

镁铝复合金属氧化物结构、催化性能及其在一步法制备醇醚醋酸酯中的应用

周燕婷 李 峰 杜以波 D G Evans* 段 雪**

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 制备了镁铝复合金属氧化物(LDO), 并采用 X-射线衍射(XRD)、低温氮吸附等分析手段研究了其晶体结构、孔隙结构、晶体形貌等特征。同时, 将它应用于一步环氧化法合成丙二醇乙醚乙酸酯反应中, 探讨了其催化性能, 并对反应条件进行了优化。

关键词: 镁铝复合金属氧化物; 水滑石; 催化性能; 一步法

中图分类号: TQ 132.1; TQ 138.1; TQ 325.6

引 言

醇醚醋酸酯由于分子内双官能团的存在, 对纤维素、树脂、树胶等多种高分子材料有良好的溶解能力, 其中丙二醇乙醚乙酸酯(MEA)是一种用途广泛的有机溶剂, 可用于医药、油漆、涂料等领域。国外对 MEA 的合成研究始于 80 年代, 目前国内尚无工业化生产。环氧丙烷(PO)与乙酸乙酯(AE)可通过环氧化法一步合成 MEA。这种一步法新工艺与传统酯化法和酯交换法相比, 具有工艺路线短、产品精制容易等特点。一步法反应中较为成功的催化剂为 $ZrCl_4$ ^[1], 但也存在对同系物选择性不高、催化剂回收难等问题

镁铝复合金属氧化物(LDO)是由碳酸根型水滑石(LDH)在 500~600 °C 时分解得到。LDO 具有很高的热稳定性和比表面, 可作为酸碱双功能催化剂^[2], 对某些碱性催化反应如羟醛缩合^[3]和 2-丙醇分解^[4]有很好的催化性能。LDO 与传统的均相催化剂相比, 反应副产物少、后处理容易, 是一种很有工业开发前景的新型碱性催化材料。为此, 在对所制备的 LDO 进行晶体结构、孔隙结构、晶体形貌研究的基础上, 探讨了 LDO 作为碱性催化剂对一步法合成丙二醇乙醚乙酸酯的催化性能, 同时也进行了反应条件优化。

1 实 验

1.1 样品制备

LDH 制备^[5] 将一定量的 NaOH、 Na_2CO_3 和 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶液, 常温下并流方式滴入盛有适量二次蒸馏水的三口瓶中, 控制滴速, 保持 pH 值为 10~11, 强烈搅拌。滴加完毕后, 将沉淀液在 70 °C 下陈化 24 h, 抽滤, 滤饼制浆水洗数次, 70 °C 下烘干 24 h, 得到 LDH。

LDO 制备 将制得的 LDH 充分研细, 取适量于坩埚中, 放入马福炉, 500 °C 下煅烧 3 h, 制得 LDO。

1.2 MEA 合成

量取一定摩尔比的乙酸乙酯和环氧丙烷及适量催化剂, 加入高压釜中, 密封, 升温至 185 °C 恒温反应 2.5 h, 冷却至室温。反应液用气相毛细色谱分析, 主机为 SP3400 气相色谱分析仪, 数据采集及处理系统为 AST486-SC1100 色谱工作站。

1.3 催化剂的表征

用日本理学 RigakuD/max-3B 型 X-射线粉末衍射仪(CuK 射线)表征晶体结构; 用意大利 SORP-TOMATIC1800 型吸附仪, 180 °C 真空脱气, 低温氮吸附, 测定催化剂的孔隙结构; 用日立 H-800 型透射电镜进行 TEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 LDO 的结构分析

2.1.1 LDO 的晶体结构 对比煅烧前后 LDH 和

收稿日期: 1999-05-08

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-A12-04-04)

第一作者: 女, 1974 年生, 工学硕士

* 英国 Exeter 大学化学系; ** 通讯联系人

LDO 的 XRD 谱图, 由图 1 可见: 具有明显层状结构且结晶度良好的 LDH 经煅烧后, 其层状结构的特征峰消失, 说明其有序层状结构已经被破坏。而在 $2\theta = 43.44^\circ$ 和 62.80° 处出现两个衍射峰, 将其与 MgO 的结构参数^[2]进行对照。当 LDO 的峰值分别为 0.21 nm, 0.15 nm 时, 其相对强度分别为 100%, 67%; 当 MgO 的峰值分别为 0.21 nm, 0.15 nm, 0.12 nm 和 0.24 nm 时, 相对强度分别为 100%, 52%, 12%, 10%。由此可见: LDO 具有与 MgO 相似的结构, 从其 XRD 谱图未发现其它晶相存在, 这说明煅烧后的水滑石中 Al 可能不是以 Al_2O_3 的物相存在, Al 嵌入到 MgO 的晶格中, 取代部分 Mg 的位置, 但又不破坏 MgO 原有的晶体结构。

