

晶化温度对 Cs/SBA-15 催化乙酸乙酯羟醛缩合反应的影响

田翔, 田恒水*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:采用水热合成法于不同晶化温度制备 SBA-15 载体,并用浸渍法制备铯负载型催化剂,通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、ATR-FTIR 和 NH₃/CO₂-TPD 等手段对载体和催化剂的结构和性能进行表征。结果表明,晶化温度为 373 K 时,载体具有较致密的孔壁结构和合适的比表面积,使催化剂含有较多的碱位数量及合适的孔径,进而展示出较优的催化性能。当反应温度为 663 K、空速为 20 mL/[h·g(cat)],*n*(乙酸乙酯):*n*(甲醛)=2.5:1 时,丙烯酸乙酯和丙烯酸的总收率为 67%,总空时收率为 69.2 h⁻¹。

关键词:晶化温度;Cs/SBA-15;羟醛缩合;丙烯酸乙酯;丙烯酸

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0181-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.038

Effect of crystallization temperature on performances of Cs/SBA-15 in catalyzing aldol condensation of ethyl acetate

TIAN Xiang, TIAN Heng-shui*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:SBA-15 supports are prepared by hydrothermal method at different crystallization temperatures, and used to fabricate cesium-supported catalysts through impregnation method. The structure and acid-base properties of the supports and the catalysts are characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, ATR-FTIR and NH₃/CO₂-TPD. As the crystallization temperature remains at 373 K, the prepared SBA-15 support has denser silica wall structure and proper specific surface area, which makes the catalysts have more basic sites and proper pore diameter, exhibiting a better catalytic performance. Total yield of main products reaches 67% and the correlating summed space-time yield reaches 69.2 h⁻¹ when reaction temperature remains at 663 K, space velocity is 20 mL/(h·g⁻¹(cat)), and *n*(ethyl acetate):*n*(formaldehyde)=2.5:1.

Key words:crystallization temperature; Cs/SBA-15; aldol condensation; ethyl acrylate; acrylic acid

丙烯酸及其酯作为一类重要的有机合成原料,广泛应用于黏合剂、水性涂料、纺织、造纸和医药等领域^[1-2]。羟醛缩合法以煤路线生产的乙酸(酯)和甲醛为原料制备丙烯酸及其酯,具有原料来源广泛、工艺路线短和环境友好等优点,作为丙烯氧化法的潜在替代路线近年被广泛研究^[3-5]。

目前,羟醛缩合法的研究重点主要集中在对丙烯酸、丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸甲酯的合成工艺和相关催化剂的开发^[6],对丙烯酸乙酯的研究尚处于起步阶段^[7-8]。Ai^[9]对碱金属和碱土金属的硅基负载型催化剂在丙酸甲酯的羟醛缩合反应的活性进行了测试,其中 Cs 具有较佳的催化性能,甲基丙烯酸甲酯的收率和选择性分别为 64% 和 82%。另外, SBA-15 具有比表面积大、结构规整、耐水热性能强和酸性弱等优点,与其他载体相比在丙酸甲酯和乙酸缩合反应中均具有更优的催化效果^[10-11],而 SBA

-15 的合成条件也已被证明对催化剂的活性有显著影响^[11-12]。晶化工艺作为合成 SBA-15 的关键步骤可有效调节其结构和孔径而被广泛应用^[13-14],硅骨架在此过程中发生重排,包括硅孔壁部分硅物质的溶解、迁移及沉降再聚合等过程^[15]。但关于 SBA-15 晶化温度对乙酸乙酯和甲醛的羟醛缩合反应的影响还未见报道。

鉴于此,笔者以不同晶化温度制备载体 SBA-15,并通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、ATR-FTIR 和 NH₃/CO₂-TPD 等手段对其 Cs 负载型催化剂的结构和酸碱性质进行表征和分析,测试了催化剂对乙酸乙酯和甲醛的羟醛缩合反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体 SBA-15 的制备^[16]:分别称取 4.80 g P123

收稿日期:2020-12-04;修回日期:2021-02-01

作者简介:田翔(1989-),男,博士研究生,主要从事羟醛缩合研究,skytreign@126.com;田恒水(1958-),男,硕士,教授,博士生导师,主要从事绿色化工研究,通讯联系人,hstian@ecust.edu.cn。

