

# 焙烧温度对 Co-ZSM-5 分子筛催化剂上醛氨缩合的影响

蒋 劼 毛东森<sup>#</sup> 杨为民<sup>#</sup> 卢冠忠<sup>\*</sup>

(华东理工大学化学与制药学院 上海 200237 <sup>#</sup>上海石油化工研究院 上海 201208)

**摘 要** Co-ZSM-5 分子筛催化剂是一种具有较强催化活性的醛氨缩合催化剂,其主要特点是反应条件温和、择形选择性高、副产物较少等。醛氨缩合反应是制备烷基吡啶最具代表性的反应路线之一。本文用 SEM、XRD、IR、TG/TGA、NMR 和 BET 等技术考察了焙烧温度对 Co-ZSM-5 分子筛的物理化学特性的影响,并将不同焙烧温度下制备的 Co-ZSM-5 分子筛用于醛氨缩合成烷基吡啶的反应。研究表明,在 530°C 焙烧制得的催化剂具有较好的表面形貌特征;Co-ZSM-5 分子筛有三段失重过程:~1225、~1102、~953、~803、~553 cm<sup>-1</sup> 谱带对分子筛的骨架结构变化十分敏感;当焙烧温度高于 600°C 后,分子筛骨架脱铝明显;焙烧温度高于 750°C 后,分子筛骨架结构随焙烧温度的升高而遭到破坏。采用焙烧温度在 450~600°C 范围制得的 Co-ZSM-5 分子筛催化剂合成烷基吡啶可达较高的产率。

**关键词** 焙烧温度 Co-ZSM-5 醛氨缩合 烷基吡啶

## Effects of Calcination Temperature on Co-ZSM-5 Zeolite Catalyst for Aldehyde-Ammonia Condensation

Jiang jie, Mao Dongsan<sup>#</sup>, Yang Weimin<sup>#</sup>, Lu Guanzhong<sup>\*</sup>

(School of Chemistry and Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(<sup>#</sup> Shanghai Research Institute of Petro chemical Technology, Shanghai 201028)

**Abstract** Co-ZSM-5 zeolite has high catalytic activity in aldehyde-ammonia condensation reaction. Co-ZSM-5 zeolite catalyst has the main characteristics moderate reaction condition, high shape selectivity and little byproduct. Aldehyde-ammonia condensation reaction is one of the typical routes to manufacture alkylpyridine. By means of SEM, FT-IR, XRD, NMR, TG/TGA, BET techniques, the effects of calcinations on the structure of Co-ZSM-5 zeolite catalyst were studied. The Co-ZSM-5 zeolite calcinated at different temperature had been used to manufacture alkylpyridine from aldehydes and ammonia. Experimental results showed that catalyst calcinated at 530°C had a considerably surface image. The Co-ZSM-5 zeolite catalyst had three phases of weight loss. The framework of zeolite was very sensitive to the FT-IR spectra at ~1225、~1102、~953、~803、~553cm<sup>-1</sup>. The framework of zeolite calcinated at temperature higher than 600°C would suffer dealumination. The framework of zeolite calcinated at temperature higher than 750°C would suffer severe destruction. Using Co-ZSM-5 zeolite calcinated at 450~600°C, alkylpyridine could be obtained in higher yield.

**Key words** Calcination temperature, Co-ZSM-5, Aldehyde-ammonia condensation, Alkylpyridine

烷基吡啶是农药和医药的重要基础原料,特别是精细化工的重要原料,应用范围很广,涉及香料、医药中间体、医药制品、农药、农药中间体、饲料和饲料原料及其它多项领域。工业合成中所用原料如醛、酮和氨又是大宗化工基础原料,国内供应充足,价格低廉,因此,充分利用现有原料,研究开发合成吡啶及其衍生物的工艺技术有着广阔的市场前景,并对我国精细化工行业的发展也有重要意义<sup>[1]</sup>。醛氨缩合反应是制备烷基吡啶最具代表性的反应路线之一,近年来开发催化醛氨缩合制备烷基吡啶的生产工艺已成为研究的热点<sup>[2]</sup>。目前应用于醛氨缩合反应的催化剂主要以过渡金属改性后的 ZSM-5 分子筛催化剂为主。同其它分子筛比较,ZSM-5 分子筛具有独特的醛氨缩合能力,它与其它分子筛不同的是具有均匀尺寸的孔道,而且没有小尺寸窗口的大超笼、高硅铝比、由十元氧环形成的几何约束。由于 ZSM-5 分子筛以其独特的基于微孔结构特征的形状选择性及较低的积碳量在醛氨缩合反应领域中显示出广阔的应用前景。Co-ZSM-5 分子筛催化剂是一种具有较强催化活性的醛氨缩合催化剂,其主要特点是反应条件温和、择形选择性高、副产物较少等优点。本文使用 Co-ZSM-5 分子筛为醛氨缩合反应的催化剂,探讨了焙烧温度对醛氨缩合性能的影响,并详细考察了焙烧处理对分子筛催化剂的结构、醛氨缩合性能等方面的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 Co-ZSM-5 分子筛催化剂的制备

