高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

等级孔结构协同Fe改性提升ZSM-5分子筛催化苯甲醇烷基化性能

宋宇航[1], 刘　湛[1], 吕佳敏[1], 余　申[1], 李小云[2], 孙明慧[1], 陈丽华[1], 苏宝连[1,3]
(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 2. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070;
3. 那慕尔大学无机材料化学实验室, 那慕尔 B-5000, 比利时)

摘要　针对ZSM-5分子筛微孔扩散限制和催化活性位单一的问题, 使用有序大孔-介孔碳模板为硬模板并结合原位引入金属策略, 一步晶化合成了具有高结晶度、高比表面积的有序贯通大孔-介孔-微孔等级结构的Fe/ZSM-5分子筛单晶. 通过X射线衍射(XRD)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、H_2程序升温还原实验(H_2-TPR)和X射线光电子能谱(XPS)等手段对催化剂中活性Fe的存在形式进行了表征. 结果表明, 该材料中位于离子交换位及铁氧八面体(六配位)的孤立Fe(III)是主要的氧化还原活性中心, 当Fe负载量(质量分数)为1%时, 苯甲醇转化率最高为59.3%, 产物选择性为83.2%, 最终收率达到49.3%, 在循环使用5次后仍保持高催化活性.

关键词　ZSM-5分子筛; 等级结构; 过渡金属铁; 芳烃烷基化
中图分类号　O611; O643　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240095

Synergistic Effects of Hierarchically Interconnected Porous Structure and Fe Modification on Zeolite ZSM-5 for Efficient Benzyl Alcohol Alkylation

SONG Yuhang[1], LIU Zhan[1], LYU Jiamin[1], YU Shen[1], LI Xiaoyun[2], SUN Minghui[1*], CHEN Lihua[1*], SU Baolian[1,3]
(*1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing*, *2. State Key Laboratory of Silicate Material for Architecture*, *Wuhan University of Technology*, *Wuhan* 430070, *China*; *3. Laboratory of Inorganic Materials Chemistry*, *University of Namur*, *Namur B*-5000, *Belgium*)

Abstract　Constructing hierarchically porous structures and embedding metal species into zeolite frameworks can effectively enable fast diffusion and synergistic catalysis. We report a one-step synthesis method to synthesize hierarchically macro-meso-microporous zeolite ZSM-5 single crystals containing Fe metal nanoclusters, that has advantages compared to multistep methods such as impregnation and ion exchange. Zeolite ZSM-5-Fe catalysts were prepared by steam assisted crystallization with addition of hierarchically porous carbon template and a Fe precursor. The catalyst was systematically characterized by means of X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), H_2-temperature program reduction (H_2-TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results

收稿日期: 2024-02-24. 网络首发日期: 2024-03-25.
联系人简介: 孙明慧, 女, 博士, 研究员, 主要从事分子筛及多孔催化材料方面的研究. E-mail: sunminghui@whut.edu.cn
陈丽华, 男, 博士, 研究员, 主要从事能源环境催化材料方面的研究. E-mail: chenlihua@whut.edu.cn
基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFB3504000)、国家自然科学基金(批准号: 22302152, U20A20122, 22293020, U22B6011)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2024IVA090)资助.
Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFB3504000), the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22302152, U20A20122, 22293020, U22B6011) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (No.2024IVA090).

indicated that the isolated Fe(III) located at ion exchange sites and ferrite octahedron(six-coordinate) were the main redox-active centers. At a loading amount(mass fraction) of 1%, the highest benzyl alcohol conversion rate reached 59.3%, with a product selectivity of 83.2%, and a final yield of 49.3%. The catalyst maintained high catalytic activity even after five cycles, demonstrating its remarkable stability.

Keywords ZSM-5 zeolite; Hierarchical structure; Transition metal Fe; Aromatic alkylation

Friedel-Crafts烷基化反应是有机化学中一类极其重要的反应. 在此类反应中, 芳香族化合物被氯化苄或苯甲醇液相苄基化, 得到二苯甲烷(DPM)和2-苄基-1,3,5-三甲基苯(BTMB)等目标产物, 这些产物是合成医药中间体或精细化学品的关键工业化合物[1~3]. 通常, 此类反应在均相路易斯酸或质子酸催化剂(如$AlCl_3$, $FeCl_3$和H_2SO_4)存在的条件下进行[4,5]. 然而, 这类均相催化剂存在易腐蚀、难处理、高毒性和分离回收困难等问题. 因此, 从绿色化工的角度出发, 开发环境友好型非均相催化剂以取代传统的均相催化剂迫在眉睫[6]. 近几十年来, 均相酸催化剂已被多种固体酸催化剂代替, 如杂多酸盐[7]、硫化金属氧化物[8]、阳离子交换粘土[9]、蒙脱石K-10[10]、沸石[11]和金属改性沸石[12]. 其中, 金属改性沸石不仅具有典型的酸催化能力, 而且金属相的修饰能够显著提升反应的转化率或选择性. 研究表明, 在沸石中加入具有氧化还原能力的过渡金属可以改善其催化性能[13], 如Bachari等[12]报道了Cu修饰的沸石可以显著提高芳烃烷基化的选择性和催化剂的稳定性.

在众多金属改性的沸石材料中[14~17], Fe改性ZSM-5沸石不仅具有酸性强、多孔结构规则和稳定性好的特点, 而且Fe物种的修饰赋予了传统ZSM-5不具有的氧化还原能力, 因而Fe改性ZSM-5材料备受关注[18,19]. 但目前该材料仍存在两个主要问题: 一是基体材料ZSM-5自身存在的单一微孔网络所导致的扩散限制[20]; 二是Fe在载体材料中的活性存在形式尚不明确[21]. 针对反应体系中客体分子在催化剂中的流通扩散性问题, 在沸石晶体中引入次级孔道构建等级孔结构是一种广受认可的解决思路[22,23]. 例如, Saxena等[24]使用硝酸处理丝光沸石以脱除沸石骨架中的铝, 进而形成孔径约10 nm的介孔材料, 其在苯和苯甲醇的大分子烷基化反应中表现出良好的催化活性, 可高产率地生成二苯甲烷(97.9%). Wang等[25]先后用碱(NaOH)和酸(HNO_3)处理商用Beta沸石, 引入额外的中孔和大孔, 促进反应底物接触Bronsted(B)酸位点从而提升了催化活性. 然而, 由此类方法构建的多级孔道通常是无序、封闭且不可控的, 这对提高大分子可运输性和活性位点可及性的作用有限. 因此, 迫切需要在沸石晶体内制造有序开放且相互连接的等级孔结构[26].