与 36 g 二次蒸馏水于 500 mL 三口烧瓶中并混合均匀,再加入 144 mL 的 2 mol/L 盐酸溶液并转入水浴锅中搅拌。随后,将 10.20 g 正硅酸四乙酯在 310 K 下一次性加入,恒温搅拌 24 h 后得到乳白色悬浊液,并在 250 mL 的水热釜中晶化处理 24 h。最后,经过滤、水洗和干燥处理得到的白色粉末先于 623 K 的马弗炉中保持 2 h,再升温至 823 K 焙烧 6 h 去除模板剂,所得样品根据晶化温度分别标记为 S-X (X 分别为 353、363、373 和 383)。

Cs 负载型催化剂的制备^[17]:将 0.088 0 g 硝酸铯分散在 34.80 g 二次蒸馏水中,再加入 1.200 0 g 载体并于室温下搅拌 2 h,于 373 K 烘箱过夜干燥。最后在 723 K 的马弗炉焙烧 5 h,所得催化剂标记为 Cs/S-X。

1.2 催化剂的表征方法

XRD 分析在 Bruker D8 Advance 型 XRD 衍射仪上进行,CuK α 为辐射源,管电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,在 0.5~6.0°范围以 0.02°为步长对样品进行扫描。以布拉格公式计算(100)晶面间距,再计算六方结构的晶格参数。样品在 Micromeritics 3 Flex 型分析仪真空环境下脱气 6 h 后,在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附测试。采用 BET 法计算比表面积,BJH 法计算脱附支的孔容和平均孔径。ATR-FTIR 在配有 ATR 附件的 Bruker VERTEX70 设备上,室温下对固体样品以 0.5 cm⁻¹为步长在 650~4 000 cm⁻¹范围内进行红外扫描。NH₃/CO₂-TPD 分析在 Micromeritics Autochem II 2920 设备上,先将 50 mg 样品在氦气氛围中脱气 1 h,降至 323 K 后,通入含有 10% 体积分数 NH₃ 或 CO₂ 的氦气,达到吸附平衡后用氦气吹扫 20 min。随后,样品以 10 K/min 升温速率在 323~823 K 范围进行脱附,尾气中的 NH₃/CO₂ 由热导检测器测定。

1.3 催化剂性能评价

常压下催化剂性能测试在固定床反应器中进行,反应管垂直放于加热炉中,催化剂填充在反应管中段。反应开始时,装置先在 20 mL/min 氮气氛围中于 663 K 稳定 40 min。随后,用平流泵将 $n(\text{乙酸乙酯}):n(\text{甲醛})=4:2.5:1$ 的原料以 0.1 mL/min 的流量输入反应器中,其中三聚甲醛为甲醛来源,对应的空速为 20 mL/[h·g(cat)]。反应 1 h 稳定后,收集随后 2 h 的反应产物,冷阱收集的液体产物储存在收集罐中,尾气夹带的产物用装有 5 mL 乙酸丁酯的吸收瓶进行收集。将产物配制于乙酸丁酯和 DMSO 的混合液中,甲苯为内标,在配

有 FID 检测器和 HP-5 的毛细管柱的气相色谱仪上分析样品。另外,将产物加入含有双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺的甲苯溶液中,在 333 K 下经过 30 min 衍生化处理,以乙酸丁酯为内标,对产物中的酸组分进行色谱定量分析。以甲醛为基准计算各产物的收率(%),选择性(%)和空时收率(h⁻¹):

$$\text{收率} = (F_{I,\text{OUT}}/F_{\text{FA},\text{IN}}) \times 100\%$$

$$\text{选择性} = (F_{I,\text{OUT}}/F_{\text{SUM},\text{OUT}}) \times 100\%$$

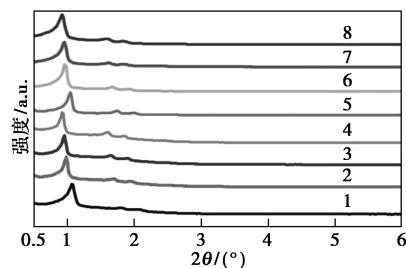
$$\text{空时收率} = F_{I,\text{OUT}}/n_{\text{Cs,cat}}$$

其中: $F_{I,\text{OUT}}$ 和 $F_{\text{FA},\text{IN}}$ 分别为产物 I 的单位时间生成量和甲醛单位时间输入量,mmol/h; $F_{\text{SUM},\text{OUT}}$ 为甲醛相关产物的单位时间生成量的总和,mmol/h; $n_{\text{Cs,cat}}$ 为催化剂中的 Cs 物质的量,mmol。