按照特定的原料配比,在一定的晶化温度下,合成硅铝比 120 左右、晶粒小于 1 $\mu$ m 的 ZSM-5 分子筛原粉,经过焙烧除有机铵,与粘结剂湿混挤条成型,再经交换焙烧,然后用水蒸气改性处理,制得 HZSM-5 分子筛。将一定量的硝酸钴溶液浸渍于 HZSM-5 分子筛,放置 4h,110 $^{\circ}$ C 烘干 16h,分别在不同温度下焙烧 4h,制得不同焙烧温度 Co-ZSM-5 分子筛催化剂。

### 1.2 催化剂的表征

热失重分析采用 Universal V2.5H TA Instruments。分析条件:空气气氛,空气流速 20mL/min,升温速率 10 $^{\circ}$ C/min。BET 的测定采用氮气作吸附质,吸附温度为液氮温度,He 为载气,用静态容量法测定比表面积、孔体积、平均孔径。SEM 测试晶体形貌分析采用飞利浦公司 XL30E 型分析透射电镜。XRD 谱在日本理学公司 D/MAX-1400 型 X 射线衍射仪上测定,Cu 靶 K $\alpha$ 射线源,管压 30kV,管流 30mA,扫描速度 15 $^{\circ}$ /min,扫描范围 4 $\sim$ 40 $^{\circ}$ 。FT-IR 分析用德国布鲁克公司 IFS88 型红外光谱仪测定,KBr 压片法,波长范围 4000 $\sim$ 400cm $^{-1}$ ;NMR 谱在德国布鲁克公司 AMX400 型核磁共振波谱仪上测定,<sup>27</sup>Al-NMR 测定参数为:频率 104.26MHz,脉宽 0.5 $\mu$ s,停留时间 1.0s,AlCl<sub>3</sub> 水溶液参考;<sup>29</sup>Si-NMR 测定参数为:频率 79.49MHz,脉冲 2.00 $\mu$ s,停留时间 4.0s,TMS 参考。

### 1.3 醛氨缩合反应

Co-ZSM-5 分子筛催化剂上醛氨催化合成烷基吡啶性能的评价在固定床微反装置上进行。在一定的反应温度、常压、一定的反应原料(甲醛、乙醛混合溶液)和氨配比条件下在室温分别用两台计量泵同时进料,并在管道内混合后进入反应器。反应由管径  $F6\times 1$  的不锈钢管制得,总长为 100mm。反应器采用 SK2-1-12H 型迴转式管式电阻炉加热。实验产物采用 HP4890D 型气

相色谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同焙烧温度对比表面积、孔体积、平均孔径的影响

表 1 所示为焙烧温度对催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径的影响。从表 1 可以看出，随着焙烧温度的升高，分子筛催化剂的比表面积和孔体积呈下降趋势，平均孔径呈增大趋势。当焙烧温度在 350~530℃ 时，比表面积和孔体积随焙烧温度的升高下降趋势比较缓慢，而平均孔径增幅也较小，说明在此温度范围内，焙烧对催化剂的物理性能结构影响较小；当焙烧温度高于 650℃ 后，随焙烧温度的升高，比表面积和孔体积显著降低，尤其是比表面积迅速降低，而平均孔径显著增大。林绮纯等<sup>[3]</sup>指出，焙烧温度过高会促使催化剂表面微晶迅速聚集长大，表面微孔减少，导致比表面积降低，平均孔径增大。

表 1 焙烧温度对催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径的影响

Tab.1 Effect of calcination temperature on the catalysts of BET surface area, pore volume and average pore diameter

焙烧温度/℃	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
350	328.77	0.3702	4.40
450	327.21	0.3652	4.46
530	325.89	0.3648	4.49
650	316.60	0.3619	4.57
750	305.44	0.3571	4.68
850	294.97	0.3550	4.81

