crystal dispersion. The highest relative crystallinity of the product reached 103% with a seed crystal input of 15% and PVP addition of 3.75%. Fe-modified Silicalite-1 possessed a greater abundance of both Lewis (L) and Brønsted (B) acid sites. The modified Silicalite-1 exhibits a higher abundance of B and L acid sites, resulting in an increase in the initial activity for the pyridine bases synthesis with Chichibabin condensation from 66% to 85%. Compared to ZSM-5, Fe-modified Silicalite-1 exhibited superior catalytic stability, maintaining the conversion rates and yields of pyridine bases above 66% and 40%, respectively, over a 15 hour reaction period. Finally, the strategy proposed in this study, which utilizes polyvinylpyrrolidone as a colloidal stabilizer to modify Silicalite-1 zeolite, significantly broadened the application prospects of weakly acidic pure silica zeolites in the field of acid catalysis. This approach has demonstrated significant scientific value and industrial potential.

Key words: Silicalite-1 zeolites; in-situ modification method; hydrothermal method; catalyst; Chichibabin condensation reaction

Received: 2024-02-27; Revised: 2024-03-20

^{*} Corresponding author. 魏强. E-mail: qwei@cup.edu.cn.

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813)

吡啶及其衍生物统称为吡啶碱,其广泛应用 于农药、医药等领域,是一种重要的化工中间体[1-3], 近年来,随着农药医药领域的发展,吡啶碱类需求 量迅速增加。奇奇巴宾醛氨缩合制吡啶碱工艺具 有原料廉价易得、合成路线丰富的特点,是目前工 业生产吡啶碱的主要催化工艺[4-6]。醛氨缩合反应 催化剂是该工艺的核心技术,其催化剂的开发经 历了金属氧化物、沸石催化剂和改性催化剂三个 阶段^[7]。具有 MFI 拓扑结构的 ZSM-5 分子筛具有 优异的酸性可调性和与吡啶环尺寸接近的孔道结 构,是催化醛氨缩合反应的最佳催化剂^[8-10]。对于 醛氨缩合反应这类典型的酸催化反应,催化剂的 酸性可调性(酸性、酸量)直接影响其催化活性和 催化稳定性。醛氨缩合反应常在高温水热环境下 进行,提高催化剂的抗积炭能力、改善催化剂热稳 定性和水热稳定性是目前该课题急需克服的重点 难点问题。Singh等^[11] 通过离子交换法制备了不 同酸性的 ZSM-5 分子筛并进行了醛氨缩合反应评 价,实验结果表明,B酸中心是醛氨缩合反应的必 要活性位。Yamamura 等¹¹²发现,小晶粒 ZSM-5分 子筛具有更高的催化稳定性。金放等²¹对比了 TS-1 分子筛和 ZSM-5 分子筛催化合成吡啶碱反 应性能,结果表明,催化剂的吡啶碱收率与分子筛 酸量呈正相关,缺少足够的酸性位点的 TS-1 分子 筛失活速率最快,小晶粒分子筛(粒径<1 um)较短 的孔道结构可使容易发生积炭的丙烯醛和 2-丁烯 醛中间产物快速逃逸,从而减少了产物分子在分 子筛孔道内的聚集现象,在合成吡啶碱反应中表 现出了更优异的催化稳定性。

Silicalite-1分子筛是一种纯硅结构的 MFI型 拓扑结构分子筛^[13-14],近乎完美的骨架结构使 Silicalite-1分子筛具有非常优异的热稳定性和水 热稳定性^[15-17],由于骨架中不含有 Al, Silicalite-1分 子筛的酸性极弱,并不适用于醛氨缩合反应。对 于 Silicalite-1分子筛的酸改性是目前分子筛领域 的热门问题。目前,金属改性 Silicalite-1已在甲醇 制丙烯、丙烷脱氢等领域取得了明显进展,优异的 催化活性和产品选择性使 Silicalite-1分子筛的工 业化应用具有明显的价格优势^[18-21]。对于醛氨缩 合反应,目前主要使用的改性 ZSM-5分子筛的催 化寿命较低,在连续高温水热环境下发生分子筛 骨架坍塌失活、改性金属脱附失活和积炭失活等 问题。因此,开发一种具有适宜酸性同时兼具优 异热稳定性和水热稳定性的分子筛催化剂对于醛 氨缩合反应具有重要意义。

本研究使用水热合成法, 硅酸四乙酯作为硅 源, 采用 TPAOH 作为模板剂并使用少量晶种, 在 Silicalite-1 分子筛合成过程中使用胶体稳定剂成功 将 Fe 引入 Silicalite-1 分子筛骨架中并得到了高分 散性的小晶粒 Fe 改性 Silicalite-1 分子筛(≈200 nm)。 小晶粒 Fe 改性 Silicalite-1 分子筛具有更为丰富的 酸性位点和更短的孔道扩散路径并展现出了优异 的催化稳定性。

