

# 高稳定性的固体碱在催化合成丙二醇甲醚中的应用

王晓丽<sup>1</sup>, 吴功德<sup>1</sup>, 丁克强<sup>1</sup>, 张方<sup>1</sup>, 刘献锋<sup>1</sup>, 魏伟<sup>2</sup>, 孙予罕<sup>2</sup>

(1. 南京工程学院环境工程系, 江苏南京 211167;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001)

**摘要:**利用表面嫁接法将过渡金属元素(Ti、V、Cr、Fe)嫁接到镁铝类水滑石的层板上,运用电感耦合等离子体原子发射光谱、X射线固体粉末衍射和透射电子显微镜等方法对其进行了表征,并以环氧丙烷和甲醇反应为探针反应测试了其碱催化性能。结果表明,嫁接后的镁铝水滑石仍具有良好的层状结构,Ti嫁接的镁铝水滑石比其它过渡金属元素嫁接的镁铝水滑石表现出了更优的催化性能。在适宜条件下,环氧丙烷的转化率为85.3%,1-甲氧基-2-丙醇的选择性可达81.8%。而且,该催化剂的催化性能不受空气中水和二氧化碳的影响,是一种高稳定的固体碱催化剂。

**关键词:**过渡金属元素;镁铝水滑石;固体碱;环氧丙烷;甲醇

**中图分类号:** TQ643.32

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)11-0056-04

## High stable solid base and its application in the catalytic synthesis of propylene glycol methyl ether

WANG Xiao-li<sup>1</sup>, WU Gong-de<sup>1</sup>, DING Ke-qiang<sup>1</sup>, ZHANG Fang<sup>1</sup>, LIU Xian-feng<sup>1</sup>, WEI Wei<sup>2</sup>, SUN Yu-han<sup>2</sup>

(1. Department of Environment Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** Transitional metal element (Ti、V、Cr、Fe) are grafted on the layers of Mg-Al hydrotalcite. The formed samples are characterized by the means of inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy. Their catalytic performance is investigated by the reaction of methanol and propylene oxide. The results show that the grafted hydrotalcites still possess excellent layered structure. Under the optimum reaction condition, the Ti-grafted hydrotalcite shows the highest catalytic performance with 85.3% PO conversion and 81.8% PPM selectivity among the samples. Moreover, the catalytic performance of the prepared solid base is not affected by the H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, which suggest it possessing high stability in air.

**Key words:** transitional metal element; Mg-Al hydrotalcite; solid base; propylene oxide; methanol

丙二醇醚是一种用途广泛的精细化工产品,因其结构中同时具有醚键和羟基,既有亲水性,又有亲油性,故有“万能溶剂”之称,目前被广泛地用于涂料、油墨、印染、清洗剂等行业<sup>[1-3]</sup>。丙二醇醚类化合物的主产品为丙二醇甲醚,其传统生产方法为环氧丙烷(PO)和甲醇在均相酸或碱的催化下发生反应制得;但该方法存在着分离困难、设备腐蚀严重等诸多弊端。研究发现,当以固体碱为催化剂时,不仅可以克服均相催化体系的弊端,而且可以高选择性地得到1-甲氧基-2-丙醇(PPM),故固体碱催化剂在该反应中的应用备受关注<sup>[1-3]</sup>。

固体碱催化剂主要包括以下几类:碱土金属氧化物<sup>[4]</sup>、碱金属或负载碱金属的化合物<sup>[5-6]</sup>、沸

石<sup>[7-8]</sup>、氮氧化物<sup>[9-10]</sup>、胺基官能化的介孔二氧化硅<sup>[11-12]</sup>、水滑石类化合物及它们的煅烧衍生物<sup>[13-15]</sup>。虽然固体碱催化剂种类繁多,但仅有10余种固体碱催化剂应用于工业化生产中,与103种已工业化了的固体酸催化剂相比,可以说是少之又少<sup>[16-17]</sup>,究其原因之一就是固体碱催化剂易被空气中的CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等杂质污染,从而导致催化剂失活。因此,高稳定性固体碱催化剂的研发成为该领域最具挑战性的难题之一<sup>[18]</sup>。

笔者利用表面嫁接法将过渡金属元素嫁接到镁铝水滑石的层板上,所得的催化剂仍具有天然水滑石稳定的层状结构;在环氧丙烷和甲醇的反应中,所得的催化剂不仅显示出了较优的催化性能,而且表