2.2 不同焙烧温度对表面形貌的影响

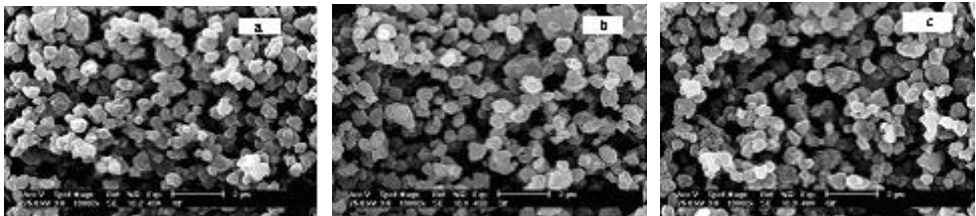


图 1 不同温度焙烧的 Co-ZSM-5 分子筛催化剂的 SEM 照片(×10<sup>4</sup>)

Fig.1 SEM patterns of Co-ZSM-5 zeolite catalyst prepared at different calcination temperature

(a) 350℃, (b) 530℃, (c) 850℃

图 1 所示分别为不同焙烧温度对催化剂表面形貌的影响。由图 1 可见，530℃ 活化焙烧的催化剂颗粒轮廓较 350℃ 活化焙烧的催化剂颗粒清晰，粒径小且分布较为均匀；此后，随着焙烧温度的升高，从 850℃ 活化焙烧 Co-ZSM-5 分子筛催化剂的 SEM 照片中可见，催化剂颗粒聚集，且分布不均匀。

2.3 TG 分析

将仅经过 110℃ 干燥过的 Co-ZSM-5 分子筛催化剂前体进行 TG/TGA 测试，考察了催化剂制备过程中的重量变化。从图 2 中可以看到，催化剂在焙烧中存在三段失重过程：(1)在 54.94~97.74℃ 失重 1.554%，可能是由催化剂表面的物理吸附水和空气脱附造成；(2)在 215.83~308.39℃ 范围内失重 1.706%，可能是由含 Co 氧化物进一步脱去结晶水以及自身分解释放出氧气造成；(3)

在 888.95~901.12°C 范围内失重 0.2424%，可能是由骨架上的铝脱附造成。从图 2 还可以看到，当焙烧温度在 450~650°C 范围内，Co-ZSM-5 分子筛催化剂具有较好的热稳定性。

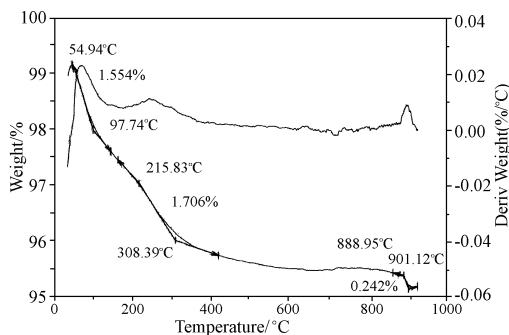


图 2 不同温度焙烧 Co-ZSM-5 分子筛的 TG/TGA 图

Fig.2 TG/TGA curves of Co-ZSM-5 zeolite at different calcination temperature

(a) TG (b) TGA

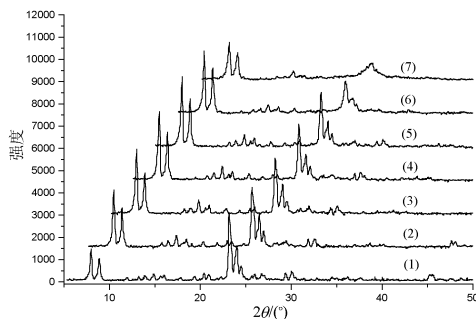


图 3 不同温度焙烧的 Co-ZSM-5 分子筛 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Co-ZSM-5 zeolite at different calcination temperature

(1)未焙烧(2)350°C (3)450°C (4)530 (5)650°C (6)750°C (7)850°C

## 2.4 不同焙烧温度催化剂的 XRD

有文献报道<sup>[4]</sup>ZSM-5 分子筛的主峰位置在  $2\theta=23.1^\circ$ 附近，峰强度越大，表示 ZSM-5 结晶度越高。图 3 所示为不同活化焙烧温度的 Co-ZSM-5 分子筛 XRD 图谱，从图 3 可以看到 350~650°C 的活化焙烧对 Co-ZSM-5 分子筛的影响不大，分子筛骨架具有较好的热稳定性；此后，焙烧温度对 Co-ZSM-5 的 XRD 图谱影响较大，23°处的峰强度逐渐减弱，29°、30°等处的峰逐渐消失，尤其当活化焙烧温度大于 850°C 以后，对 Co-ZSM-5 分子筛造成了严重的破坏。

