

膨润土固体酸催化剂的制备及性能研究

徐燕玲 慎 炼

(浙江工业大学,杭州 310014)

摘要 用不同酸对膨润土进行酸化处理得到活性白土,并以活性白土为载体浸渍负载氯化铁,得到 FeCl_3 膨润土固体酸催化剂;以四氢呋喃阳离子开环聚合为探针反应,考察酸化条件对 FeCl_3 膨润土催化剂性能的影响;利用 XRD、BET、SEM 及正丁胺滴定法对催化剂进行表征。结果表明,在质量分数为 25% 的硝酸 98 °C 下酸化 2 h,制备的催化剂性能最佳,用于四氢呋喃聚合反应,转换率最高可达到 58.53%;证实酸化过程对催化剂的孔结构、比表面积和表面酸性的影响明显,载体孔结构均匀,酸性较强的催化剂适宜 THF 开环聚合反应。

关键词 固体酸催化剂;膨润土;氯化铁;酸化

中图分类号 TQ426.64

文献标识码 A

DOI 10.3969/j.issn.1006-6829.2011.01.004

膨润土是以蒙脱石为主要成分的含水硅铝酸盐类,自身含有 B 酸和 L 酸中心,能进行阳离子交换,经过改性的膨润土,酸性和表面积都有较大提高,既可单独作为固体酸催化剂,也可作催化剂载体^[1-2]。现今,这类催化剂已成功应用于裂化、氧化、加氢和聚合等方面^[3-6]。

聚四氢呋喃(PTHF),又名聚四亚甲基醚二醇(PTMEG),也称四氢呋喃均聚醚,主要用于氨纶纤维、聚氨酯和共聚酯醚等领域。其生产方法主要有高氯酸-醋酸酐法、氟磺酸催化剂法、固体酸催化剂法以及杂多酸催化剂法。其中,固体酸催化剂法采用连续生产工艺,操作相对安全,产品质量容易控制,操作费用较低,对人身及环境无危害,正在成为 PTMEG 的主要生产工艺。而催化剂是此工艺的关键技术之一。

本研究通过浸渍法将 FeCl_3 负载在经过硝酸酸化改性的膨润土上而制得性质稳定的 FeCl_3 膨润土固体酸催化剂,应用于四氢呋喃阳离子开环聚合反应,并借助 X 射线衍射(XRD)、比表面积分析仪(BET)、扫描电子显微镜(SEM)及正丁胺滴定法等表征手段,探讨了催化剂制备工艺的酸化过程对催化性能的影响,为四氢呋喃聚合反应膨润土固体酸催化剂的开发与改进提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

主要试剂:浙江某公司生产的无沙膨润土;四氢呋喃(THF)、乙酸酐(Ac_2O)、三氯化铁、硝酸,均为 AR 试剂。

1.2 催化剂制备

将膨润土与一定含量的酸溶液混合,回流搅拌 2 h,抽滤,用去离子水洗滤饼至 pH 为 2.0 左右,抽滤,所得滤饼在 150 °C 下干燥至恒量,研细(过筛孔 0.15 mm 分样筛)即得活性白土。

将氯化铁配成一定含量的溶液与活性白土混合,搅拌、浸渍,烘干水分后 400 °C 焙烧 3 h,即得 FeCl_3 膨润土固体酸催化剂。

1.3 THF 聚合反应

在装有温度计和电动搅拌器的四口烧瓶中,依次加入催化剂、精制的 THF 和乙酸酐混合液,在 40 °C 水浴中反应 5 h^[7]。反应结束后,分别用无水乙醇和热蒸馏水清洗反应物,抽滤,滤液先常压蒸馏除去未反应的 THF、水、乙醇及乙酸酐水解产物乙酸,再减压蒸馏除去相对分子质量较低的聚合物。用称量法测定反应的收率,用粘度法测 PTMEG 的相对粘均分子质量(M_η)。