1 实验部分

1.1 原料

碱性硅溶胶(SiO₂有效含量 30.0%(质量分数), Na₂O含量小于 0.10%), 硅酸四乙酯(含量 98.0%), 氢氧化钠(98.0%), 偏铝酸钠(Al₂O₃ 37.0%), 四丙基氢氧化铵(含量 25.0%, 水溶液), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(平均分子量 24000, Polyvinylpyrrolidone), 硝酸铁九水合物(99.7%), 去离子水(实验室自制), Silicalite-1分子筛(南开分子筛厂)。

1.2 合成 Silicalite-1 分子筛晶种

在去离子水中加入四丙基氢氧化铵溶液并剧 烈搅拌 0.5 h,加入硅酸四乙酯,继续搅拌 3h 后得 到晶化凝胶,混合物质的量比为 75SiO₂:25TPAOH: 3000H₂O。将混合物移至带有聚四氟乙烯内衬的 不锈钢反应釜中,在 140 ℃下静置晶化 72 h 后取 出,对产物进行离心分离,并用去离子水反复冲洗 三次,550 ℃ 焙烧 6 h 后加入适量去离子水摇晃均 匀得到 Silicalite-1 晶种悬浮液。

1.3 合成 Silicalite-1 分子筛

在去离子水中加入四丙基氢氧化铵溶液并 剧烈搅拌 5 min 后加入一定量的氢氧化钠,搅拌 15 min 后加入硅酸四乙酯,在搅拌 2 h 后加入一定 量的晶种悬浮液,继续搅拌 2 h 后得到晶化凝胶, 混合物质的量比为 1 SiO₂:(0-2) TPAOH:(0.03-0.07) Na₂O:30 H₂O。将混合物移至 250 mL 聚四氟 乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在旋转烘箱 170 ℃ 下动态晶化 40 h 后取出,对晶化产物进行离心分 离,并用去离子水反复冲洗三次,550 ℃ 焙烧 6 h 后得到 Silicalite-1 分子筛产品。未添加晶种的 Silicalite-1 样品记为 T-S-1,添加晶种的 Silicalite-1 样品记为 TS-S-1。





图 1 Silicalite-1 晶种的 XRD 谱图和 SEM 图像 Figure 1 XRD spectrum and SEM photographs of Silicalite-1 SEED

1.4 合成 Fe 改性 Silicalite-1 分子筛

在去离子水中加入四丙基氢氧化铵溶液并剧 烈搅拌 0.5 h,加入硅酸四乙酯,搅拌 2 h 后加入一 定量的晶种悬浮液,继续搅拌 1 h 后加入磁力搅 拌 20 min 的聚乙烯吡咯烷酮和九水合硝酸铁混合 液,继续搅拌 2 h 后得到晶化凝胶,混合物质的量 比为 1 SiO₂:(0.3-2.0) TPAOH:(0.03-0.07) Na₂O:(15-35) H₂O。将混合物移至 250 mL 聚四氟乙烯内衬 的不锈钢反应釜中,在旋转烘箱 170 ℃ 下动态晶化 40 h 后取出,对晶化产物进行离心分离,并用去离 子水反复冲洗三次,550 ℃ 焙烧 6 h 后得到 Fe-Silicalite-1 分子筛产品。记为 Fe-S-1。聚乙烯吡咯 烷酮添加量为 (投料中 mPVP)/(投料中 mTEOS)× 100%。

1.5 合成不同硅铝比 ZSM-5 分子筛

在去离子水中加入一定量的氢氧化钠,再加 入偏铝酸钠,持续搅拌20min后得到澄清溶液 A。剧烈搅拌,向溶液A中缓慢匀速滴加硅溶胶, 持续搅拌1h后得到均匀凝胶B。在剧烈搅拌的 条件下将 TPAOH 逐滴加入凝胶 B 中, 持续搅拌 2h得到晶化凝胶,混合物质的量比为 $1Al_2O_3$: (70-200) SiO₂:(7-22) TPAOH:(1.4-10) Na₂O:(1900-3000) H₂O。将晶化凝胶置于 250 mL 聚四氟乙烯 内衬的不锈钢反应釜中,在旋转烘箱170℃下动 态晶化 30 h 后取出,产品经过冷却、洗涤、烘干、 得到投料硅铝比 70、130、200 的 ZSM-5 分子筛原 粉。将 ZSM-5 分子筛原粉分散于 NH₄Cl 水溶液中 (质量比为1:10),在85 ℃水浴中搅拌2h,重复三 次,洗涤抽滤后放入120℃烘箱中干燥过夜,干燥 后的样品在马弗炉中经过 500 ℃ 焙烧 4 h 后得到 H型 ZSM-5分子筛样品,记为 70H-Z5、130H-Z5 和 200H-Z5。