## 2.5 不同焙烧温度催化剂的 FT-IR

图 4 为不同温度下活化焙烧 Co-ZSM-5 的 FT-IR 谱图。在  $\sim 1636\text{cm}^{-1}$  处是分子筛中 H—Al 键的伸缩振动吸收峰， $\sim 1219\text{cm}^{-1}$  处是四面体的反对称伸缩振动， $\sim 1102\text{cm}^{-1}$  处是分子筛骨架

T—O—T 反对称性伸缩振动吸收峰， $\sim 950\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{O}=\text{Si}-\text{O}-\text{M}$  结构中的 Si—O 伸缩振动或

$\text{—O}-\text{M}-\text{O}-$  结构中的  $\text{M}=\text{O}$  伸缩振动， $\sim 797\text{cm}^{-1}$  处是分子筛骨架 T—O—T 对称性伸缩振动吸收峰， $\sim 552\text{cm}^{-1}$  处是次级结构单元振动吸收峰， $\sim 454\text{cm}^{-1}$  处是分子筛骨架 T—O—T 弯曲振动吸收峰。随着活化焙烧温度的升高， $\sim 1219\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1102\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 950\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 797\text{cm}^{-1}$  处谱带对分子筛骨架结构的变化十分敏感，笔者在实验中发现活化焙烧温度分别在 350°C、450°C、530°C、650°C、750°C、850°C 制得催化剂的 FT-IR 谱带变化情况如下：在  $\sim 1219\text{cm}^{-1}$  的峰分别变为  $1225\text{cm}^{-1}$ 、 $1226\text{cm}^{-1}$ 、 $1226\text{cm}^{-1}$ 、 $1226\text{cm}^{-1}$ 、 $1227\text{cm}^{-1}$ 、 $1227\text{cm}^{-1}$ ，峰强度逐渐减弱；在  $\sim 1102\text{cm}^{-1}$  的峰分别变为  $1102\text{cm}^{-1}$ 、 $1105\text{cm}^{-1}$ 、 $1107\text{cm}^{-1}$ 、 $1110\text{cm}^{-1}$ 、 $1109\text{cm}^{-1}$ 、 $1110\text{cm}^{-1}$ ，且峰强度逐渐增强；在  $\sim 950\text{cm}^{-1}$  的峰分别变为  $951\text{cm}^{-1}$ 、 $950\text{cm}^{-1}$ 、 $955\text{cm}^{-1}$ 、不明显、不明显、不明显  $\text{cm}^{-1}$ ，峰强度逐渐减弱直到消失；在  $\sim 797\text{cm}^{-1}$  处为  $803\text{cm}^{-1}$ 、 $803\text{cm}^{-1}$ 、 $809\text{cm}^{-1}$ 、 $810\text{cm}^{-1}$ 、 $811\text{cm}^{-1}$ ，在  $\sim 552\text{cm}^{-1}$  处为  $553\text{cm}^{-1}$ 、 $554\text{cm}^{-1}$ 、 $556\text{cm}^{-1}$ 、 $556\text{cm}^{-1}$ 、 $556\text{cm}^{-1}$ 、 $556\text{cm}^{-1}$ ，在  $\sim 454\text{cm}^{-1}$  的峰分别变为  $457\text{cm}^{-1}$ 、 $458\text{cm}^{-1}$ 、 $458\text{cm}^{-1}$ 、 $459\text{cm}^{-1}$ 、 $459\text{cm}^{-1}$ 、 $464\text{cm}^{-1}$ ，随着活化焙