收稿日期:2011-07-18

基金项目:国家自然科学基金(21003073);江苏省青蓝工程基金;南京工程学院创新基金(CKJ2010012)

作者简介:王晓丽(1980-),女,博士,wangxiaoli212@njit.edu.cn;吴功德(1977-),男,副教授,研究方向为生物质转化利用和多相催化,通讯联系人,wugongde@njit.edu.cn。

现出了很高的稳定性。这为固体碱催化剂碱催化性能的改善和稳定性的提高都提供了一条新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用先共沉淀后水热处理法合成出了层间含  $\text{CO}_3^{2-}$  的镁铝水滑石<sup>[19-20]</sup>。具体方法如下:先将 0.09 mol 的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.03 mol 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配制成 120 mL 溶液 A;再将 0.2 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  配制成 100 mL 溶液 B;将 A 和 B 在室温下同时滴加到 100 mL 的去离子水中,剧烈搅拌。并同时滴加  $\text{NH}_4\text{OH}$  (质量分数为 30% 的氨水溶液)以保持溶液的 pH 在 8 左右,1.0 ~ 1.5 h 滴加完毕。然后将所得的胶体转移到晶化釜中,100℃ 下老化 24 h,抽滤,100℃ 下烘干 24 h,即得含  $\text{CO}_3^{2-}$  的镁铝水滑石—— $\text{Mg}_3\text{Al-HT}$ 。

再利用表面嫁接法将过渡金属元素组装于镁铝水滑石层板上<sup>[21]</sup>。具体方法如下:首先配制 0.0005 mol/L 过渡金属氯化物  $\text{MCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) 的水溶液 100 mL,加入 1.0 g 所制备的镁铝水滑石,25℃ 下剧烈搅拌 1.0 h。所得样品减压抽滤,并用去离子水反复冲洗,100℃ 空气中烘干后即得过渡金属元素嫁接的镁铝水滑石—— $\text{M/Mg}_3\text{Al-HT}$ 。

### 1.2 催化剂的表征

采用美国 TJA Corporation 公司生产的 Atom-Scan16 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定试样中金属阳离子的含量。采用日本理学公司生产的 Rigaku Dmax-rA 型 X 射线固体粉末衍射仪测定试样的 XRD 谱图,  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射, Ni 滤光片,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为  $6(^{\circ})/\text{min}$ 。粒子的形态结构用日本日立 H-600 型透射电镜 (TEM) 进行观察。

### 1.3 催化剂的活性评价

环氧丙烷和甲醇反应制备丙二醇甲醚的反应在 250 mL 带聚四氟内衬的高压反应釜中进行。将催化剂 0.3 g、环氧丙烷 5.8 g 和甲醇 16.0 g 加入反应釜,120℃ 恒温反应 12 h 后,冷却、过滤出固体碱催化剂。反应物和产物的分析均在 Agilent 6980N 型气相色谱仪上用归一法进行分析,小口径毛细管柱 (30 m × 0.32 mm),  $\text{N}_2$  为载气。分析条件为:进样器温度为 250℃,氢火焰检测器温度为 250℃,氮气流量为 19.0 mL/min,氢气流量为 40 mL/min,空气流量为 400 mL/min,进样量为 0.2  $\mu\text{L}$ ,采用程序升温,升温速率 10℃/min,初温为 40℃,终温

为 200℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的结构、组成和催化性能

采用 ICP-AES 测得试样中金属元素的含量,分析结果见表 1。由表 1 可见,利用表面嫁接法所制备的  $\text{M/Mg}_3\text{Al-HT}$  与  $\text{Mg}_3\text{Al-HT}$  中的  $\text{Mg}/\text{Al}$  物质的量的比相一致,说明在过渡金属元素的嫁接过程中没有引起镁铝元素的流失。同时,不同过渡金属元素在  $\text{Mg}_3\text{Al-HT}$  上的嫁接量基本相同,表明各种过渡金属元素和载体水滑石的作用机理相似,元素半径等因素对嫁接量影响不大。