1.6 样品的表征

X射线衍射(XRD)表征在 Bruker AXS D8型 X射线衍射仪上进行,测定晶相的扫描为 20=5°-40°。计算样品相对结晶度的对比样品为市 售 Silicalite-1 分子筛, 取 23°-26°特征峰面积之和 的比计算相对结晶度。N2吸附-脱附测试(BET) 在 ASAP 2420 上进行。样品在 220 ℃ 真空下脱气 后,在-196℃处进行氮气吸附-解吸测量。采用布 劳纳尔-埃米特-泰勒法(BET)、德布尔 t 图法和巴 雷特-霍伊纳-哈伦达法(BJH)分别计算了其比表 面积、微孔体积和中孔体积。热重分析(TG)在 HCT-04 热重分析仪上进行,称取 10-20 mg 样品,在 空气氛围中以5℃/min的加热速率升温至750℃。 扫描电子显微镜图像(SEM)在 ZEISS Gemini SEM 300 热场发射扫描电子显微镜上获得,将样品研成 粉末后黏于样品盘上的导电胶带上并进行喷铂金 处理后测定。透射电子显微镜(TEM)在F20 FEI透射电子显微镜上进行。氨-程序升温解析 (NH₃-TPD)在Autochem1 II 2920分析仪上进行。 将样品装入石英管中,在Ar流中加热至600℃, 并保存 0.5 h。当样品温度降至 70 ℃ 时,引入氨流 并保持一段时间。用 Ar 流清洗样品 1 h, 在 Ar 流 中进行氨解吸,记录 70-700 ℃的 TPD 信号。吡 啶红外(Py-FTIR)光谱是在 Thermo Fisher Nicolet iS50光谱仪上进行。将样品压入小晶片中,然后 在 400 ℃ 的红外腔室中脱气 4 h。当温度达到室 温时,引入吡啶蒸汽吸附 20 min,分别在 150、 200 和 300 ℃ 真空, 在 150、200和 300 ℃ 真空测定 样品。电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)在 Agilent 720ES(OES)上进行,测试溶液元素的稀释 倍数为10倍。X射线光电子能谱(XPS)在 ESCALAB 250Xi 光谱仪进行, 以 C 1s 在 284.6 eV

时的结合能作为参考。

1.7 醛氨缩合反应性能评价

分子筛催化剂上醛氨缩合制吡啶碱反应评价 在固定床反应器上进行,催化剂用量为2.0g 0.18-0.28 mm 颗粒。原料采用甲醛、乙醛、乙醇和 氨水,物料物质的量比为 $CH_2O:C_2H_4O:C_2H_3OH:$ NH3·H2O=2:4:0.3:9,首先将甲醛、乙醛、乙醇和氨 水按一定比例混合后经250℃气化后进入催化剂 床层进行反应,反应条件为:反应在Ar气氛中进 行,反应压力常压、反应温度为450℃,反应物料 体积空速为1400 m³/(m³·h⁻¹)。反应产物经过冷井 冷凝后,采用安捷伦 8890 型色谱分析仪进行分 析。醛氨缩合反应的催化性能采用总碳转化率、 吡啶碱收率和吡啶碱选择性三个指标评价。本研 究中原料的乙醇完全转化,总碳转化率(%)=(产物 中甲醛的碳原子数+产物中乙醛的碳原子 数)×100%/反应物中醛和醇的总碳原子数:吡啶碱 收率(%)=产物中吡啶碱碳原子数×100%/反应中醛 和醇的总碳原子数;吡啶碱选择性(%)=吡啶碱收 率/总碳转化率。

- 2 结果与讨论
- 2.1 小晶粒 Fe 改性 Silicalite-1 分子筛的合成 在合成过程中引入晶种是晶化过程中的常用

手段, 晶种可以被视作具有 MFI 结构的高质量硅 源。图 2 和图 3 为不同晶种引入量下的产品 XRD 谱图和 SEM 图像。由图 2 可知, 在晶种添加 量为 0%-15%(晶种中 mSiO₂/投料中 mSiO₂)时, Fe-S-1 产品 XRD 谱均为纯相的 Silicalite-1 分子筛特 征峰, 随着晶种添加量的提高, 分子筛特征峰强度 有所下降, 结合 SEM 图像可知(图 3), 添加晶种 后,产品 Fe-S-1 分子筛的粒径尺寸明显减小, 由约 1 µm 降低至约 200 nm。这一现象与 XRD 结果一致。 在晶种添加量为 15% 时, 可以得到分散度和均一 性良好的小晶粒 Fe-S-1 分子筛。



图 2 不同晶种加入量合成 Fe-S-1 分子筛 XRD 谱图 Figure 2 XRD spectrum of Fe-S-1 zeolites synthesized under different seed addition amounts conditions