通过刚性多孔材料作为牺牲模板构建等级结构的合成策略可以在保留微孔结构的同时最大程度提升等级孔道结构的扩散效率[27], 是有效提高等级孔沸石酸性中心可及性的方法. 虽然向沸石中引入额外Fe活性过渡金属能够提升反应性能, 但是活性中心Fe的存在形式和作用机制仍不明确. 这类催化剂的反应机理有别于经典的酸催化苄基化反应, 具有氧化还原能力的活性过渡金属中心提高了反应物的转化能力[28]. 例如, Liu等[26]制备了Cu和Fe包封的介孔MEL分子筛并对其在苯甲醇与间三甲苯的烷基化反应中的催化活性进行了研究, 结果表明, Fe^{3+}比Cu^{2+}具有更高的氧化性, 更容易激活苯甲醇. Jiang等[29]的研究表明, Fe-MCM-41 NPs(40)在苯与氯化苄的烷基化反应中具有较高的初始反应速率. Arafat等[30]认为, Fe-MCM-41的高催化活性是源于基体中的Fe^{3+}具有高的氧化还原电位. 而在Fe/ZSM-5中, 由于载体材料拓扑结构的差异性, 对于反应中真正发挥氧化还原作用的活性Fe物种的存在形式仍未明确, 因此需要对Fe负载改性ZSM-5内的活性Fe物种开展深入研究.

本文使用有序大孔-介孔碳作为硬模板, 结合水蒸气辅助晶化策略, 通过原位法一步合成了Fe改性有序微孔-介孔-大孔贯通结构的等级孔ZSM-5分子筛. 并通过系列表征深入研究了活性Fe物种的存在形式. 该材料具有较高的比表面积, 同时在材料中建立了额外的氧化还原活性中心. 以间三甲苯与苯甲醇的苄基化反应为模型反应, 考察了等级孔道结构和Fe负载改性双重策略对于大分子芳烃液相烷基化反应的协同作用. 通过等级孔道的构造, 与传统微孔分子筛相比, 苯甲醇转化率从11.4%提升到22.5%, 烷基化产物选择性从62.5%提升到71.5%. 而通过活性Fe物种的建立(质量分数1%), 对比等级孔ZSM-5, 苯甲醇转化率进一步从22.5%提升到59.3%, 产物选择性由71.5%提升至83.2%.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

LUDOX®AS-40 胶态硅溶胶(质量分数40%，悬浊液)，美国默克公司；四丙基氢氧化铵(TPAOH，2 mol/L水溶液)、偏铝酸钠、异丙醇铝、乙二胺四乙酸铁钠和氯化铵，分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；正硅酸四乙酯(TEOS，纯度98%)、苯乙烯(化学纯)、过硫酸钾(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、蔗糖(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、氢氟酸(分析纯)、苯甲醇(分析纯)和三甲基苯(分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；高纯氮气(纯度99. 9%)，武汉市翔云工贸有限责任公司.

D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)，德国Bruker公司；S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)，日本Hitachi公司；JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM)，日本JEOL公司；TriStar 3020型吸附分析仪、ASAP 2020型吸附分析仪和AutoPore IV 9500 型全自动压汞仪，美国Micromeritics公司；Agilent 5110 ICP-OES型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)和Agilent 7890B型气相色谱仪(GC)，美国安捷伦公司；Varian NMRS400型魔角自旋核磁共振波谱仪(MAS NMR)和AUTO CHEM 2920型程序升温化学吸附仪，美国Varian公司；K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS)和Nicolet 5700型红外光谱仪(FTIR)，美国Thermo Fisher公司；Lambda 750S型紫外-可见光谱仪(UV-Vis)，美国Perkin-Elmer公司；BELCAT II型程序升温化学吸附仪(NH_3-TPD)，日本Microtrac公司.

1.2 实验过程

1.2.1 大孔-介孔碳模板的合成 利用无皂乳液聚合法合成聚苯乙烯微球. 将400 mL去离子水和47 g(0. 45 mol)苯乙烯加入到500 mL三颈烧瓶中，在氮气氛围和30 ℃下搅拌0. 5 h后再升温至80 ℃，加入0. 43 g(1. 59 mmol)过硫酸钾，反应20 h后得到微球尺寸约450 nm的聚苯乙烯溶液. 将聚苯乙烯微球溶液、蔗糖、胶态硅溶胶、硫酸(质量分数10%)以质量比100∶15∶15∶1. 5搅拌混合后，于110 ℃碳化，经管式炉高温去除聚苯乙烯微球，最后使用氢氟酸腐蚀去除二氧化硅微球，洗涤、干燥后得到大孔-介孔碳模板.

1.2.2 Fe负载等级孔ZSM-5分子筛的合成 按n(正硅酸四乙酯)∶n(四丙基氢氧化铵)∶n(异丙醇铝)=1∶0. 18∶0. 02配制前驱体溶胶，将碳模板与前驱体溶胶混合、老化后，置于高压反应釜中，在釜底盛放适量去离子水，于180 ℃蒸气辅助晶化8 h，减压过滤混合物，干燥后置于马弗炉中于550 ℃煅烧7 h去除模板. 随后，混合固体粉末和1 mol/L氯化铵溶液(固液比为1 g/25 mL)于80 ℃下进行3次离子交换，抽滤、洗涤、干燥后于550 ℃煅烧6 h，即得到等级孔ZSM-5分子筛(记为HZSM-5). Fe负载等级孔ZSM-5分子筛的合成步骤同上，只是在配制前驱体溶胶时引入了Fe源(乙二胺四乙酸铁钠，NaFeEDTA)，记为HZSM-5-xFe(x表示Fe的质量分数，x=0. 5%，1%和2%).

1.2.3 催化性能测试 以苯甲醇与均三甲苯的烷基化反应为模型：将100 mg催化剂、13 mL(93 mmol)均三甲苯和1. 5 mL(7. 7 mmol)正癸烷作为内标加入到25 mL三颈烧瓶中，于100 ℃搅拌0. 5 h后逐滴加入1 mL(9. 65 mmol)苯甲醇，反应6 h后收集有机相溶液，使用气相色谱仪进行分析. 根据如下公式计算苯甲醇的转化率(X，%)及2-苄基-1,3,5-三甲基苯(BTMB)的选择性(Y，%)和产率(Z，%)：

$$X = (n_i - n_j)/n_i \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = n_k/n_{total} \times 100\% \quad (2)$$

$$Z = XY \times 100\% \quad (3)$$

式中：n_i(mol)为反应前苯甲醇的物质的量；n_j(mol)为反应后苯甲醇的物质的量；n_k(mol)为反应后生成的BTMB的物质的量；n_{total}(mol)为所有生成物的总物质的量；Z为BTMB的产率.