1.4 分析表征

晶相分析采用 XRD(X' Pert Pro),扫描范围: $0^{\circ}\sim 50^{\circ}$,管电压 40 mV、电流 30 mA;表面积及孔结构分析在 ASAP2020 系列全自动比表面积及中孔、微孔分析仪上进行,采用氮气为吸附质;利用 SEM 表征催化剂表面形貌的特征;以二甲基黄($pK_a=3.3$)、结晶紫($pK_a=0.8$)为指示剂,采用正丁胺滴定法测定催化剂在($0.8 < H_0 \leq 3.3$)的酸量,用正丁胺滴定法测定固体酸催化剂的酸强度和酸量^[8]。采用 Nicolet 170SX 红外光谱仪(FT-IR)测定产物的红外光谱,波数 $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 1 cm^{-1} 。

2 结果与分析

2.1 催化剂制备

2.1.1 XRD 表征结果分析

采用 XRD 对膨润土为载体制备的 FeCl_3 膨润土固体酸催化剂的晶相分布,其进行分析,结果见图 1。

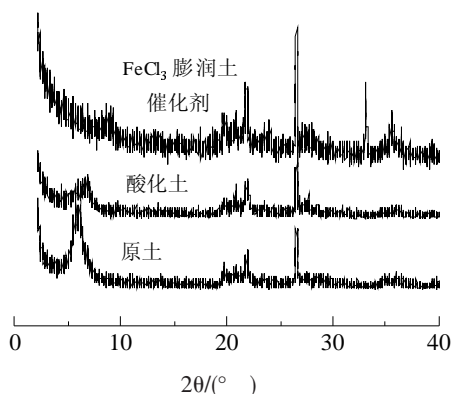


图 1 载体及催化剂的 XRD

Fig 1 XRD patterns of catalyst samples

图 1 中,原土的 $2\theta=5.7^{\circ}$ 峰是膨润土的特征峰,酸化膨润土和催化剂的主要特征峰强度明显降低,谱峰宽化,表明酸化膨润土的结晶度降低; $2\theta=19.0\sim 22.3^{\circ}$ 是 SiO_2 特征峰。图中没有出现 Fe_2O_3 特征峰,说明铁物种以其他形式高度分散在膨润土表面或部分进入酸化土层间。

2.1.2 N_2 吸附-脱附

图 2 是对硫酸酸化土和硝酸酸化土通过 N_2 吸附-脱附经 BJH 法测得的孔径分布曲线。

由图 2 可知硝酸酸化土具有单一的孔径分布,孔径在 3.9 nm 左右;而硫酸酸化土不具备单一孔径分布,孔径分布不均匀。通过 BET 法计算得到硫酸酸化土和硝酸酸化土的表面积分别为 74.67 和 $96.17\text{ m}^2/\text{g}$,可见用硝酸酸化膨润土制备的载体各项指标较佳。膨润土酸改性过程中发生层离,经过焙烧后形成中孔结构,活性位与中孔结构密切相关^[9]。

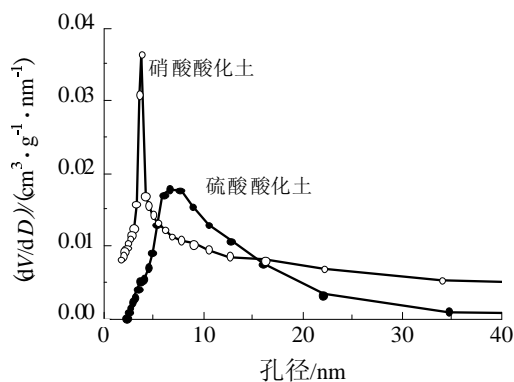
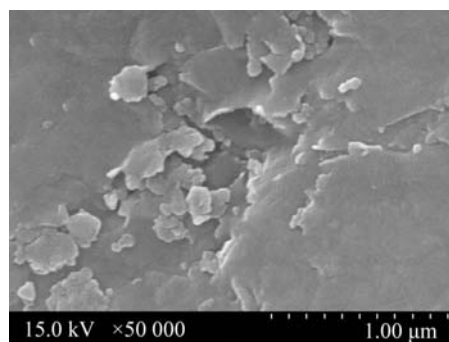