2 结果与分析

2.1 催化剂的结构性质

不同晶化温度处理的 SBA-15 载体和催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,各样品均分别对应(100)、(110)和(200)3 个晶面的特征衍射峰^[16],说明介孔结构的规整度保持完好。随着晶化温度的升高,各 SBA-15 样品的衍射峰向小角范围发生迁移,这归因于较高水热温度对硅酸四乙酯的硅烷化程度的提高以及亲水性 PEO 嵌段溶解性的下降^[14]。



1—Cs/S-353; 2—Cs/S-363; 3—Cs/S-373; 4—Cs/S-383;
5—S-353; 6—S-363; 7—S-373; 8—S-383

图 1 各样品的 XRD 谱图

由 XRD 和 N₂ 吸附-脱附测试的各样品结构参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出,载体的比表面积从 S-353 的 934 m²/g 逐渐下降至 S-383 的 718 m²/g,而孔径从 5.01 nm 同步地扩大至 6.58 nm,这与文献[18]中的报道相吻合。另外,负载金属 Cs 会导致比表面积和壁厚下降以及孔径的扩大,说明负载过程对孔内壁的硅物质造成了一定程度的损耗^[19],这种损耗随着晶化温度的升高逐渐减弱。根据文献[20]中报道,当晶化温度高于 353 K 时,孔壁中的微孔因硅骨架重排而逐渐消失,一定程度上

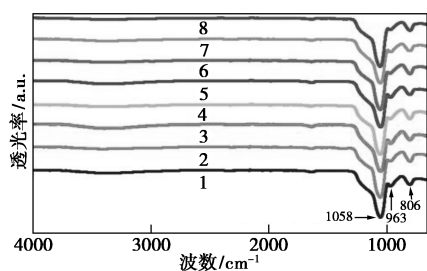
提高了孔壁的致密程度,这有利于减少负载过程对载体结构的破坏并提高分布在孔道表面的活性位数量。

表 1 不同晶化时间的 SBA-15 及催化剂的结构参数

| 样品 | 2 θ / ($^{\circ}$) | 晶格参 数/nm | 比表面 积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 孔径/ nm | 孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 壁厚/ nm |
|----------|--------------------------------|-------------|---|-----------|--|-----------|
| S-353 | 1.050 | 9.71 | 934 | 5.01 | 0.980 | 4.70 |
| S-363 | 0.972 | 10.49 | 878 | 5.75 | 1.010 | 4.74 |
| S-373 | 0.967 | 10.55 | 793 | 6.01 | 1.020 | 4.54 |
| S-383 | 0.928 | 10.99 | 718 | 6.58 | 0.951 | 4.41 |
| Cs/S-353 | 1.075 | 9.49 | 371 | 5.32 | 0.548 | 4.17 |
| Cs/S-363 | 0.989 | 10.31 | 422 | 6.05 | 0.676 | 4.26 |
| Cs/S-373 | 0.966 | 10.56 | 461 | 6.26 | 0.793 | 4.30 |
| Cs/S-383 | 0.930 | 10.97 | 427 | 6.70 | 0.786 | 4.27 |

2.2 催化剂的酸碱性质

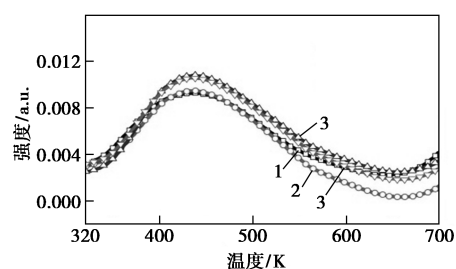
各样品的 ATR-FT-IR 分析结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,所有样品均在 1073 cm^{-1} 和 806 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 不对称和对称伸缩振动的特征吸收峰。 963 cm^{-1} 附近的吸收峰对应着 Si—OH 中的 Si—O 伸缩振动,其强度和位置在各 SBA-15 载体的变化不大,说明晶化温度对载体表面羟基数量没有显著影响。另外,催化剂与对应的载体相比,在 963 cm^{-1} 处的出峰强度均出现下降,且幅度相差不大,表示各载体的表面硅羟基在负载过程中具有类似的消耗程度。



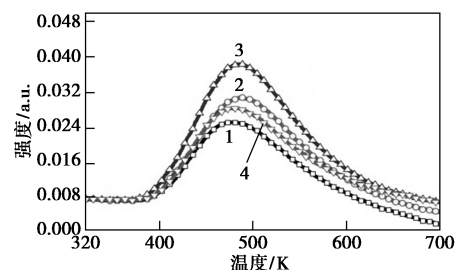
1—S-353; 2—Cs/S-353; 3—S-363; 4—Cs/S-363;
5—S-373; 6—Cs/S-373; 7—S-383; 8—Cs/S-383