表 1 试样的金属元素组成、晶格参数和催化性能

试样	$\text{M}^{3+}$ 半径/ $\times 10^{-2}$ nm	$n(\text{Mg}):$ $n(\text{Al}):$ $n(\text{M})$	晶格参数		催化性能	
			$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	PO 转 化率/ %	PPM 选择 性/%
空白试样	—	—	—	—	32.4	62.9
$\text{Mg}_3\text{Al-HT}$	—	2.93:1.0:0	0.3044	2.2749	47.7	77.6
$\text{Fe/Mg}_3\text{Al-HT}$	5.85	2.93:1.0:0.018	0.3044	2.4117	63.3	80.3
$\text{Cr/Mg}_3\text{Al-HT}$	6.15	2.93:1.0:0.018	0.3045	2.3874	69.6	81.1
$\text{V/Mg}_3\text{Al-HT}$	6.40	2.93:1.0:0.017	0.3046	2.3187	76.5	81.5
$\text{Ti/Mg}_3\text{Al-HT}$	6.70	2.93:1.0:0.017	0.3044	2.2965	85.3	81.8

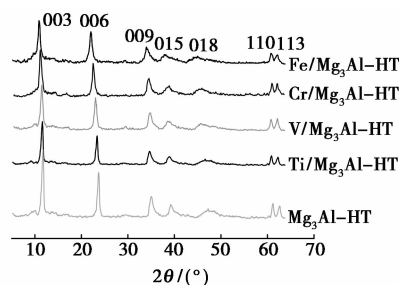


图 1  $\text{M/Mg}_3\text{Al-HT}$  试样的 XRD 谱图  
( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ )

各种试样的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,各种  $\text{M/Mg}_3\text{Al-HT}$  仍然保持水滑石化合物的结构特征,这表明嫁接过程仅发生在水滑石的层板表面,不改变水滑石原有的层状结构和层板中的元素组成,这与嫁接前后  $\text{Mg}/\text{Al}$  物质的量的比不变的结论相一致。通常情况下,用 2 个重要的参数来描述水滑石的结构特征: $a$  ( $= 2d_{110}$ ) 和  $c$  ( $= 3d_{003}$ )。参数  $c$  与水滑石的层间距密切相关,由层间阴离子的大小及层板间的静电引力来决定;参数  $a$  与 110 面上的原子密度相对应,通常由  $\text{Mg}/\text{Al}$  物质的量的

比来决定<sup>[14,22]</sup>。与  $Mg_3Al-HT$  ( $a \approx 0.3044 \text{ nm}$ ,  $c \approx 2.2749 \text{ nm}$ ) 的比较可知,各种  $M/Mg_3Al-HT$  的  $c$  值略有增加,而  $a$  值基本保持不变(见表1)。 $c$  值增加是因为嫁接的过渡金属元素与层板上的一OH 发生配位作用<sup>[21]</sup>,故对层板起到了层胀作用;而  $a$  值不变说明表面嫁接过程中,过渡金属阳元素仅存在于水滑石的层板表面,没有改变 110 面上的  $Mg/Al$  物质的量的比。此外,对于  $M/Mg_3Al-HT$  而言,随着  $M^{3+}$  有效离子半径的增加, $c$  值随之减小,这是由于  $M^{3+}$  有效离子半径越大,其层板间相对距离缩小,静电引力增大,故层间距减小导致  $c$  值减小<sup>[23]</sup>。此外,从透射电镜(TEM)图片中也可看出,获得的  $Ti/Mg_3Al-HT$  具有明显的层状结构,且粒度分布在 20 ~ 50 nm,见图2。