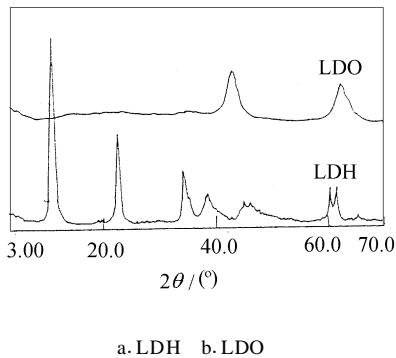


图 1 LDH 和 LDO 的 XRD 图
Fig 1 The XRD patterns of LDH and LDO

2.1.2 LDH 及 LDO 的孔隙结构特征 从图 2 可见: 按 BDDT 分类, LDH 的吸附等温线为 H_2 型, 在相对压力较高时出现毛细凝聚现象, 可认为是过渡孔发达物质。在中等相对压力以上, 吸脱附等温线出现一滞后环, 从滞后环的形状可看出脱附曲线与 B 型类似, 说明样品具有平板的狭缝孔, 这也从另一侧面证明了 LDH 的层状结构 (v_d 为吸附量)。

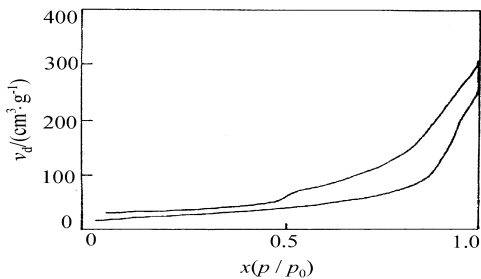


图 2 LDH 的氮吸脱附等温线
Fig 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherm on LDH

如图 3 所示, LDO 的吸附曲线为 H_3 型, 根据低对比压力下的吸附特征, 可知 LDO 有一定的微孔, 在相对压力较高时也出现了毛细凝聚现象, 说明 LDO 同时存在一定量的过渡孔, 吸脱附曲线无滞后环, 证明 LDH 的有序层状结构被破坏, 孔的形状发生变化, 不再具有平行板孔特征。

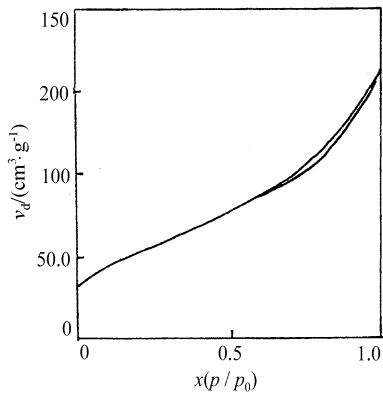


图 3 LDO 的氮吸脱附等温线
Fig 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm on LDO

从按平行板孔模型计算得出的 LDH 的孔径分布图 (图 4) 和按圆筒型孔模型计算得到的 LDO 的孔径分布图 (图 5) 可看出, LDH 的孔径分布 $dV/d d$ 较宽, 最可几孔直径为 3.02 nm, 经煅烧后分布在 1.6 ~ 4.0 nm 的微孔量大大增加, 最可几孔直径为 1.64 nm, 比表面由 $105.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $182.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。与 LDH 相比, LDO 的孔径分布较均匀, 微孔量增加, 因此其比表面大大增加。对于 LDO 孔的来源, 可能在煅烧过程中, 升温速度较快, 层板羟基脱水和 CO_2 以气体形式逸出, 气化速度大于扩散速度,