烧温度的升高往高波数移动。

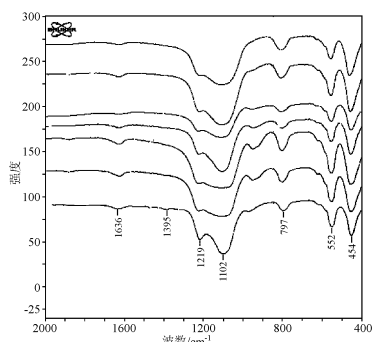


图 4 不同温度焙烧的 Co-ZSM-5 分子筛 FT-IR 图

Fig.4 FT-IR spectra of Co-ZSM-5 zeolite at different calcination temperature

(1) 未焙烧 (2) 350°C (3) 450°C (4) 530°C  
(5) 650°C (6) 750°C (7) 850°C

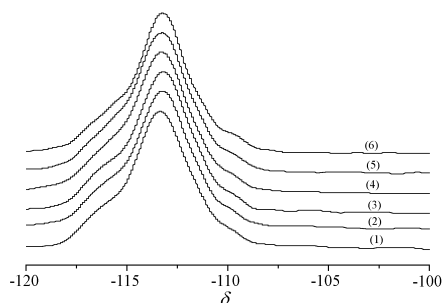


图 5 不同温度焙烧 Co-ZSM-5 分子筛 <sup>29</sup>Si-NMR 谱图

Fig.5 <sup>29</sup>Si-NMR spectra of Co-ZSM-5 zeolite at different calcination temperature

(1) 350°C (2) 450°C (3) 530°C (4) 650°C  
(5) 750°C (6) 850°C

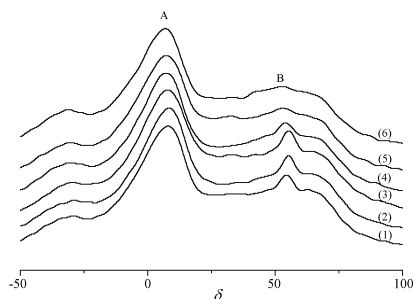


图 6 不同温度焙烧的 Co-ZSM-5 分子筛 <sup>27</sup>Al-NMR 图

Fig.6 <sup>27</sup>Al-NMR spectra of Co-ZSM-5 zeolite at different calcination temperature

(1) 350°C (2) 450°C (3) 530°C (4) 650°C (5) 750°C (7) 850°C

## 2.6 不同焙烧温度催化剂的 NMR

不同温度焙烧 Co-ZSM-5 分子筛的 <sup>29</sup>Si-NMR 谱如图 5 所示。从图 5 可见, Co-ZSM-5 分子筛的 <sup>29</sup>Si-NMR 谱中存在一个宽峰, 此峰随活化焙烧温度分别为 350°C、450°C、530°C、650°C、750°C、850°C 制得催化剂的 <sup>27</sup>Si-NMR 谱图中化学位移  $\delta$  变化的情况如下: -113.27、-113.31、-113.32、-113.37、-113.38、-113.39, 此峰属于 Si-O-Al 结构单元。有文献指出<sup>[8]</sup>, 随着焙烧温度的逐渐升高, Si-O-Al 对应的峰强度在逐渐减少, 这可能是由于结合在骨架上的 Al 原子不断减少, 骨架铝随焙烧温度的升高而逐渐脱除下来形成非骨架铝所造成的。不同温度焙烧 Co-ZSM-5 的 <sup>27</sup>Al-NMR 谱如图 6 所示, 由图 6 可见, 谱图中主要有两个峰(A、B)峰, 这两个峰的化学位移  $\delta$  分别为 A 峰: 约 7; B 峰: 约 54。上述两个峰在活化焙烧温度分别为 350°C、450°C、530°C、650°C、750°C、850°C 制得催化剂的 <sup>27</sup>Al-NMR 谱图变化情况如下: A 峰: 7.58、7.71、7.87、7.39、6.96、6.76, 此峰属于分子筛中六配位 Al 结构单元(八面体结构)共振峰; B 峰: 54.56、54.73、55.01、54.17、53.25、52.82, 此峰属于分子筛骨架中四配位 Al 结构单元(四面体结构)共振峰。魏荣宝等<sup>[6]</sup>研究认为经过水热处理过的 ZSM-5 分子筛催化剂在  $\delta=0$  的吸收峰会有所增强, 而  $\delta=60$  处的峰则受到抑制。在以上数据中可以发现在不同活化温度焙烧的 Co-ZSM-5 分子筛中, 当焙

烧温度为 530°C 时 A 峰、B 峰的化学位移存在一个极大值；当焙烧温度大于 650°C 后，A 峰在逐渐增强，B 峰强度减弱，这可能是由于焙烧温度的升高，导致骨架中的铝不断从骨架上脱除下来，形成骨架外铝物种。此外，750°C 和 850°C 焙烧温度下制得 Co-ZSM-5 分子筛的  $^{27}\text{Al}$ -NMR 谱图在 33.10、-29.68；33.21、-30.88、62.04 处有峰存在。有文献<sup>[7]</sup>表明， $d=30$  处的峰可能是一种独立的铝配位状态，它与周围的质子有紧密的耦合，但程度不及六配位非骨架铝，可能是一种五配位铝；此外，铝在脱出分子筛骨架过程中的形态十分复杂需要进一步探究。