2 结果与讨论

2.1 Fe负载HZSM-5分子筛的表征

图1(A)~(D)为不同Fe负载量的HZSM-5分子筛的SEM照片. 可见，制备的材料具有MFI分子筛

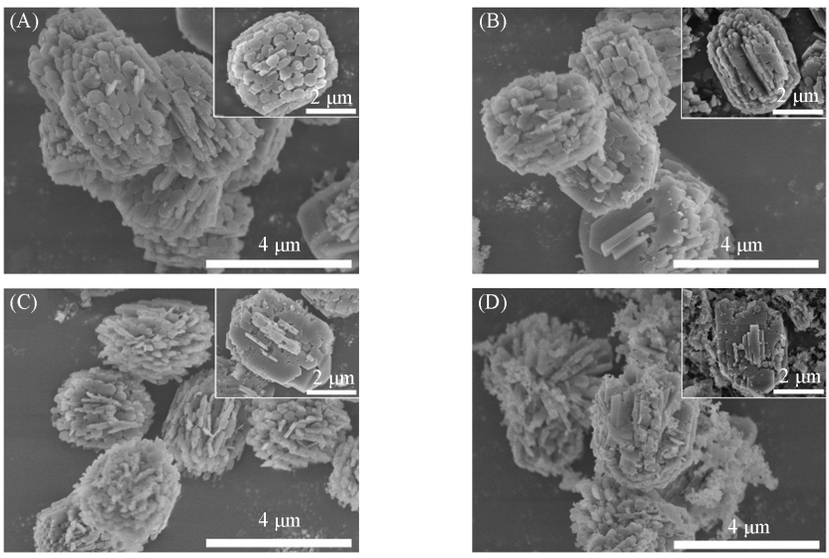


Fig. 1 SEM images of HZSM-5(A), HZSM-5-0. 5%Fe(B), HZSM-5-1%Fe(C) and HZSM-5-2%Fe(D)

The insets are the high magnification images of the corresponding samples.

的典型外形，样品的粒径均分布在3~4 μm范围内，晶体由尺寸约400 nm的组成单元以蛋白石结构有序堆积而成，组成单元之间的空隙为碳模板去除后保留下的孔道．随着Fe负载量的增加，晶体形貌发生了变化，尤其在高Fe负载量时，凝胶体系内的有机配体-金属结构阻碍了模板剂的结构导向作用，引起晶粒边缘的组成单元逐渐崩塌变形，部分硅酸根形成无定形物种附着在晶体上．TEM照片[图2(A)]表明，样品具有组成单元之间堆积形成的晶体内大孔-介孔结构．图2(B)为高角环形暗场(HAADF-STEM)照片，可观察到材料呈高度有序的蛋白石结构．高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片中存在清晰的晶格条纹[图2(C)]，晶格间距为1. 0 nm，对应于MFI型分子筛的(200)晶面．图2(D)为选区电子衍射(SAED)图，其显示出典型的MFI结构单晶衍射点阵，表明样品具有单晶性质．透射电子显微镜电子能谱面扫图[图2(E)~(H)]表明，分子筛中存在Si，Al，O和Fe元素，且分布均匀．

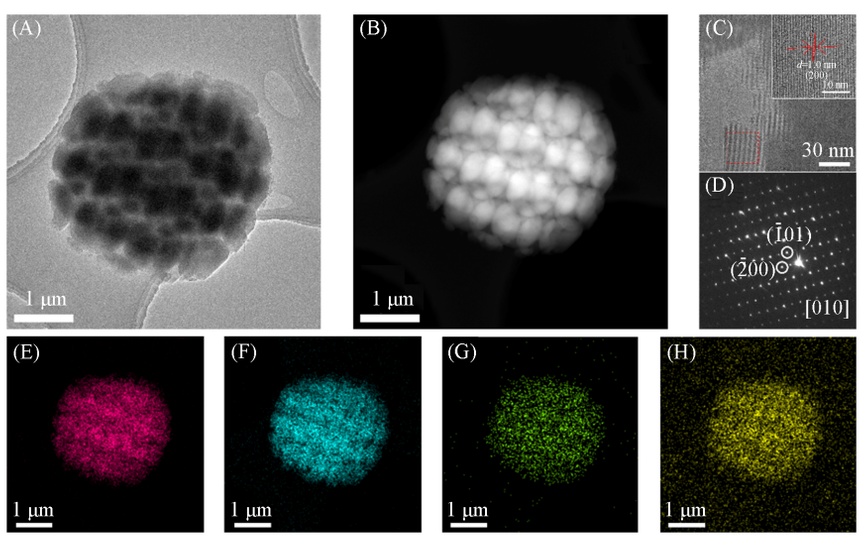


Fig. 2 TEM(A), HAADF-STEM(B), HRTEM(C), SAED(D) and element mapping images of Si(E), O(F), Al(G) and Fe(H) of HZSM-5-1%Fe

图3(A)为不同Fe负载量HZSM-5分子筛的XRD谱图．可见，所有样品均在2θ=7. 9°，8. 9°，23. 1°，23. 9°和24. 4°处出现了5个特征衍射峰，这是典型MFI拓扑结构所特有的衍射峰(PDF#44-0003)，分别对应于(101)，(020)，(501)，(151)和(303)晶面[31]．这表明合成的产物均为ZSM-5分子

筛，过渡金属Fe的引入未破坏分子筛的晶体拓扑结构．然而，不同Fe负载量ZSM-5分子筛的衍射峰强度有所不同，表明Fe物种与分子筛之间存在一定的相互作用，从而影响了分子筛的结晶度．随着Fe含量的增加，各样品的相对结晶度分别为100%，103%，98%和85%，结晶度略微上升后下降，说明少量Fe的引入能够促进分子筛晶化，负载量的进一步提升则起阻碍作用．原因之一是Fe与Si本身存在离子半径差异，当Fe取代Si嵌入到分子筛的骨架位点上时，会造成晶格膨胀；原因之二是配体-金属结构本身会干扰骨架构建．所以当Fe负载量增大时，晶化阻力加剧从而影响了结晶度．在2%Fe负载量下，已观察到较多无定形物种，可预见过量负载时，晶体结构将难以保持．此外，在谱图中未观测到2θ=33.2°和35.6°处归属于α-Fe_2O_3物种的特征衍射峰(PDF#33-0664)，说明Fe物种均匀分散于分子筛中，未聚集形成大颗粒氧化物．图3(B)为4个样品在2θ=22°~25°之间特征衍射峰的放大谱图．可以观察到衍射峰随着Fe含量的增加向低角度方向偏移，这是由于Fe和Al的离子半径(r)存在差异，$r(Fe^{3+})$(0.067 nm)>$r(Al^{3+})$(0.057 nm)，Fe的引入造成了骨架的扭曲，使晶面间距(d)增大，进一步说明Fe进入了分子筛的骨架位点中[32]．