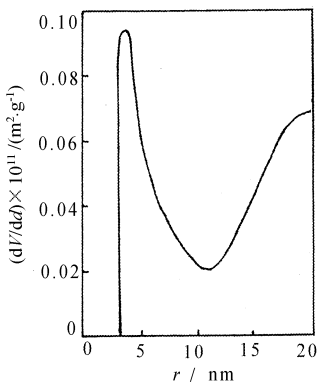


图 4 LDH 的孔径分布图
Fig 4 Pore size distribution of LDH

内压增加,导致层板崩塌,水滑石的有序结构被破坏,形成孔隙。

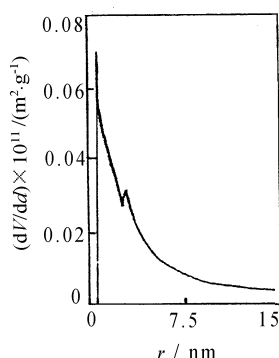


图5 LDO的孔径分布图
g 5 Pore size distribution of LDO

2.2 LDO的催化性能研究

由于LDO具有与MgO相似的晶体结构,而MgO的碱中心^[6]来自于其表面 O^{2-} ,故LDO的碱性来源和分布应与MgO相似^[2],同时在LDO晶体结构中Al的嵌入可使其表现出一定程度的酸性。将其应用于一步法合成丙二醇乙醚乙酸酯,对其催化性能进行了研究。表1所列的是LDO与均相催化剂 $ZrCl_4$ 对比的实验结果,主要产物为丙二醇乙醚乙酸酯(MEA)、丙二醇单乙醚(EP)、2,5-二甲基1,4-二氧六环同系物(DMD)、聚合度 n 大于1的醇醚酯酸酯的同系物和其它未知产物。

表1 催化剂作用下的反应结果

Table 1 The reaction results on different catalysts

催化剂	PO 转化率 / %	选 择 性 / %				
		MEA	同系物	EP	DMD	其它
LDO	96.3	22.6	70.0	2.8	0.3	4.2
$ZrCl_4$	94.8	34.7	46.5	10.4	1.8	6.8

由表1可以看出,LDO具有很高的活性,与路易斯酸催化剂 $ZrCl_4$ 的催化活性相当,对醇醚酯酸酯类同系物的选择性也很高,其它杂质生成量很少,但其对MEA的选择性不及 $ZrCl_4$ 。究其原因,LDO作为一种固体碱催化剂,具有较大的比表面,其表面的碱性位可充分与反应物接触,因此具有较高的催化活性,LDO表面活性中心的性质也决定了反应物不宜发生其它副反应,从而产物杂质很少。但其产物分布较宽,这与其孔隙结构有关。LDO的最可几孔直径为1.64 nm,反应物进入催化

剂孔道反应生成MEA后可继续反应生成同系物,若能控制LDO的孔径大小可望充分利用其择形性提高对MEA的选择性。LDO与传统的酸性催化剂相比,价格便宜、催化剂分离容易、反应副产物少。而 $ZrCl_4$ 因酸性活性中心本身性质的影响可发生链转移反应,导致有较多DMD杂质生成。LDO的工业开发优越性大大超过均相催化剂。

2.3 催化反应条件的优化

2.3.1 反应温度 表2为不同温度下的反应结果。可以看出,当温度低于140℃时,PO转化率随温度升高增加很快,当温度处于140~185℃时,变化平缓,温度超过185℃以后,PO转化率有所下降。这些结果说明该反应的活化能较大,较低温度不利于反应物分子活化,但该反应是一强放热反应,继续升高温度,平衡向逆方向移动,对反应的转化率并无益处。

表2 不同温度下的反应结果*

Table 2 The reaction results at different temperatures

温度/℃	PO 转化率/ %	达到最终转化率 所需时间 t/ min	选择性/ %	
			$n = 1$	$n > 1$
100	52.21	228	7.70	10.87
120	89.85	160	11.74	17.39
140	97.72	60	18.39	16.23
160	95.09	40	19.65	20.99
185	96.27	0	22.64	22.16
200	92.99	0	16.51	26.42

* AE与PO的摩尔比为1:1;催化剂用量为环氧丙烷的4%。

185℃以前,MEA选择性随温度升高呈缓慢增加趋势,在185℃以后略有下降。本反应是一串行反应,PO可与MEA继续反应生成多丙二醇乙醚乙酸酯。主副反应的反应速率都与温度有关,当温度升高时,主副反应速率都上升,因而MEA选择性迅速提高,而当温度过高时,副反应活化能更大,其反应速率增加更快,因而作为串行反应的中间产物MEA的选择性反而有所下降。