图 3 不同晶种加入量合成 Fe-S-1 分子筛 SEM 图像 Figure 3 SEM photographs of Silicalite-1 zeolites synthesized under different seed addition amounts conditions(n(SiO₂)_{SEED}/n(SiO₂)_{total}=x%, x=0 (a), x=5 (b), x=10 (c), x=15 (d))

不同 TPAOH 用量(物质的量比)下合成的 Fe-S-1 样品的 XRD 谱图如图 4 所示, XRD 结果显示, 当模硅比为 0.6 时产品 XRD 中开始出现 Silicalite-1 分子筛特征峰,当模硅比提高至 1.1 时产品

XRD 为纯相的 Silicalite-1 分子筛特征峰且特征峰 强度明显增加,相对结晶度为 73%,当模硅比提高 至 1.6 时,产品 Fe-S-1 样品相对结晶度达到最高, 为 103%。



图 4 不同 TPAOH 加入量合成 Fe-S-1 分子筛 XRD 谱图 Figure 4 XRD spectrum of Fe-S-1 zeolites synthesized under different TPAOH addition amounts conditions

2.2 胶体稳定剂用量对 Fe 改性 Silicalite-1 分子筛 的影响

图 5 显示了使用 PVP 作为胶体稳定剂合成 Fe-S-1分子筛的过程。当模硅比为1.6、水硅比为 27时,在不同胶体稳定剂(PVP)添加量下经过 170 ℃ 动态晶化 30 h 合成的 Silicalite-1 分子筛产 品 XRD 谱图和 SEM 图像如图 6、图 7所示。 XRD结果显示,在未添加 PVP 时产品 XRD 中未 出现 Silicalite-1 分子筛特征衍射峰,说明晶化反应 未发生。在合成过程中向混合充分的晶化原浆中 添加硝酸铁后会出现明显的沉淀现象形成小颗 粒,在延长搅拌时间后颗粒无法溶解,分析原因为 在未添加胶体稳定剂时硝酸铁与晶化原浆中的 NaOH 发生反应形成了 Fe(OH), 沉淀, 导致晶化原 浆原有的碱性体系平衡被打破,进而导致晶化反 应失败。当添加 1.25% PVP 后加入硝酸铁, 沉淀 现象明显改善,当 PVP 添加量提高至 2.5% 时,沉 淀现象消失,结合 XRD 结果可知,产品 XRD 为纯 相的 Silicliate-1 分子筛特征衍射峰, 未观察到与 Fe₂O₃相关的特征峰,说明铁物种高度分散在 Silicalite-1 分子筛中。当 PVP 添加量为 3.75% 时 产品结晶度达到最高,为103%,SEM图像可以看 出,当未添加 PVP 时,产品为无定形物质,当 PVP 添加量提高至3.75%时,产品结晶度良好,为高度 分散的圆饼状结构,相比 Silicalite-1 分子筛, Fe-S-1 分子筛的形貌发生了较为明显的变化,但晶体粒 径仍保持在 200 nm 左右。EDS 结果显示 Fe 均匀 的分布在分子筛表面和内部,未出现明显的团聚 现象(图8),这与 XRD 谱图中未出现金属氧化物 特征峰的结果一致。



图 5 Fe-S-1 分子筛的合成过程示意图 Figure 5 Schematic diagram of the synthesis process of Fe-S-1 zeolite



图 6 不同 PVP 添加量合成 Fe-S-1 分子筛 XRD 谱图 Figure 6 XRD spectrum of Fe-S-1 zeolites synthesized under different PVP addition amounts conditions

图 9(a) 和图 9(b) 分别为 TS-S-1 和 Fe-S-1 分子 筛的 TG/DTG 热重分析, 由图 9(a) 可知, TS-S-1 分 子筛主要有两段明显的质量损失,分别为50-300 ℃的脱水过程和 370-450 ℃的 TPAOH 脱出过 程。不同的是, Fe-S-1 分子筛的 TG 曲线出现了三 段较为明显的质量损失(图 9(b)),在 50-300 ℃ 主 要发生了脱水过程,在 300-430 ℃ 发生了 TPAOH 的脱出,而在430-600 ℃出现的质量损失被归因 于胶体稳定剂的脱出,这说明作为胶体稳定剂的 聚乙烯吡咯烷酮与 MFI 骨架的结合力较强。结 合 BET 结果可知(表 1), 在 550 ℃ 焙烧温度下焙 烧6h的样品比表面积相近,其中,Fe-S-1样品的 比表面积为 348 m²/g, 未添加 PVP 的 TS-S-1 样品 和 T-S-1 样品的比表面积分别为 357 m²/g 和 311 m²/g, 而添加 3.75% PVP 的 TS-S-1 和 T-S-1 样品比表面 积分别为 341 m²/g 和 302 m²/g, 说明在合成过程中 添加 PVP 的 Silicalite-1 分子筛并未出现明显的 孔结构损失,这与 TG 结果是一致的。实验结果表 明,胶体稳定剂的加入没有明显影响 TPAOH 的 导向作用, 而胶体稳定剂的高温脱除现象则可 能与胶体稳定剂和 Fe 之间形成的晶化稳定结构 有关。



(a): 0% PVP; (b): 2.5% PVP; (c): 3.75% PVP; (d): EDS for 3.75% PVP sample (c+).