图 2 各样品的 ATR-FTIR 谱图

通过 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 对各催化剂的酸碱性质进行表征,结果如图 3 所示。由图 3(a)中可以看出,各样品仅在低温区出现强度较低且差异不大的宽峰,说明晶化温度对催化剂的弱酸性影响并不显著,这与各样品相差不大的硅羟基数量有关。由图 3(b)中可以看出,催化剂的碱性可归为中弱强度^[12]。晶化温度对催化剂碱性的影响主要体现在碱位数量上,按照峰面积由大到小为 Cs/S-373、Cs/S-363、Cs/S-383、Cs/S-353。



(a) NH_3 -TPD 曲线



(b) CO_2 -TPD 曲线

1—Cs/S-353; 2—Cs/S-363; 3—Cs/S-373; 4—Cs/S-383

图 3 各样品的 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD(B) 曲线

结合表 1 中结构参数的变化可知,虽然 S-373 具有较大的比表面积,但疏松的孔壁使更多的前驱体渗入骨架内部,容易在活性位生成过程中对孔壁结构造成破坏,进而降低分布在孔道表面的活性位数量。另外,对于 S-383 而言,较高的晶化温度虽然可以在一定程度上减轻对硅骨架的破坏,但较小的比表面积导致前驱体在其表面分散的不够充分而减少表面活性位的数量。Cs/S-373 因其载体具有较为致密的孔壁结构和合适的比表面积而具有更多的碱位数量。

2.3 催化活性测试

反应的产物包括:主产物丙烯酸乙酯(EA)和丙烯酸(AA);副产物乙醛(ACE)及其下游产物丙烯醛(ACR)、乙酸甲酯(Ma)和丙酸(PA)。不同晶化温度所制备的催化剂在乙酸乙酯羟醛缩合反应的测试结果如表 2 所示。

表 2 不同晶化温度处理 Cs/SBA-15 的性能测试

| T_a /K | 空时收率/ h^{-1} | | 选择性(收率)/% | | | | AA/EA (摩尔比) |
|----------|-----------------------|-----|-----------|------|------|--------|----------------|
| | EA+AA | ACE | ACR | Ma | PA | EA+AA | |
| 353 | 63.0 | 8.8 | 4(2) | — | 3(2) | 93(64) | 6.0 |
| 363 | 66.8 | 9.6 | 5(4) | 2(1) | 4(3) | 90(66) | 5.1 |
| 373 | 69.2 | 9.8 | 4(3) | 2(1) | 4(3) | 90(67) | 3.2 |
| 383 | 59.3 | 9.6 | 6(4) | 2(2) | 4(2) | 88(58) | 3.0 |

注:反应条件:催化剂质量为 0.3000 g ,反应温度为 663 K ,空速为 $20 \text{ mL}/[\text{h} \cdot \text{g}(\text{cat})]$, $n(\text{乙醇}):n(\text{乙酸乙酯}):n(\text{甲醛})=4:2.5:1$ 。

由表 2 中可以看出,主产物 EA 和 AA 具有较高

的选择性和收率,这可归因于催化剂较弱的酸性和中弱强度的碱性,与文献[21]中的报道相符。值得注意的是,催化剂的孔道尺寸对主产物的收率和产物分布有很大的影响。反应原料从孔道向孔壁上活性位的扩散过程中,小孔道由于缩短了扩散距离而有利于提高反应效果。这是由于 Cs/S-353 比 Cs/S-383 具有更少的碱位数量,却有更高的主产物总收率。但是,考虑到丙烯酸乙酯具有较大的分子尺寸,小孔径反而不利于其脱附行为,使其更倾向于水解生成丙烯酸,这似乎是 AA/EA 摩尔比随着孔径的减小而迅速增大的原因。综上所述,Cs/S-373 因较多的碱性位数量和合适的孔径,表现出较优的催化效果,主产物的空时收率和总收率分别为 69.2 h^{-1} 和 67%。

4 结论

通过不同晶化温度合成 SBA-15 载体并制备 Cs 负载型催化剂,同时对载体和催化剂的物理化学性能进行表征,并测试催化剂对乙酸乙酯和甲醛的羟醛缩合的反应性能。

(1) 当晶化温度从 353 K 上升至 383 K 时,SBA-15 的比表面积从 $934 \text{ m}^2/\text{g}$ 逐渐下降至 $718 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径同步地从 5.01 nm 扩大至 6.58 nm。