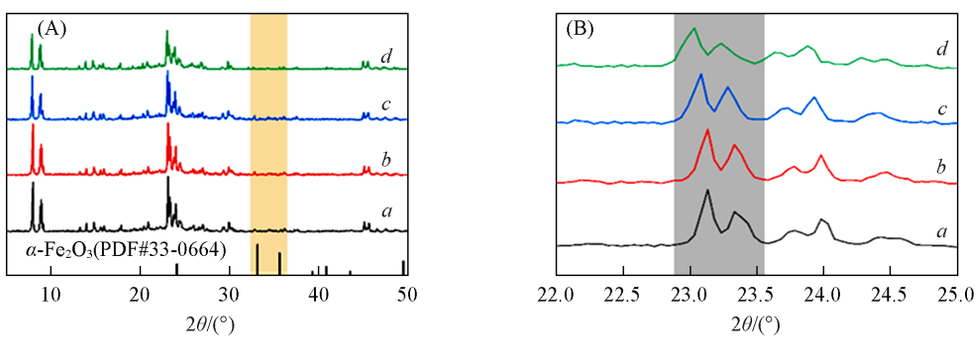


Fig. 3　XRD patterns of HZSM-5(*a*), HZSM-5-0.5%Fe(*b*), HZSM-5-1%Fe(*c*), HZSM-5-2%Fe(*d*) in the 2θ range of 0°—50°(A) and 22°—25°(B)

采用N_2吸附-脱附法分析了样品的孔道属性，结果如图4所示．图4(A)中所有样品均表现出I型与IV型相结合的等温线形态．在相对低压区(p/p_0趋近于0)时吸附量急剧上升，这是典型的微孔材料吸附特征；而在相对高压区(0.5<p/p_0<0.99)时吸附曲线与脱附曲线分离，形成回滞环，这是典型的介孔材

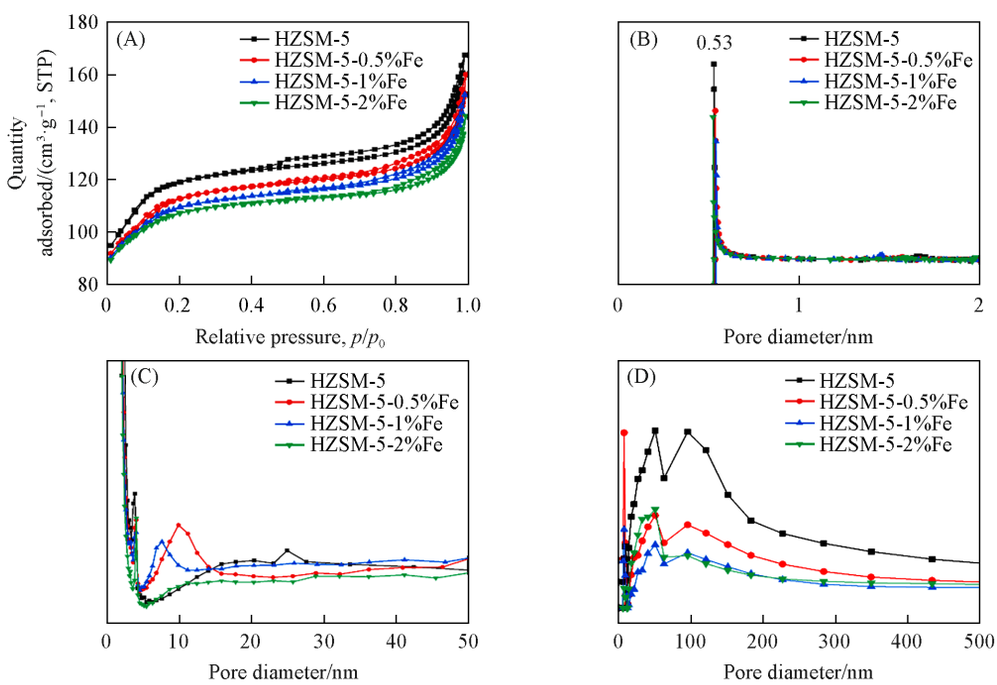


Fig. 4　N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B—D) of HZSM-5 and Fe/HZSM-5 zeolites

料的吸附特征. 上述结果表明, 样品中同时具有微孔和介孔结构. 随着Fe负载量的增加, 相对高压区的回滞环逐渐收缩, 表明介孔结构减少. 表1列出了HZSM-5以及Fe负载HZSM-5的孔道结构参数. HZSM-5样品的总比表面积为354.8 cm^2/g, 其中微孔比表面积为176.3 cm^2/g, 介孔比表面积为178.2 cm^2/g, 总孔容为0.30 cm^3/g. 随着Fe的引入, 总比表面积逐渐下降至298.9 cm^2/g, 介孔比表面积下降明显; 总孔容从0.30 cm^3/g降低至0.20 cm^3/g, 其中介孔孔容的损失占主导地位. 这主要是因为提高Fe负载量时, 无法嵌入到分子筛结构中的硅酸根离子在缩聚时形成的无定形硅酸盐会填充部分介孔空间. 上述结果表明, Fe的引入造成了孔道属性的变化, 这可能是由于合成体系中Fe源的存在导致部分未能及时进入分子筛骨架的硅铝元素在后续的焙烧过程中形成了结构外非晶态的无定形硅铝酸盐, 封堵了额外孔道所致.

Table 1 Pore structure parameters, relative crystallinity, Si/Al molar ratios and Fe content of hierarchical HZSM-5 and Fe/HZSM-5 zeolites

Sample	$S_{BET}/(m^2\cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2\cdot g^{-1})$	$S_{meso}/(m^2\cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3\cdot g^{-1})$	$V_{meso}/(cm^3\cdot g^{-1})$	Relative crystallinity(%)	Fe ICP(%)	$n(Si)/n(Al)$ ICP
HZSM-5	354.8	176.3	178.2	0.30	0.22	100	0	90
HZSM-5-0.5%Fe	340.4	184.0	156.4	0.26	0.18	103	0.51	87
HZSM-5-1%Fe	316.0	182.3	133.7	0.23	0.13	98	0.79	95
HZSM-5-2%Fe	298.9	182.4	116.5	0.20	0.11	85	1.43	105

图4(B)~(D)分别为4个样品的微孔、介孔及大孔孔径分布图. 从微孔孔径分布图中可以看出, 所有样品均具有0.53 nm的微孔, 这是典型MFI分子筛的微孔孔径[33]. 从介孔孔径分布图中可以看出, HZSM-5的介孔主要分布在约25 nm处, Fe负载量为0.5%和1%的样品介孔孔径集中分布在约10和8 nm处. 而Fe负载量为2%的样品无明显的孔径集中分布. 从压汞数据中可以发现, 大孔均集中在95 nm附近, 说明大孔结构相对稳定, Fe源的引入对其影响较小. 上述结果表明, 材料中同时存在3种不同的孔道, 从而构成了等级孔道结构, 这有利于物质的扩散传输[34].