图 2 孔径分布曲线

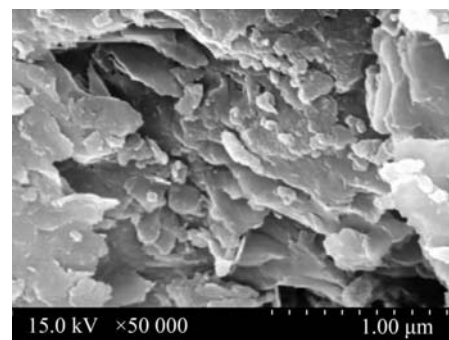
Fig 2 Pore size distribution curve

2.1.3 SEM 表征

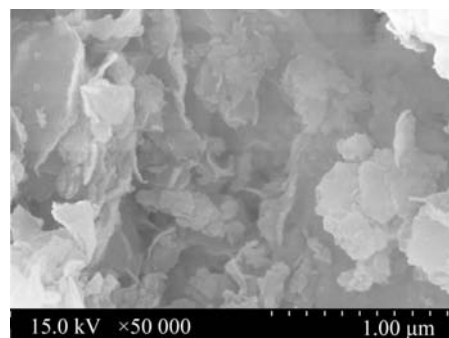
图 3 为原土、酸化土和 FeCl_3 膨润土固体酸催化剂的扫描电镜。



(a)原土



(b)酸化土



(c) FeCl_3 膨润土固体酸催化剂

图 3 扫描电镜图片

Fig 3 Scanning electronic microscopy

从图3中可以看出,各样品均具有层状结构,酸化土的层间距比原土增大,说明硝酸溶去了膨润土层间的杂离子和部分层状结构中的离子,从而扩大膨润土层间距及表面积。从(c)催化剂照片可以看出,铁物种均匀分散在酸化土表面,并有部分进入层间,与XRD测试结果一致。

2.2 催化剂活性评价

2.2.1 酸化负载过程对催化剂活性的影响

用原土、酸化土、 FeCl_3 膨润土固体酸催化剂催化THF聚合反应,产物收率 y 与相对粘均分子质量如表1。

表1 不同形式膨润土的催化性能

Tab 1 The catalytic activity of different bentonite samples

催化剂	$y/\%$	M_η
原土	0	0
酸化土	11.23	2 054
FeCl_3 膨润土固体酸	58.53	2 077

由表1可见,原土无催化性能,从膨润土本身的结构指标来看,远低于作为催化剂或催化剂载体所需,酸改性前其自身酸中心被杂质和其他杂离子所覆盖,没有催化活性;酸改性后,自身酸中心显露,但催化活性不高。酸改性主要是为后续负载铁盐提供良好的载体结构,孔径均匀、大小适中的孔结构和较大的比表面积。负载铁盐均匀分散于载体表面或进入孔道内形成稳定的酸中心、酸量增加,催化剂具有较高活性。

2.2.2 酸化方式对催化剂活性的影响

用质量分数为30%的不同酸溶液对膨润土进行酸改性,负载铁盐制得催化剂,研究结果如表2。

表2 不同酸酸化膨润土对催化剂的影响

Tab 2 Effect of different acids on catalytic activity

酸	$y/\%$	M_η
硝酸	42.60	1 808
盐酸	36.20	1 865
乙酸	21.36	838
硫酸	17.08	2 470
磷酸	9.51	1 478

由表2可知,以硝酸改性的酸化土为载体制得的催化剂产物收率最高,其次是盐酸,磷酸酸化的产物收率最低;以硫酸酸化制得催化剂产物的相对粘均分子质量最高。目前应用最多的是相对粘均分子质量在700~3 000的PTHF,因此,用硝酸改性膨润土制备催化剂最佳;产物收率最高,PTHF相对

分子质量符合要求。

这是因为固体酸催化THF聚合反应,产物的收率和相对分子质量分别与催化剂的酸中心数目和孔径相关,酸中心数目越多产物收率越高,在一定孔径范围内,产物相对分子质量随孔径的增大而增大^[10]。

结合2.1节表征结果,证实用硝酸酸化土做载体,表面积较大、负载铁盐后形成的酸中心数目较多、产物收率较高。聚合物分子链在小孔径催化剂上反应,易脱落而终止链的进一步增长。硝酸酸化土孔径比硫酸酸化土有效孔径小,相应的产物相对分子质量低。