图 7 不同 PVP 添加量合成 Fe-S-1 分子筛 SEM 图像

Figure 7 SEM photographs of Fe-S-1 zeolites synthesized under different PVP addition amounts conditions



图 8 PVP 添加量 3.75% 时合成 Fe-S-1 分子筛的 TEM 图像 Figure 8 TEM photographs of Fe-S-1 zeolites synthesized with 3.75% PVP





Table 1 Pore structure properties of Silicalite-1 zeolites								
Sample	PVP/%	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_{\text{Micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_{\text{Meso}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		
Fe-S-1	3.75	348	215	0.18	0.10	0.08		
TS-S-1	3.75	341	211	0.18	0.11	0.07		
TS-S-1		357	231	0.18	0.11	0.07		
T-S-1	3.75	302	235	0.19	0.11	0.08		
T-S-1		311	247	0.18	0.11	0.07		

表 1 Silicalite-1 分子筛的孔结构

2.3 Fe 改性 Silicalite-1 分子筛的酸性质

采用 Py-FTIR 和 NH₄-TPD 表征对 PVP 添加量 为 3.75% 的 Fe-S-1 样品酸性质进行了探究。Pv-FTIR 结果如图 10(a) 所示, 图中 1540 cm⁻¹ 处的峰 值归因于 Bronsted 酸位点, 1490 cm⁻¹ 处的峰值归 因于 Lewis 和 Bronsted 酸位点。1450 cm⁻¹ 处的特 征峰归属于 Lewis 酸位点。由图 10(a) 可知, Fe-S-1和 TS-S-1 样品在 1450 cm⁻¹ 处均出现一个特征 峰,而 Fe-S-1 样品在 1450 cm⁻¹ 处表现出更明显的 吸收峰,这表明, Fe-S-1样品存在更强的 Lewis 酸 中心。此外, Fe-S-1样品在 1540 cm⁻¹ 处表现出较 强的吸收峰,表明其存在较强的 Bronsted 酸中心, 能够化学吸附吡啶。上述结果说明, Silicalite-1分 子筛框架中新增加的铁位点同时产生了 Lewis 和 Bronsted 酸位点。NH₃-TPD 结果(图 10(b))显示, 使用 TPAOH 合成的 TS-S-1 样品的氨解吸曲线接 近直线,表明 TS-S-1 的酸强度很弱。随着铁的引 入, Silicalite-1的总酸量显著增加。其中, 300 ℃

以下的峰归因于弱酸位点的氨解吸,而300℃以 上的峰则为强酸位点的氨解吸。两种分子筛的总 酸度分别为 47 和 277 µmol/g。 XPS 结果表明 (图 10(c)), Fe-S-1 分子筛在 711.2 和 724.7 eV 处有 两个宽峰,分别归属于 Fe 2p30 和 Fe 2p10,相比纯氧 化铁(710.8 和 724.2 eV)其结合能向更高处发生偏 移, 这归因于 Fe 向分子筛骨架中的 Si 原子发生电 子转移,说明 Fe-S-1 分子筛中的 Fe 成功进入了分 子筛骨架中,而不是以单独的氧化铁形式存在。 FT-IR 结果(图 10(d))显示, 在引入 Fe 元素后, Fe-S-1 样品中 1108 cm⁻¹ 处的 T-O-T 键在~1100 cm⁻¹ 处向较低的频率变化。这种变化是由于 Fe-O 键和 Si-O 键之间的距离不同(1.8 和1.6 Å)导致 的, 这表明 Fe 原子成功地引入了 MFI分子筛框 架^[22-23]。表 2 为 Fe-S-1 样品的元素组成分析,从</sup>表2可以看出, Fe-S-1样品中Fe元素的体相含量 和表面含量接近,说明 Fe 均匀分布在 Silicalite-1分子筛的表面和内部。



Figure 10 (a) Py-FTIR spectrum, (b) NH₃-TPD spectrum, (c) XPS spectrum and (d) FT-IR spectrum of Fe-S-1 zeolite