采用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)分析了样品中Fe物种的种类. 波长在200~300 nm之间的谱带归属于孤立的Fe^{3+}物种[35]. 图5中200~300 nm的谱带可进一步细分为3组峰, 约215 nm处的谱峰归属于离子交换位四面体中$O\rightarrow Fe^{3+}$的配体-金属电荷转移(LMCT)跃迁; 约241 nm处的谱峰归属于四面体[$Fe(OSi)_4$]中电荷从O_{2p}轨道到Fe_{3d}轨道的迁移, 表明Fe物种进入到ZSM-5分子筛骨架中; 约277 nm处的谱峰归属于铁氧八面体(六配位)中的孤立Fe^{3+}的电荷跃迁. 300~450 nm之间的谱带归属于分子筛孔道中低聚态的Fe^{3+}物种, 其主要以二聚体$(HO—Fe^{3+}—O—Fe^{3+}—OH)^{2+}$形式存在; 450 nm以上的谱带则归属于分子筛结构之外较大的Fe_2O_3纳米颗粒[36]. 所有Fe负载样品均在215和241 nm处出现了明显的吸收峰, 表明结构中存在2种四配位的孤立Fe物种, 同时277 nm处存在的微弱肩峰对应于八面体配位的Fe物种. 这3类Fe物种是样品中Fe的主要存在形式. 另外, 图中出现了部分低聚Fe物种的特征峰, 这可能是由分布在沸石孔道结构内的部分Fe所致. 图中未出现明显的大颗粒形式的Fe_2O_3的吸收峰, 表明通过原位方式引入的Fe物种具有良好的分散性.

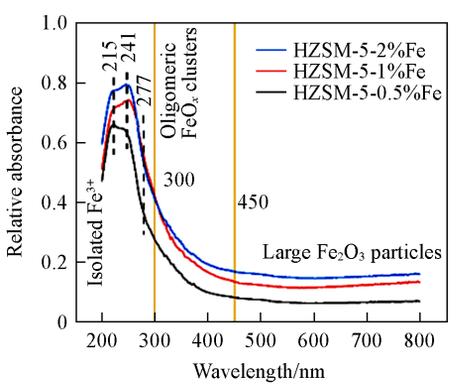


Fig. 5 UV-Vis spectra of Fe/HZSM-5 samples

采用氢气程序升温还原(H_2-TPR)实验表征了催化剂的氧化还原能力, 结果如图6所示. 位于350~600 ℃处的峰为Fe^{3+}还原为Fe^{2+}的特征峰. Fe^{3+}物种可能包括孤立的Fe^{3+}, Fe_xO_y簇和α-Fe_2O_3纳米粒子, 而较高温度范围(600~800 ℃)的峰代表Fe^{2+}被还原为Fe^0, 包括Fe_3O_4和FeO等中间价态铁物种的还原[37]. 图中出现了3个明显的信号峰, 分别在约380, 450和720 ℃处. 结合UV-Vis分析结果, 380 ℃附

近的峰可归属于离子交换位(Fe—O—Al)中孤立的Fe^{3+}物种，450 ℃附近的还原峰可归属于八面体配位的Fe^{3+}物种，而720 ℃附近的还原峰则归属于沸石骨架坍塌时Fe^{2+}到Fe^{0}的转化. 图中并未观察到骨架四配位Fe物种的还原峰，这是因为高度配位饱和的Fe^{3+}离子难以被还原[38]. 因此，在以氧化还原过程为主要机制的反应中，具有非骨架六配位及离子交换位(Fe—O—Al)的孤立Fe^{3+}物种是主要的催化活性中心.

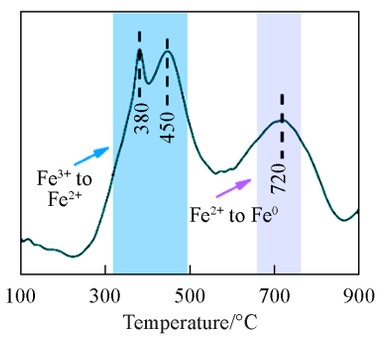


Fig. 6　H_2-TPR profiles of HZSM-5-1%Fe

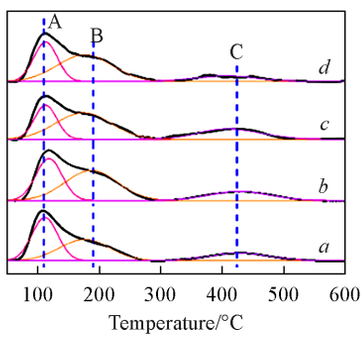


Fig. 7　NH_3-TPD curves of HZSM-5(*a*), HZSM-5-0. 5%Fe(*b*), HZSM-5-1%Fe(*c*), HZSM-5-2%Fe(*d*)

图7为不同Fe负载量样品的NH_3-TPD表征结果，相应酸性质数据列于表2. 可见，4组样品在不同温度表现出类似的脱附峰，分别位于110，180和420 ℃附近. 位于300 ℃以下的脱附峰为弱酸峰，而位于300 ℃以上的峰为强酸峰. 其中，低温区110 ℃附近的脱附峰主要是由NH_3分子通过物理方式弱吸附在分子筛的表面或骨架位置上所致；180 ℃附近的峰则是由NH_3分子在弱酸位点的化学吸附所致；高温区420 ℃附近的脱附峰表明NH_3分子在强酸位点存在化学吸附[36]. 在图中可观察到，所有Fe负载样品在180 ℃附近的肩峰比HZSM-5更明显，这表明Fe负载样品的弱酸位点增多；而在420 ℃附近的强酸峰未见明显变化，说明Fe的负载对强酸位点的影响较小. 由表2数据可知，弱酸酸量从HZSM-5的0. 669 mmol/g分别增加到0. 866 mmol/g(HZSM-5-0. 5%Fe)，1. 159 mmol/g(HZSM-5-1%Fe)和1. 004 mmol/g(HZSM-5-2%Fe)，在Fe负载量为1%时具有最多的弱酸酸量；相比之下，Fe的负载及含量的改变几乎不影响强酸酸量. 结合弱酸量、强酸量以及总酸量综合分析可知，Fe的引入能够增加分子筛内的酸性，且以弱酸酸量的提升最为显著.