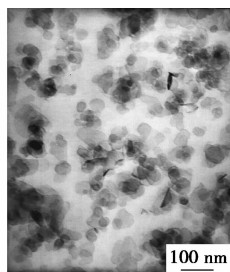


图2  $Ti/Mg_3Al-HT$  试样 TEM 谱图

表1还列出了所制备的催化剂对环氧丙烷和甲醇反应制备丙二醇甲醚的催化性能。当不使用催化剂时,PO 的反应转化率仅为 32.4%,PPM 的选择性为 62.9%;当以  $Mg_3Al-HT$  为催化剂时,PO 的转化率和 PPM 的选择性略有增加,这是因为  $Mg_3Al-HT$  是一种碱性较弱的固体碱催化剂。对于不同过渡金属嫁接的  $M/Mg_3Al-HT$  而言,其催化性能较  $Mg_3Al-HT$  有显著的提高;这可能是由于所嫁接的过渡金属元素在水滑石表面形成 6 个配位键,其中和一OH 上的 O 形成 3 个配位键,和  $H_2O$  形成 2 个配位键,还有 1 个和一OH 形成配位键,见图3<sup>[21]</sup>。由于嫁接的过渡金属元素离子半径较大,与配位的一OH 之间的作用力较弱,导致一OH 较活泼,且配位的一OH“凸出”在水滑石的层板上,易与反应物相接触,故使  $M/Mg_3Al-HT$  在 PO 和甲醇的反应中显示出较优的碱催化性能。同时,从表1还可以看出,随着  $M/Mg_3Al-HT$  中过渡金属离子半径的增加,其催化性能逐渐增加,当以  $Ti/Mg_3Al-HT$  为催化剂时,PO 的反应转化率达 85.3%,PPM 的选择性为 81.8%,这充分说明离子半径的大小对  $M/Mg_3Al-HT$  的碱催化性能有着重要的影响。

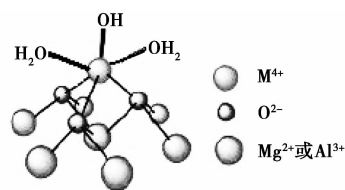
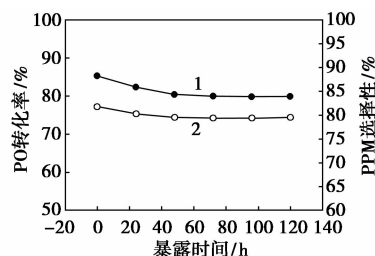


图3  $M/Mg_3Al-HT$  试样的结构图

## 2.2 催化剂抗 $CO_2$ 和水污染性能的测试

固体碱催化剂的抗  $CO_2$  和水污染性能一直是该领域备受关注的问题。为此,选择  $Ti/Mg_3Al-HT$  为代表,将其暴露在相对湿度为 50% 的空气中 120 h,并每隔 24 h 测试一次催化性能,见图4。由图4可以看出,在开始的 48 h 内, $Ti/Mg_3Al-HT$  的催化性能略有下降,这是因为 100℃ 的空气中干燥的  $Ti/Mg_3Al-HT$  仍会吸收空气中的少量水蒸气,致使催化剂孔道或催化活性位被  $H_2O$  分子阻塞或覆盖;其后,PO 的反应转化率和 PPM 的选择性基本不变,这是因为  $Ti/Mg_3Al-HT$  层间插层有大量的  $H_2O$  和  $CO_3^{2-}$ ,空气中的  $CO_2$  和  $H_2O$  对其催化性能的影响很小。因此,它是一种高稳定性的固体碱催化剂。



1—PO 转化率;2—PPM 选择性

图4 催化剂在空气中暴露时间对催化性能的影响

## 3 结论

(1) 利用表面嫁接法成功地将过渡金属元素嫁接在镁铝水滑石层板之上,过渡金属元素的引入不改变水滑石的层状结构。但过渡金属离子半径的大小对其碱催化性能有着明显的影响。

(2) 在环氧丙烷和甲醇的反应中,以  $Ti/Mg_3Al-HT$  为催化剂,催化剂用量为 0.3 g,反应温度为 120℃,甲醇/环氧丙烷的物质的量的比为 5,反应时间为 12 h 的适宜条件下,PO 的反应转化率达 85.3%,PPM 的选择性为 81.8%。

## 参考文献

- [1] 张文郁,董庆年,赵宁,等. 环氧丙烷和甲醇在  $MgO$  上合成 1-甲氧基-2-丙醇反应机理[J]. 物理化学学报, 2005, 21(6): 653 -