Table 2 Elemental composition analysis and acidity of Fe-S-1 zeolite sample											
Sample	PVP addition amount/%	Fe/%		Si/%		Fe/Si		Acidity ^c /(μ mol \cdot g ⁻¹)			
		balk ^a	surface ^b	balk ^a	surface ^b	balk ^a	surface ^b	200 °C		<u>300</u> ℃	
								BAS ^d	LAS ^e	BAS^d	LAS ^e
Fe-S-1	3.75	2.39	2.21	23.24	22.12	0.10	0.10	7.2	19.9	5.8	7.9
Fe-S-1	2.5	1.91	1.59	20.31	19.41	0.09	0.08	6.3	16.3	4.9	8.1
TS-S-1	0	—	—	24.12	22.60		—	1.3	6.7	0.8	3.0

表 2 Fe-S-1 分子筛样品元素分析与酸性 Table 2 Elemental composition analysis and acidity of Fe-S-1 zeolite sam

^a: ICP test result; ^b: XPS test result; ^c: Py-FTIR test result; ^d: Brønsted acid site; ^e: Lewis acid site.

2.4 Fe 改性 Silicalite-1分子筛醛氨缩合反应性能评价 在装填催化剂质量相同的情况下首先使用晶

粒不同的 T-S-1 和 TS-S-1 样品进行了醛氨缩合反应性能评价(图 11)。



图 11 TS-S-1 和 T-S-1 催化剂的总碳转化率(a), 吡啶碱收率(b)和吡啶碱选择性(c)Fe-S-1、TS-S-1 与 HZSM-5 催化剂的 总碳转化率(d), 吡啶碱收率(e)和吡啶碱选择性(f)

Figure 11 Total carbon conversion rate (a), pyridine bases yield (b), and pyridine bases selectivity (c) of TS-S-1 and T-S-1 catalysts, Total carbon conversion rate (d), pyridine bases yield (e), and pyridine bases selectivity (f) of Fe-S-1, TS-S-1, and HZSM-5 catalysts

实验结果表明,小晶粒的 TS-S-1样品合成吡 啶碱的初始活性略高于 T-S-1样品(图 11(a)),两 种样品的吡啶碱选择性和收率较低,分析原因为 TS-S-1样品相比于 T-S-1样品具有更多的活性中 心,但由于 Silicalite-1分子筛的酸性极弱,而 B 酸 中心是醛氨缩合反应不可缺少的活性位,因此,吡 啶碱的选择性和收率较低(图 11(b)和图 11(c))。 经过 Fe 改性的 Fe-S-1样品(Fe 含量 2.39%,下同) 获得了丰富的酸性位点,相较 TS-S-1样品,Fe-S-1 样品具有更高的初始活性(图 11(d)),在反应前 3 h 内的转化率在 85% 以上,但低于 200 HZ-5 样品 (95% 以上),分子筛催化剂的初始活性与其酸量 呈正相关,随着反应时间的延长,200 HZ-5、130 HZ-5 和 70 HZ-5 样品的总碳转化率在反应 10 h 后 分别下降至44%、41%和37%,随后失活。相比之下,Fe-S-1样品在反应15h后的总碳转化率保持在60%以上。分析催化剂的失活原因为酸性位点的覆盖和骨架孔道结构的坍塌、积炭现象,表3为反应10h时分子筛催化剂孔结构和酸量对比,从表3中可以看出,在反应进行10h后,具有硅铝骨架结构的70HZ-5样品比表面积损失为57.4%,酸量损失72.4%,相对结晶度下降了77%,而纯硅结构的Fe-S-1分子筛比表面积损失仅为26.8%,酸量损失44.8%。分子筛催化剂的相对结晶度变化如图12和表3所示,可以看出,在连续的高温水热环境中,HZSM-5样品的骨架结构发生了部分坍塌和积炭堵塞孔道的现象,脱铝导致的酸性位点损失是其在后半段反应中快速失活的主要原因,而

Fe-S-1样品比表面积损失较低,相对结晶度下降 33%,这是因为纯硅结构具有更好的骨架稳定性, 而较低的酸强度同样不利于大分子反应中间体的 聚集进而延缓了积炭的产生和酸位点的失活。醛 氨缩合反应过程中的丙烯醛和 2-丁烯醛中间体的 进一步聚合是导致积炭的重要原因,由于 HZSM-5分子筛的酸性较强,虽然其初始总碳转化率较 高,但较强的酸性导致了反应中间体进一步缩合 形成了大分子不饱和长链产物,随着反应的进行, 在孔道内的长链产物积压,扩散受阻,进而形成积 炭。Fe-S-1 样品的反应活性和吡啶碱选择性明显 高于 T-S-1 样品和 TS-S-1 样品,这是由于 Fe-S-1 样品具有更短的孔道结构和更丰富的表面孔口, 可以有效提高分子扩散速率并抑制反应中间体的 聚集。更重要的是, Fe-S-1 样品具有更丰富的酸 位点,在催化反应过程中可以提供更多的活性位 点。在反应进行到 15 h时, Fe-S-1 样品的吡啶碱 选择性和产物收率分别保持在 50% 和 40% 以上 (图 11(e) 和图 11(f))。