### 2.7 焙烧温度对催化活性的影响

以甲醛(37%的水溶液)和乙醛混合溶液(摩尔比为 1:1)、Co-ZSM-5 分子筛催化剂用量为 1.5g、反应温度 450°C、反应时间为 2h、 $n(\text{氨}/\text{原料})$  摩尔为 1.5 的条件下，考察了不同焙烧温度对 Co-ZSM-5 分子筛催化催化醛氨缩合反应性能的影响。尉东光等<sup>[8]</sup>认为，随着焙烧温度的升高，HZSM-5 分子筛骨架上的铝不断地从骨架上脱除下来进入分子筛孔道而形成骨架外铝，导致分子筛的酸性受到影响。当焙烧温度小于 650°C 时，分子筛的表面酸性性质基本稳定，焙烧温度对酸性影响不大；当焙烧温度大于 650°C 时，焙烧则可使 HZSM-5 分子筛上的铝脱除下来，焙烧温度越高，脱铝的速度就越大，导致分子筛的骨架结构受到破坏，使得 HZSM-5 分子筛的 B 酸酸位大幅减少，L 酸酸位有所增加；当焙烧温度为 800°C 以上时，已有骨架脱硅现象发生，表明部分骨架遭到严重破坏。图 7 显示了在其它条件不变的情况下，不同焙烧温度对醛氨缩合反应的影响。从图中可以看到，Co-ZSM-5 分子筛催化剂的焙烧温度在 300~750°C 有较好的稳定性，尤其是在 450~600°C 最佳，烷基吡啶的收率可达 70% 以上；当焙烧温度大于 750°C 后，Co-ZSM-5 分子筛催化剂上的醛氨缩合反应性能显著降低；焙烧温度为 850°C 时，烷基吡啶收率仅为 34%。由此可见，在对 Co-ZSM-5 分子筛催化剂进行预处理时，最适宜的焙烧温度范围为 450~600°C。

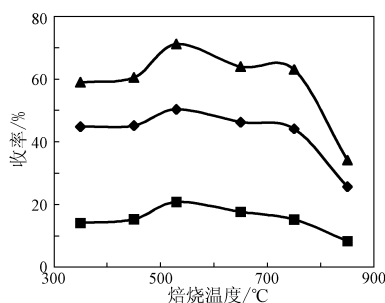


图 7 焙烧温度对醛氨缩合反应的影响

Fig.7 Effect of Calcination Temperature on aldehyde-ammonia condensation

—◆—吡啶 —□—3-甲基吡啶 —▲—烷基吡啶

## 3 结论

用 SEM、FT-IR、TG/TGA、XRD、 $^{29}\text{Si}$ -NMR、 $^{27}\text{Al}$ -NMR 等分析手段对不同焙烧温度 Co-ZSM-5 分子筛催化剂微观结构进行了研究：焙烧使分子筛结构发生了较大的变化，在 530°C 焙烧制得的催化剂具有较好的表面形貌特征；Co-ZSM-5 分子筛有三段失重过程： $\sim 1225\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1102\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 953\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 803\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 553\text{ cm}^{-1}$  谱带对分子筛的骨架结构变化十分敏感；当焙烧温度

高于 600°C 后, 分子筛骨架脱铝明显; 焙烧温度高于 750°C 后, 分子筛骨架结构随焙烧温度的升高而遭到破坏。采用焙烧温度在 450~600°C 制得的 Co-ZSM-5 分子筛催化剂合成烷基吡啶可达较高的产率。

#### 参考文献

- [1] 蒋 劼, 卢冠忠, 毛东森 等. 精细石油化工进展, 2002, 3(12): 25~29.
- [2] 张 进, 肖国民. 分子催化, 2002, 16(4): 301~311.
- [3] 林绮纯, 董新法, 郭锡坤 等. 天然气化工, 2002, 27(5): 21~24.
- [4] 陈丙义, 杨新丽, 杜宝石 等. 郑州大学学报(自然科学版), 2001, 33(4): 70~72.
- [5] 辛 勤, 梁长海. 石油化工, 2001, 30(2): 157~167.
- [6] 魏荣宝, 梁 娅, 高铁男 等. 应用化学, 1994, 11(6): 61~64.
- [7] 王凯旋, 郭振亚, 王敬中 等. 化学物理学报, 1994, 7(2): 186~191.
- [8] 尉东光, 八岛建明, 周敬来 等. 煤炭转化, 1997, 20(1): 88~92.