Table 2　NH_3 desorption temperature and relative acid density of HZSM-5 and Fe/HZSM-5 samples

Sample	Temperature peak/℃			Weak acidity[a]/ (mmol·g^{-1})	Strong acidity[b]/ (mmol·g^{-1})	Total acidity/ (mmol·g^{-1})
	Peak A	Peak B	Peak C			
HZSM-5	111.3	176.1	427.8	0.669	0.573	1.940
HZSM-5-0.5%Fe	118.4	187.0	428.3	0.866	0.548	2.021
HZSM-5-1%Fe	112.5	173.9	412.4	1.159	0.578	2.346
HZSM-5-2%Fe	112.6	176.2	407.1	1.004	0.496	2.140

a. Counted as the sum of peak areas at about 180 ℃(peak B) in Fig. 7; *b*. counted as the peak area at about 420 ℃(peak C) in Fig. 7.

使用XPS表征了催化剂表面Fe的状态. Fe_{2p}轨道的光电子谱峰发生多重分裂，分别为$Fe_{2p_{1/2}}$(约724. 6 eV)和$Fe_{2p_{3/2}}$(约711. 0 eV)[39]，其中前者在谱图中表现为较弱的峰，而后者表现为明显的强峰. 图8(A)中存在分别归属于八面体Fe^{2+}[Fe^{2+}(oct)，约709. 6 eV]、八面体Fe^{3+}[Fe^{3+}(oct)，约711. 0 eV]和四面体Fe^{3+}[Fe^{3+}(tet)，约712. 9 eV]的峰，表明Fe/HZSM-5中同时存在Fe^{3+}和Fe^{2+}物种. 其中，Fe^{3+}(oct)和Fe^{3+}(tet)分别对应位于铁氧八面体(六配位)中的孤立Fe物种和位于四配位骨架中的孤立Fe物种，这与UV-Vis分析结果一致. 通过积分计算得出各铁物种的峰面积，结果列于表3. 随着Fe负载量的增加，Fe^{3+}(oct)的原子分数先上升后下降，分别为29. 1%，53. 5%和37. 1%，当Fe负载量为1%时，Fe^{3+}(oct)占比最高，表明此时Fe物种倾向于以铁氧八面体(六配位)与分子筛相互作用.

采用核磁共振波谱表征了分子筛中的Si/Al环境. 通过^{29}Si MAS NMR分析了Si原子的配位环境，

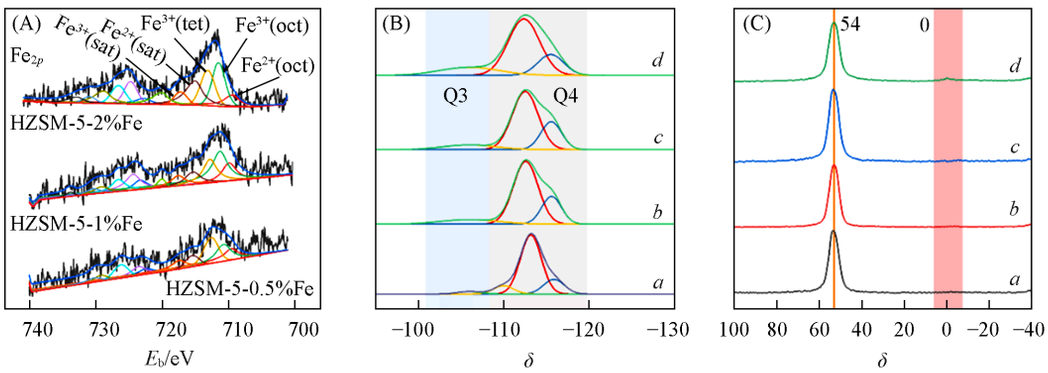


Fig. 8 XPS spectra of Fe of Fe/HZSM-5 samples(A) and ^{29}Si NMR(B) and ^{27}Al NMR(C) spectra of HZSM-5(*a*), HZSM-5-0. 5%Fe(*b*), HZSM-5-1%Fe(*c*), HZSM-5-2%Fe(*d*)

Table 3 Atomic proportions of different iron species and ^{29}Si MAS NMR peak area of HZSM-5 and Fe/HZSM-5 samples

Sample	$x_{Fe^{3+}(tet)}$(%)	$x_{Fe^{3+}(oct)}$(%)	$x_{Fe^{3+}(tet)}/x_{Fe^{3+}(oct)}$	Si NMR	
				Q3	Q4
HZSM-5	—	—	—	3.28	96.72
HZSM-5-0.5%Fe	37.8	29.1	1.29	10.92	89.08
HZSM-5-1%Fe	26.5	53.5	0.49	10.81	89.19
HZSM-5-2%Fe	37.6	37.1	1.01	16.82	83.18

结果如图8(B)所示. δ −113和−115处的共振谱峰共同归属于Q4(4Si, 0M)物种, 其中M表示Fe或Al. 这2个峰的信号强度高, 说明材料中的硅物种大部分以Q4物种的形式高度缩合. δ −106处的共振谱峰归属于Q3(3Si, 1M)物种, 另外, 未观察到δ −100处Q3(3Si, 1OH)以及δ<−100处的Q2物种(2Si, 2M)的信号, 表明催化剂中不存在硅烷醇基团和Q2物种[40]. 谱峰拟合结果表明, 伴随着Fe物种的引入, 分子筛中的Q4物种比例从96. 72%依次降低为89. 08%, 89. 19%和83. 18%. 同时, 相应的Q3物种比例从3. 28%依次提升到10. 92%, 10. 81%和16. 82%, 也表明Fe物种的引入在一定程度上阻碍了硅物种的缩合. 通过^{27}Al MAS NMR分析了Al原子的配位环境, 结果如图8(C)所示. δ 54和δ 0处的峰分别归属于骨架中的四面体Al(Fal, 骨架铝)物质和骨架外的八面体Al(外骨架铝)物质[41]. 由图8(C)可见, HZSM-5与不同Fe负载量的Fe/HZSM-5样品均在δ 54处显示出尖锐的对称共振峰且强度很高. 在δ 0处, 只有Fe负载量为2%的样品出现了一个微弱的信号峰, 表明形成了框架外的Al物种. 上述结果表明, Fe的引入对分子筛中Al物种的影响较小, 大部分Al均以骨架四配位形式存在, 而当Fe负载量过高时, 会导致少量Al物种迁移到框架外.