表 3 反应前后催化剂的孔结构和酸性质对比

Table 3 Comparison of the pore structure and acidity properties of the catalyst before and after the reaction									
Sample -	Before react	tion	After reacti	A 11 /01	C 1 /01	D G v 1 ^a			
	Total acid/(μ mol·g ⁻¹)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Total acid/(μ mol·g ⁻¹)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Acid loss/%	S _{BET} IOSS/%	R.C.% loss		
200HZ-5	594	351	210	195	64.5	44.4	67		
130HZ-5	1791	345	415	206	77.6	40.2	71		
70HZ-5	2166	383	598	163	72.4	57.4	77		
TS-S-1	47	357	16	233	65.9	34.7	29		
Fe-S-1	227	348	127	261	44.8	26.8	33		

Note: (a) the difference in relative crystallinity (R.C.%) between fresh catalyst and waste catalyst before and after the reaction



图 12 新鲜催化剂(a)与反应后催化剂(b)的 XRD 谱图 Figure 12 XRD spectrum of the fresh catalyst (a) and the catalyst after reaction (b)

3 结论与展望

在晶种投入量为15%、模硅比为1.6、聚乙烯

吡咯烷酮添加量为 3.75% 时可以合成出高结晶度的 Fe-S-1 分子筛, 晶种的加入可以显著缩小晶体 粒径至约 200 nm, 晶体形貌呈圆饼状, 晶体分散程 度较高。

添加聚乙烯吡咯烷酮作为胶体稳定剂可以有 效避免合成分子筛过程中硝酸铁在碱性晶化条件 下发生沉淀的现象, MFI 骨架中的 Fe 物种前驱体 需要更高的温度脱除。Fe-S-1 分子筛 B 酸和 L 酸 显著增加, 总酸量是 Silicalite-1 分子筛的 4.9 倍。

未改性的 TS-S-1样品(约 200 nm)相比 T-S-1样品(约 2 μm)具有更多的外表面活性中心, TS-S-1样品在醛氨缩合反应过程中的初始活性高于 T-S-1样品,但吡啶碱选择性和收率无明显提高。 由于酸性中心的缺乏, 未改性的 TS-S-1和 T-S-1样品迅速失活。

醛氨缩合反应过程中的催化剂初始活性和选择性与分子筛的酸量呈正相关,Fe-S-1分子筛的 初始转化率和选择性分别由 68% 和 49% 提升至 80% 和 68%,在反应进行 15h后,原料转化率和吡 啶碱收率仍保持在 66% 和 40% 以上。

在醛氨缩合反应 10 h 时, HZSM-5 催化剂的转 化率下降超过 50%, 酸位点损失 64%-72%, 比表面 积损失 40%-57%, 而 Fe-S-1 催化剂的转化率下降 12%, 酸位点损失 44%, 比表面积损失 26%, HZSM- 5 的快速失活被归因于反应中间体丙烯醛等在酸 性位点发生聚合反应导致酸性位被覆盖,而连续 的高温水热反应使其骨架发生大面积坍塌,孔结 构的大量损失是其快速失活的重要原因之一。

小晶粒 Fe-S-1 催化剂具有更短的孔道和更丰富的孔口, 在加速分子的扩散的同时促进了反应物分子、反应中间体和吡啶碱产物的快速传输, 减

少了分子聚集现象, 延缓了积炭的发生。适宜的酸性中心为醛氨缩合反应提供了必要的活性位点, 虽然 Fe-S-1 催化剂的初始活性低于 ZSM-5 催化剂, 但得益于 Silicalite-1 分子筛优异的骨架稳定性, Fe-S-1 催化剂在 15 h 的醛氨缩合反应中表现出了优异的催化稳定性, 反应 15 h 时 Fe-S-1 催化剂的转化率为 66%, 吡啶碱收率为 40%。