2.2.3 聚合物结构测定

以 FeCl_3 膨润土固体酸为催化剂,乙酐为引发剂合成的聚合产物PTMEG乙酸二酯的FT-IR谱如图4所示。

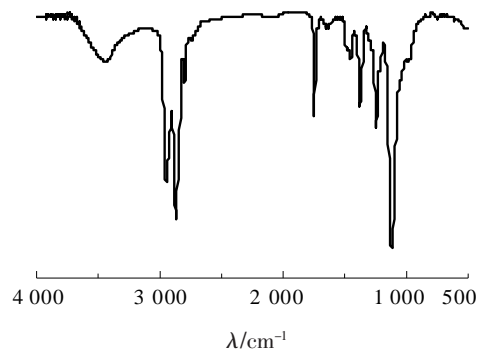


图4 聚合产物的红外图谱

Fig 4 FT-IR spectrum of the polymerization product

由图4可见,3 480.0 cm^{-1} 相应于游离—OH的吸收峰,2 945.1、2 857.0、1 456.0、1 360.1、1 250.0 cm^{-1} 是不同位置上的— CH_2 各种振动所产生的吸收峰;而1 114.1 cm^{-1} 表明产物含有C—O—C键。此外,1 740.7 cm^{-1} 是羰基的伸缩振动峰,表明产物是PTMEG的单酯或二酯。

3 结论

膨润土用质量分数为25%的硝酸在98 $^{\circ}\text{C}$ 下酸化2 h制得载体,在过量氯化铁溶液中负载制得 FeCl_3 膨润土固体酸催化剂,用于THF的开环聚合,THF转化率最高可达58.53%,PTHF相对粘均分子质量可达2 077。

采用XRD、BET、SEM及正丁胺滴定法对催化剂进行表征,证实酸化过程对催化剂的孔结构,比表面积和表面酸性的影响明显。载体孔结构均匀、酸性较强的催化剂适宜THF开环聚合反应。

(下转第54页)

- for preparing catechol and hydroquinone: US,3920756[P]. 1975-11-18.
- [20] Drauz Karlheinz Dipl Chem Dr, Kleemann Axel Dipl Chem Dr. Process for the production of pyrocatechin and hydroquinone: DE,3308737[P]. 1984-09-13.
- [21] M Costantini, E Garcin, M Gubelmann, et al. Method for the hydroxylation of phenols and phenol ethers: EP,385882[P]. 1990-09-05.
- [22] Taramasso Marco, Perego Giovanni, Notari Bruno. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: US,4410501[P]. 1983-10-18.
- [23] 宋健,王军波,鹿明,等. 钛硅分子筛应用于苯二酚合成的研究[J]. 化学工业与工程, 2002, 19(2): 159-162.
- [24] 于剑锋,吴通好. 邻苯二酚与对苯二酚的生产与研究现状[J]. 精细石油化工, 1997(6): 28-35.
- [25] 赵玉英,何沐光,刘景福. 杂多酸(盐)在苯酚羟化反应中的催化活性[J]. 东北师大学报:自然科学版, 1997(2): 41-44.
- [26] Varagnat J. Hydroquinone and pyrocatechol production by direct oxidation of phenol[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1976,15(3): 212-215.
- [27] 汪宝和,刘邦孚. 邻苯二酚的合成及研究进展[J]. 化工进展, 1999(1): 23-25.
- [28] Chao-Yang Hsu, Lyons James E. Production of Hydroquinone: EP,93540[P]. 1983-11-09.
- [29] 赵玉娥,张恒彬,孙家锤. 有隔膜电解槽中苯的间接电氧化[J]. 现代化工, 2001,21(11): 31-34.
- [30] 杨丽娟,田玫,崔瑞海,等. 苯酚在 Ti/PbO₂ 电极上的电氧化反应[J]. 分子科学学报, 2008,24(5): 329-332.
- [31] 田玫,崔瑞海,张恒彬. 对甲基苯酚电催化氧化机理[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(7): 1420-1423.
- [32] N P Greco. Hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol: US,3953509[P]. 1976-04-27.