2.2 Fe负载HZSM-5分子筛的催化性能

以普通微孔ZSM-5分子筛(Con-ZSM-5, 制备方法见本文支持信息)、等级孔HZSM-5分子筛(HZSM-5)和不同负载量的Fe/HZSM-5分子筛为研究对象, 探讨了等级孔道的构造以及Fe负载改性对催化均三甲苯与苯甲醇烷基化反应的协同促进作用, 结果如图9(A)所示. 对于该反应, Al活性位仍然起到酸性中心的作用, 其中骨架四配位铝作为Bronsted(B)酸位, 而由骨架铝部分分解形成的骨架、骨架嵌连铝物种以及全部分解形成的非骨架铝物种则充当Lewis(L)酸位, 如图S1(见本文支持信息)所示. 由于苯甲醇烷基化是典型的B酸催化反应, 所以骨架四配位铝形成的桥式羟基Si—OH—Al结构(B酸)起主要催化作用. 从反应性能看, 与普通微孔ZSM-5分子筛相比, 等级孔HZSM-5分子筛的转化率提高至22. 5%(普通微孔ZSM-5为11. 4%), 提升幅度为11. 1%, 同时, 对目标产物BTMB的选择性由62. 5%提升至71. 1%, 这归因于有序贯通微孔-介孔-大孔等级结构有利于大分子均三甲苯的扩散传质, 促进了其与内部酸催化中心高效接触, 加速了向反应中间态活性物种转化, 从而有效提升了转化率. 然而, 相比于Fe负载样品, 转化率仍处于较低水平, 表明仅依赖扩散性能的提升不能完全解决由于单一酸催

化所导致的低催化效率问题. 而在负载金属Fe之后，催化性能比等级孔HZSM-5得到提升，这是因为在反应中，Al位点(B酸)和Fe位点(氧化还原)存在协同作用，反应机理如图S2(见本文支持信息)所示. 在B酸作用下，苯甲醇被活化成苄基碳正离子，三甲苯在Fe位点上形成活化后的三甲基苯，最终结合生成BTMB. 其中，Fe负载量为1%的样品具有最高的转化率(59.3%)和BTMB选择性(83.2%). 这是由于材料所具有的有序贯通等级孔道结构和高比表面积有利于均三甲苯和苯甲醇的吸附以及产物的及时逸出. 更重要的原因是Fe充当了氧化还原活性中心，促进了苯甲醇向中间态物种的活化，相较于酸催化过程，反应中氧化还原过程占据主导地位，而由于HZSM-5-1%Fe具有最高比例的活性Fe物种[铁氧八面体(六配位)及离子交换位中的孤立Fe^{3+}物种]，因此具有最高的转化率. Fe负载样品对目标产物的选择性均保持在较高水平(~80%)，而选择性主要受到苯甲醇副反应进行程度的影响. 过多强酸会促进苯甲醇自醚化形成二苯醚，而较多弱酸则抑制副反应进行[42]. 结合前述表征结果可知，Fe的负载提高了催化剂的弱酸酸量，而强酸酸量几乎未变，因此Fe改性样品具有更高的选择性. 与Con-ZSM-5相比，HZSM-5-1%Fe的转化率提升了38.1%，选择性提升了20.7%，表明等级孔道结构与Fe负载改性具备协同提升作用. 对催化性能最优的HZSM-5-1%Fe样品进行了循环催化测试以探究其循环稳定性，结果如图9(B)所示. 在经过5次循环使用后，苯甲醇的转化率和BTMB的选择性均未发生明显衰减，表明材料具有良好的稳定性.

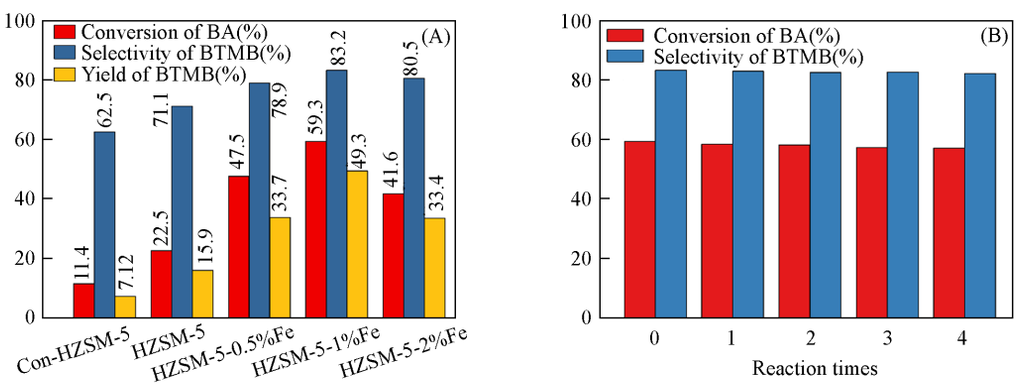


Fig. 9 Catalytic performance of Con-ZSM-5 and Fe/HZSM-5 in alkylation of mesitylene and benzyl alcohol(A) and cycling performance of HZSM-5-1%Fe(B)

3 结　论

使用有序大孔-介孔碳作为硬模板，结合水蒸气辅助晶化策略，一步原位合成了具有晶内有序贯通大孔-介孔-微孔等级结构的Fe/HZSM-5分子筛，有效提升了客体大分子在分子筛中的流通扩散性能，构造了氧化还原活性Fe中心[离子交换位及铁氧八面体(六配位)中的孤立Fe^{3+}]，突破了传统微孔ZSM-5分子筛对间三甲苯的烷基化反应的扩散与单一酸催化活性的限制. 该反应中氧化还原过程占据主导地位. 当Fe负载量为1%时，苯甲醇转化率最高达到59.3%，BTMB选择性达到83.2%，与传统微孔ZSM-5分子筛相比，苯甲醇转化率提升38.1%，产物选择性提升20.7%. 本文采用的等级孔道构建与Fe负载改性的双重策略为开发新型高效金属改性等级孔分子筛催化材料提供了新的研究思路.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240095.