(2) 当晶化温度为 373 K 时,载体较为致密的孔壁结构和合适的比表面积,使催化剂具有较多的碱性位数量和合适的孔径而具有较佳的催化性能,丙烯酸和丙烯酸乙酯的空时收率为 69.2 h^{-1} ,相应的总收率为 67%。然而,副反应与催化剂的结构和酸碱性质的关系还需要进一步的深入研究。

参考文献

- [1] Xu X, Lin J, Cen P. Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(4): 419-427.
- [2] Sararuk C, Yang D, Zhang G, et al. One-step aldol condensation of ethyl acetate with formaldehyde over Ce and P modified cesium supported alumina catalyst [J]. J Ind Eng Chem, 2017, 46: 342-349.
- [3] Wang Y, Lang X, Zhao G, et al. Preparation of Cs-La-Sb/SiO₂ catalyst and its performance for the synthesis of methyl acrylate by aldol condensation [J]. RSC Adv, 2015, 5(41): 32826-32834.
- [4] Yang D, Sararuk C, Wang H, et al. Effect of metal ion in bulk VPO in aldol condensation of formaldehyde and methyl acetate to methyl acrylate [J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 57(1): 93-100.
- [5] Yang D, Li D, Yao H, et al. Reaction of formalin with acetic acid over vanadium-phosphorus oxide bifunctional catalyst [J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(27): 6865-6873.
- [6] Wang Y, Wang Z, Hao X, et al. Nb-doped vanadium phosphorus oxide catalyst for the aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid [J]. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(36): 12055-12060.
- [7] 付婷, 田翔, 王斌斌, 等. Cs/SBA-15 气相羟醛缩合制取丙烯酸乙酯的工艺研究 [J]. 天然气化工, 2018, 43(5): 49-52.
- [8] Sararuk C, Yang D, Zhang G, et al. One-step aldol condensation of ethyl acetate with formaldehyde over Ce and P modified cesium supported alumina catalyst [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 46: 342-349.
- [9] Ai M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 288(1): 211-215.
- [10] Hu J, Lu Z P, Yin H B, et al. Aldol condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over SiO₂-, SBA-15-, and HZSM-5-supported V-P-O catalysts [J]. J Ind Eng Chem, 2016, 40: 145-151.
- [11] Li B, Yan R Y, Wang L, et al. SBA-15 supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde [J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(4): 1386-1394.
- [12] 王亚男, 闫瑞一, 李增喜. 晶化时间对 Cs-La/SBA-15 催化丙烯酸甲酯与甲醛缩合反应的影响 [J]. 中国科学院大学学报, 2016, 33(6): 741-747.
- [13] Zhu J, Kailasam K, Xie X, et al. High-surface-area SBA-15 with enhanced mesopore connectivity by the addition of poly(vinyl alcohol) [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(8): 2062-2067.
- [14] Kruk M, Jaroniec M, Ko C H, et al. Characterization of the porous structure of SBA-15 [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(7): 1961-1968.
- [15] Khushalani D, Kuperman A, Ozin G A, et al. Metamorphic materials: Restructuring siliceous mesoporous materials [J]. Advanced Materials, 1995, 7(10): 842-846.
- [16] Zhao D Y, Huo Q, Feng J L, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(24): 6024-6036.
- [17] Yan J, Zhang C, Ning C, et al. Vapor phase condensation of methyl acetate with formaldehyde to preparing methyl acrylate over cesium supported SBA-15 catalyst [J]. J Ind Eng Chem, 2015, 25: 344-351.
- [18] Li N, Li Y, Lu S, et al. Post-synthesis pore expansion of mesoporous silica SBA-15 in the organic template removal via solvothermal treatment [J]. Science Bulletin, 2015, 60(11): 1019-1025.
- [19] Wu Z Y, Jiang Q, Wang Y M, et al. Generating superbasic sites on mesoporous silica SBA-15 [J]. Chem Mater, 2006, 18(19): 4600-4608.
- [20] Galarneau A, Cambon H, Di Renzo F, et al. True microporosity and surface area of mesoporous SBA-15 silicas as a function of synthesis temperature [J]. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 2001, 17(26): 8328-8335.
- [21] He T, Qu Y, Wang J. Experimental and theoretical study for vapor phase aldol condensation of methyl acetate and formaldehyde over alkali metal oxides supported on SBA-15 [J]. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(8): 2773-2786. ■