(上接第 18 页)

参考文献

- [1] Laboratoire De Chimie Des Polymères, Département De Chimie, Faculté Des. Polycondensation of tetrahydrofuran with phthalic anhydride induced by a proton exchanged montmorillonite clay[J]. Int J Mol Sci, 2003(4): 312-325.
- [2] M M Al-Esaimi. Catalytic polymerization of acrylonitrile by khulays bentonite[J]. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2007,2(1): 6-1.
- [3] O O James, M A Mesubi, F A Adekola, et al. Bleaching performance of a nigerian (yola) bentonite[J]. Latin American Applied Research, 2008,38: 45-49.
- [4] 李春华,丁斌,郝凤岭. 酸化膨润土催化合成草酸二丁酯[J]. 工业催化, 2008,16(7): 61-65.
- [5] 罗成刚,廖丹葵,童张法. 改性膨润土在有机反应中的应用[J]. 化工进展, 2002,21(3): 218-221.
- [6] 郭锡坤,张俊豪,韩宝诚. 介孔交联蒙脱土固体酸催化剂的结构与性能[J]. 无机化学学报, 2005,10(21): 1483-1489.
- [7] 尹红,陈志荣,杨政,等. 杂多酸-乙酐催化四氢呋喃聚合的反应机理[J]. 化学反应工程与工艺, 1999,15(3): 288-293.
- [8] 田部浩三. 新固体酸和碱及其催化作用[M]. 北京:化学工业出版社, 1992: 4-13.
- [9] 李庆伟,周春晖,葛忠华,等. 蒙脱土改性催化材料的研究进展[J]. 工业催化, 2002,10(4): 55-59.
- [10] Tohru Setoyama, Mitsuharu Kobayashi, Yoshio Kabata, et al. New industrial process of PTMG catalyzed by solid acid[J]. Catalysis Today, 2002,73: 29-37.

(上接第 49 页)

- [6] 吴观丽. 氯硅烷的醇解及硅烷偶联剂合成[J]. 化学学报, 1980,48(10): 484-488.
- [7] 杨春莉,李爱杰,卢占军. 甲基三甲氧基硅烷的制备[J]. 应用科技, 2000,27(10): 27-28.
- [8] 陈利明,陈清,田军昊. 甲基三甲氧基硅烷合成工艺研究[J]. 浙江化工, 1996,27(3): 16-17.
- [9] 姜振华,陈发德,张进. 溶剂法合成甲基三甲氧基硅烷[J]. 有机硅材料, 2005,19(5): 18-20.
- [10] 肖俊平,赵家旭. 甲基三甲氧基硅烷的制备工艺: 中国, 101348497 [P]. 2009-01-21.
- [11] 李秀娟,赵洪刚. 提高 CH₃SiCl₃ 醇解反应的收率研究[J]. 化工科技, 2001,9(3): 30-32.
- [12] Bans Eniotl, Eberhart Suzanne T. Synthesis of alkyl cycloalkyl dialkoxysilanes: US,4777278[P]. 1988-10-11.
- [13] 彭召林,徐鸣. 环己基甲基二甲氧基硅烷的合成[J]. 湖南化工, 1998,28(3): 29-30.
- [14] 杨春莉,周春艳,李丽,等. 甲基环己基二甲氧基硅烷的合成[J]. 化学工程师, 2004(4): 12-13.
- [15] Sato Norio, Murakami Nobuhito. Production of cycloalkylsilane JP,4036288[P]. 1992-02-06.
- [16] 胡慧萍,汪绍弟. 甲基苯乙基二氯硅烷和甲基环己基二氯硅烷的合成[J]. 化学世界, 1993,34(7): 336-338.
- [17] P John, W Feichtner, W Graf, et al. Process for preparing acyloxysilanes: CA1133499[P]. 1982-10-12.
- [18] E T Rasmussen, B A Schroeder, M A Walker. Process for preparing acyloxysilanes: US,5387706[P]. 1995-02-07.
- [19] 刘丹凤. 合成甲基三乙酰氧基硅烷的研究[J]. 化学工程师, 2002(6): 63-64.
- [20] 卜志扬,范宏,谭军. 低氯含量甲基三乙酰氧基硅烷的合成与表征[J]. 科技通报, 2007,23(5): 715-717.
- [21] 钟桂云,张招贵,黄旺生. 甲基二烯丙基乙氧基硅烷的合成[J]. 化工新型材料, 2006,34(7): 71-73.
- [22] 于菲,渠源,田来进. γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的合成[J]. 曲阜师范大学学报, 2009,35(4): 76-80.