参　考　文　献

[1] Cuong N. D., Hoa N. D., Hoa T. T., Khieu D. Q., Quang D. T., Quang V. V., Hieu N. V., *J. Alloys Compd.*, **2014**, *582*, 83—87
[2] Nair D. S., Kurian M., *J. Saudi Chem. Soc.*, **2019**, *23*(2), 127—132
[3] Yao Y. T., Lyu J. M., Yu S., Liu Z., Li Y., Li X. Y., Su B. L., Chen L. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(8), 20220090 (姚伊婷, 吕佳敏, 余申, 刘湛, 李昱, 李小云, 苏宝连, 陈丽华. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(8), 20220090)
[4] Hentit H., Bachari K., Ouali M. S., Womes M., Benaichouba B., Jumas J. C., *J. Mol. Catal. Chem.*, **2007**, *275*(1/2), 158—166

[5] Chen W. Q., Lyu J. M., Yu S., Liu Z., Li X. Y., Chen L. H., Su B. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(6), 20220086(陈玮琴, 吕佳敏, 余申, 刘湛, 李小云, 陈丽华, 苏宝连. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(6), 20220086)
[6] Liu B., Liao Z., Xiao X., Gan S., Luo R., Wu Y., Chen H., Fang Y., Dong J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, *59*(31), 13932—13939
[7] Izumi Y., Ogawa M., Urabe K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1995**, *132*(1), 127—140
[8] Koyande S. N., Jaiswal R. G., Jayaram R. V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*(3), 908—913
[9] Choudary B. M., Kantam M. L., Sateesh M., Rao K. K., Santhi P. L., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1997**, *149*(1), 257—264
[10] Pai S. G., Bajpai A. R., Deshpande A. B., Samant S. D., *Synth. Commun.*, **1997**, *27*(13), 2267—2273
[11] Xu D., Abdelrahman O., Ahn S. H., Guefrachi Y., Kuznetsov A., Ren L., Hwang S., Khaleel M., Al Hassan S., Liu D., Hong S. B., Dauenhauer P., Tsapatsis M., *Aiche J.*, **2019**, *65*(3), 1067—1075
[12] Bachari K., Cherifi O., *Catal. Commun.*, **2006**, *7*(12), 926—930
[13] Huang J., Liu B., Liao Z., Chen H., Yan K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, *58*(36), 16636—16644
[14] Díaz E., Ordóñez S., Vega A., Auroux A., Coca J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, *295*(2), 106—115
[15] Leng K., Sun S., Wang B., Sun L., Xu W., Sun Y., *Catal. Commun.*, **2012**, *28*, 64—68
[16] Bachari K., Cherifi O., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *260*(1/2), 19—23
[17] Bachari K., Millet J. M. M., Benaïchouba B., Cherifi O., Figueras F., *J. Catal.*, **2004**, *221*(1), 55—61
[18] Choudhary V. R., Jana S. K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, *224*(1/2), 51—62
[19] Groen J. C., Brückner A., Berrier E., Maldonado L., Moulijn J. A., Pérez-Ramírez J., *J. Catal.*, **2006**, *243*(1), 212—216
[20] Bian K., Hou Z. G., Duan X. R., Li X. G., Chang Y., Cao H., Zhang A. F., Guo X. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(4), 784—792(边凯, 候章贵, 段欣瑞, 李孝国, 常洋, 曹辉, 张安峰, 郭新闻. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(4), 784—792)
[21] Choudhary V. R., Jana S. K., Kiran B. P., *Cat. Lett.*, **1999**, *59*, 217—219
[22] Sun M. H., Zhou J., Hu Z. Y., Chen L. H., Li L. Y., Wang Y. D., Xie Z. K., Turner S., van Tendeloo G., Hasan T., Su B. L., *Matter*, **2020**, *3*(4), 1226—1245
[23] Chen L. H., Sun M. H., Wang Z., Yang W., Xie Z., Su B. L., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*(20), 11194—11294
[24] Saxena S. K., Viswanadham N., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *392*, 384—390
[25] Wang Y., Sun Y., Lancelot C., Lamonier C., Morin J. C., Revel B., Delevoye L., Rives A., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *206*, 42—51
[26] Liu B., Huang J., Yan J., Luo R., *New J. Chem.*, **2021**, *45*(19), 8639—8646
[27] Xie X. L., Liu Z., Lyu J. M., Yu S., Li X. Y., Su B. L., Chen L. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(10), 20230109(谢小兰, 刘湛, 吕佳敏, 余申, 李小云, 苏宝连, 陈丽华. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(10), 20230109)
[28] Li J., Xu C., Lou L. L., Zhang C., Yu K., Qi B., Liu S., Wang Y., *Catal. Commun.*, **2013**, *38*, 59—62
[29] Jiang Y., Lin K., Zhang Y., Liu J., Li G., Sun J., Xu X., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, *445*, 172—179
[30] Arafat A., Alhamed Y., *J. Porous Mater.*, **2009**, *16*(5), 565—572
[31] Zhou Z., Jiang R., Chen X., Wang X., Hou H., *J. Solid State Chem.*, **2021**, *298*, 122132
[32] Ma L. N., *Study on the Synthesis, Characterization and Denitration Performance of Fe-ZSM-5 Zeolite*, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, **2013**(马罗宁. Fe-ZSM-5分子筛的合成、表征及其脱硝性能的研究, 南京: 南京理工大学, **2013**)
[33] Zhang J., Zhou A., Gawande K., Li G., Shang S., Dai C., Fan W., Han Y., Song C., Ren L., Zhang A., Guo X., *ACS Catal.*, **2023**, *13*(6), 3794—3805
[34] Leng K., Ren Y., Wang W., Wang R., Gao K., Li X., *ChemistrySelect*, **2022**, *7*(41), e202201405
[35] Du T. Y., *Study of Core-shell Fe-ZSM-5 for DeNOx*, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, **2016**(杜天宇. 核壳结构Fe-ZSM-5的制备及脱硝性能研究, 南京: 南京理工大学, **2016**)
[36] Yu D., *Study on the NOx Removal Performance and Mechanism over Fe-ZSM-5 Catalysts in the SCR Reaction*, Jiangsu University, Zhenjiang, **2022**(于丹. Fe-ZSM-5分子筛SCR催化剂NO*x*脱除性能及机理研究, 镇江: 江苏大学, **2022**)
[37] Xiao P., Wang Y., Osuga R., Kondo J. N., Yokoi T., *Adv. Powder Technol.*, **2021**, *32*(4), 1070—1080
[38] Yuan M., Deng W., Dong S., Li Q., Zhao B., Su Y., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *353*, 839—848
[39] Tan P., *J. Catal.*, **2016**, *338*, 21—29
[40] Jiang X., Su X., Bai X., Li Y., Yang L., Zhang K., Zhang Y., Liu Y., Wu W., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**, *263*, 243—250
[41] Nai S., Liu X., Liu W., Zhang B., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *215*, 46—50
[42] Yuan B., Li Y., Wang Z., Yu F., Xie C., Yu S., *Mol. Catal.*, **2017**, *443*, 110—116

(Ed.: X, N, K, M)