参考文献

- JIN F, CUI Y, LI Y. Effect of alkaline and atom-planting treatment on the catalytic performance of ZSM-5 catalyst in pyridine and picolines synthesis[J/OL]. Appl Catal A: gen, 2008, 350(1): 71-78.
- [2] JIN F, TIAN Y, LI Y. Effect of alkaline treatment on the catalytic performance of ZSM-5 catalyst in pyridine and picolines synthesis[J/OL]. Ind Eng Chem res, 2009, 48(4): 1873-1879.
- [3] LUO C W, FENG X Y, LIU W, et al. Deactivation and regeneration on the ZSM-5-based catalyst for the synthesis of pyridine and 3-picoline[J/OL]. Micropor Mesopor Mat, 2016, 235: 261-269.
- [4] PALA-ROSAS I, CONTRERAS J L, SALMONES J, et al. Effects of the acidic and textural properties of Y-Type zeolites on the synthesis of pyridine and 3-picoline from acrolein and ammonia[J/OL]. Catalysts, 2023, 13(4): 652.
- [5] BOOSA V, VARIMALLA S, DUMPALAPALLY M, et al. Influence of brønsted acid sites on chemoselective synthesis of pyrrolidones over IZSM-5 supported copper catalyst[J/OL]. Appl Catal B: environ, 2021, 292: 120177.
- [6] CALVIN J R, DAVIS R D, MCATEER C H. Mechanistic investigation of the catalyzed vapor-phase formation of pyridine and quinoline bases using 13CH₂O, 13CH₃OH, and deuterium-labeled aldehydes[J/OL]. Appl Catal A-gen, 2005, 285(1): 1-23.
- [7] LUO C W, CHAO Z S, LEI B, et al. The mild liquid-phase synthesis of 3-picoline from acrolein diethyl acetal and ammonia over heterogeneous catalysts[J/OL]. Ees, 2017, 94(1): 012031.
- [8] KULKARNI S J, RAO R R, SUBRAHMANYAM M, et al. Synthesis of pyridine and picolines from ethanol over modified ZSM-5 catalysts[J/OL]. Appl Catal A-gen, 1994, 113(1): 1-7.
- ZHANG X, LI Y, HUO Y, et al. Synthesis of pyridine bases from ethanol, methanol and ammonia over micro-mesoporous Zn–OH/HZSM-5 catalyst[J/OL]. Micropor Mesopor Mat, 2020, 306: 110442.
- [10] JIANG F, HUANG J J, XIAO W Y, et al. Synthesis of picolines over metal modified HZSM-5 catalyst[J/OL]. Asian J Chem, 2015, 27(7): 2415-2419.
- [11] SINGH, BALDEV, Role of acidity of pillared inter-layered clay (PILC) for the synthesis of pyridine bases[J/OL]. J Chem technol Biot, 1998, 71(3): 246-252.
- [12] YAMAMURA M, CHAKI K, WAKATSUKI T, et al. Synthesis of ZSM5 zeolite with small crystal size and its catalytic performance for ethylene oligomerization[J/OL]. Zeolites, 1994, 14(8): 643-649.
- [13] XIAO J, LI H, ZHU G bin. Hierarchically porous MFI zeolite synthesized by zeolite seeding and alkaline steaming-mediated crystallization[J/OL]. Adv Powder Technol, 2016, 27(4): 1396-1403.
- [14] YANG X, DIB E, LANG Q, et al. Silicalite-1 formation in acidic medium: synthesis conditions and physicochemical properties[J/OL]. Micropor Mesopor Mat, 2022, 329: 111537.
- [15] NAWAB M, BAROT S, BANDYOPADHYAY R. Nano-sized Silicalite-1: novel route of synthesis, metal impregnation and its application in selective oxidation of toluene[J/OL]. J Chem Sci, 2018, 131(1): 2.
- [16] SUÁREZ S, POSTOLACHE R, GARCÍA-GARCÍA F J, et al. Silicalite-1 synthesized with geothermal and ludox colloidal silica and corresponding TiO₂/Silicalite-1 hybrid photocatalysts for VOC oxidation[J/OL]. Micropor Mesopor Mat, 2020, 302: 110202.
- [17] CRECI S, WANG X, CARLSSON P A, et al. Tuned acidity for catalytic reactions: synthesis and characterization of Fe-and Al-MFI zeotypes[J/OL]. Top Catal, 2019, 62(7): 689-698.
- [18] LIU H, WANG H, XING A H, et al. Effect of Al distribution in MFI framework channels on the catalytic performance of ethane and ethylene aromatization[J/OL]. J Phys Chem C, 2019, 123(25): 15637-15647.
- [19] THONGKAM M, WORAMONGKOLCHAI S, SAOWSUPA S, et al. A facile method to synthesize boriented Silicalite-1 thin film[J/OL]. Membranes, 2022, 12(5): 520.
- [20] KUZ'MICHEVA G, CHERNYSHEV V, KRAVCHENKO G, et al. Impact of composition and structural parameters on the catalytic activity of MFI type titanosilicalites[J/OL]. Dalton T, 2022, 51(9): 3439-3451.
- [21] GAO M, GONG Z, WENG X, et al. Methane combustion over palladium catalyst within the confined space of MFI zeolite[J/OL]. Chinese J Catal, 2021, 42(10): 1689-1699.
- [22] PERATHONER S, PINO F, CENTI G, et al. Benzene selective oxidation with N₂O on Fe/MFI catalysts: Role of zeolite and iron sites on the deactivation mechanism[J/OL]. Top Catal, 2003, 23(1): 125-136.
- [23] NAUMANN D'ALNONCOURT R, FRIEDRICH M, KUNKES E, et al. Strong metal-support interactions between palladium and iron oxide and their effect on CO oxidation[J/OL]. J Catal, 2014, 317: 220-228.