- 657.
- [2] 李军,崔凤霞,阎雨,等. MAF 固体碱催化剂催化合成丙二醇甲醚[J]. 石油化工,2003,32(10):833-836.
- [3] Wu G, Wang X, Wei W, *et al.* Fluorine-modified Mg-Al mixed oxides: A solid base with variable basic sites and tunable basicity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 337(1/2): 107-113.
- [4] 刘水刚,黄世勇,魏伟,等. 新型固体碱介孔 MgO-ZrO<sub>2</sub> 的制备及催化性能研究[J]. 现代化工,2007,27(9):35-37.
- [5] 温广,张占全,阎子峰. 钾霞石固体碱催化豆油酯化反应制备生物柴油[J]. 分子催化,2011,25(1):55-58.
- [6] 薛冰,汪树军,魏斌,等. 碳酸二乙酯与苯酚选择性合成苯乙醚的研究[J]. 现代化工,2009,29(S1):180-182.
- [7] Fu Z H, Ono Y. Selective *o*-methylation of phenol with dimethyl carbonate over X-zeolites [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 21(1/2): 43-47.
- [8] Romero M D, Ovejero G, Rodríguez A, *et al.* *O*-methylation of phenol in liquid phase over basic zeolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(26): 8194-8199.
- [9] Lednor P W. Synthesis, stability, and catalytic properties of high surface area silicon oxynitride and silicon carbide [J]. *Catalysis Today*, 1992, 15(2): 243-261.
- [10] Climent M J, Corma A, Fornés V, *et al.* Aluminophosphates oxynitrides as base catalysts: Nature of the base sites and their catalytic implications [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 163(2): 392-398.
- [11] Macquarrie D J, Jackson D B. Aminopropylated MCMs as base catalysts: A comparison with aminopropylated silica [J]. *Chemical Communication*, 1997, (18): 1781-1782.
- [12] Zhang X, Zhao N, Wei W, *et al.* Chemical fixation of carbon dioxide to propylene carbonate over amine-functionalized silica catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2006(1/2/3/4), 115: 102-106.
- [13] Sels B F, De Vos D E, Jacobs P A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions [J]. *Catalyst Review*, 2001, 43(4): 433-488.
- [14] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173-301.
- [15] Corma A, Fornés V, Rey F. Hydrotalcites as base catalysts: influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of isopropanol [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 148(1): 205-212.
- [16] Greenwell H C, Holliman P J, Jones W, *et al.* Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides [J]. *Catalysis Today*, 2006, 114(4): 397-402.
- [17] Tanabe K, Hölderich W F. Industrial application of solid acid-base catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 181(2): 399-434.
- [18] 韦玉丹,张树国,李贵生,等. 近十年固体超强碱催化剂的研究进展[J]. 催化学报,2011,32(6):891-898.
- [19] Cantrell D G, Gillie L J, Lee A F, *et al.* Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 287(2): 183-190.
- [20] Xu Z P, Stevenson G S, Lu C Q, *et al.* Stable suspension of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(1): 36-37.
- [21] Motokura K, Nishimura D, Mori K, *et al.* A ruthenium-grafted hydrotalcite as a multifunctional catalyst for direct  $\alpha$ -alkylation of nitriles with primary alcohols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(18): 5662-5663.
- [22] Labajos F M, Rives V, Ulibarri M A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials [J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(6): 1546-1552.
- [23] Btjega R, Pavel O D, Costentin G, *et al.* Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 288(1/2): 185-193. ■

## 阿克苏诺贝尔在华添涂料新厂 满足日益增长的市场需求

2011年10月27日,阿克苏诺贝尔宣布,该公司计划投资6000万欧元扩大其汽车与航空涂料业务部在华生产能力。常州的新厂将成为阿克苏诺贝尔在华的第29个生产基地。此举将有助于推进该公司的业务增长提速大计,即到2015年中国市场销售额增至30亿美元,并进一步巩固阿克苏诺贝尔在中国汽车修补漆市场的领导地位。

阿克苏诺贝尔将在常州新建一家生产厂,并将在该新址上建造仓库、质量控制实验室、配套设施以及办公室。新厂将每年增加产能约2500万L,预计将于2014年初投入运营。

阿克苏诺贝尔负责高性能涂料业务董事会和管理委员会成员德亨纳(Leif Darner)表示:“为满足客户日益增长的市场需求,继去年成功收购福莱姆汽车涂料有限公司之后,投资新厂是我们的另一项重要举措。同时,我们将利用这一绝佳机会,进一步巩固我们的市场领导地位。”

阿克苏诺贝尔汽车与航空涂料业务部董事总经理 Jim Rees 补充道:“在接下来的几年内,中国的汽车和航空市场将进一步飞速发展,凭借此项投资我们将在其中收获颇丰。常州是我们新工厂落户的理想之选,这里已经有良好的基础设施,同时它是中国涂料业的重镇区域,令我们更加靠近客户。”(丁宁)