2.3.2 催化剂用量 表3为不同催化剂用量下的反应结果。可以看出,随催化剂用量的增加,PO转化率和MEA选择性没有太大变化,而且从反应体系压力看,当升至指定温度时,所用催化剂质量分数 $w > 4\%$ 时压力不再发生变化,说明反应在指定温度以前已进行完毕,而所用催化剂 $w = 2\%$ 时,压力缓慢下降,反应速度较慢。可以看出,所用催

化剂 $w = 2\% \sim 4\%$ 之间属于动力学控制阶段，在 $4\% \sim 8\%$ 之间已能够提供足够的反应界面，进入热力学控制阶段。所用催化剂 $w = 4\%$ 时已能满足反应速度的要求，用量过大，将造成浪费。

表 3 不同催化剂用量下的反应结果 *

Tab 3 The reaction results at different catalyst quantity

w / %	PO 转化率 / %	t / min	选择性/ %		
			$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
2	94.18	120	19.84	12.26	7.01
4	96.27	0	22.64	14.06	8.10
6	96.63	0	21.76	13.74	5.34
8	97.37	0	22.64	11.58	6.33

* AE 与 PO 的摩尔比为 1 : 1；反应温度 185 $^{\circ}\text{C}$ ；反应时间 2.5 h。

2.3.3 反应物配比 表 4 为不同反应物配比下的反应结果。从表 4 可以看出，随着乙酸乙酯与 PO 配比的增加，PO 转化率基本未发生变化，MEA 选择性提高，说明进料摩尔比的增加抑制了副产物生

表 4 不同反应物配比下的反应结果 *

Tab 4 The reaction results at different ratios of reactants

乙酸乙酯与 PO 的摩尔比	PO 转化率 / %	选择性/ %				
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
1 : 1	96.27	22.64	14.06	8.10	4.74	2.76
2 : 1	97.16	25.46	12.48	6.72	3.65	1.76
3 : 1	97.24	32.25	13.60	6.00	1.86	0.48
5 : 1	97.26	46.10	20.88	9.00	0.76	微量

* 催化剂用量为环氧丙烷的 4%；反应温度 185 $^{\circ}\text{C}$ ；反应时间 2.5 h。

成。随着体系中乙酸乙酯的增加，PO 与乙酸乙酯反应的机会大大超过其与 MEA 接触发生副反应的机会，故 MEA 的选择性提高。但如果乙酸乙酯过量太大，目的产物浓度将降低，精制时耗能成本增加，反应器体积也增加，选择比例为 5 : 1 时较为适宜。

3 结 论

- (1) 镁铝复合氧化物 LDO 对一步法合成丙二醇醚醋酸酯有较为理想的催化性能。
- (2) LDO 具有与 MgO 类似的晶体结构。
- (3) LDO 与 Mg-Al 水滑石 LDH 相比具有较大比表面、较均匀孔径分布，微孔量大大增加。
- (4) LDO 做一步反应催化剂的最佳反应条件是乙酸乙酯与 PO 的摩尔比为 5 : 1，催化剂用量占环氧丙烷的 4.0%，反应温度 185 $^{\circ}\text{C}$ 。

参 考 文 献

[1] 贾林艳. 固体酸碱催化剂的制备及其在醇醚醋酸酯合成中的应用. [学位论文]. 北京 : 北京化工大学, 1998

[2] 杨锡尧, 任韶玲, 何晖, 等. 新型催化剂载体材料- 镁铝复合氧化物的制备及其物理化学性质. 分子催化, 1996, 10(2) : 88

[3] Reichle W T, Kang S Y, Everhardt D S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. J catal, 1986, 101 : 352

[4] Reichle W T. Catalytic reaction by thermally activated synthetic anionic clay minerals. J catal, 1985, 94 : 547

[5] 杜以波, 李峰, 段雪, 等. 影响水滑石晶体结构的因素. 燃料化学学报, 1997, 25(4) : 449

The structure and catalytical property of layered double oxides and the application for preparing 1-methyl-2-ethoxyethyl acetate

ZHOU Yan-ting LI Feng DU Yi-Bo D G Evans DUAN Xue

(Department of Applied Chemistry , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract : Layered double oxides were prepared and characterized by XRD and BET methods. The crystal structure , pore structure , crystal appearance were studied. The catalytical property of layered double oxides in the one step reaction of ethyl acetate and propylene oxide was investigated. The temperature , amount of catalyst and the ratio of the reactants in the reaction were optimized.

Key words : layered double oxides ; layered double hydroxide ; catalytical property ; one step reaction