

新型固体碱介孔 MgO-ZrO₂ 的 制备及催化性能研究

刘水刚^{1,2}, 黄世勇^{1,2}, 魏 伟¹, 孙予罕¹

(1. 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;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:采用可控的溶胶-凝胶法制备了一种新型的介孔 MgO-ZrO₂ 固体碱, 其具有优良的热稳定性, 在 700℃ 依然能保持着介孔特征。这种新型的固体碱具有较高的比表面积和较大的孔道结构, 同时纳米级的 MgO 和 ZrO₂ 颗粒紧密联结, 具有比常规固体碱催化剂更高的活性和稳定性。该介孔固体碱在甲醇与环氧丙烷合成醇醚反应中表现出良好的催化性能。

关键词:固体碱; MgO-ZrO₂; 稳定性; 制备

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)09-0035-03

Preparation of mesoporous MgO-ZrO₂ nanocomposites, a new solid base, and its catalytic performance

LIU Shui-gang^{1,2}, HUANG Shi-yong^{1,2}, WEI Wei¹, SUN Yu-han¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Shangxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

Taiyuan 030001, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: MgO-ZrO₂ nanocomposites, a new solid base, is prepared via an appropriate sol-gel process. It has improved heat stability that it can keep mesoporous structure at a temperature of 700℃. It also has a higher surface area rate and bigger porous structure, and in it the nano-particles of MgO and ZrO₂ are very strongly sticking together. This makes it higher activity and stability than other normal solid base. It also shows remarkable activity and stability in the synthesis of propylene glycol methyl ether from propylene oxide and methanol.

Key words: solid base; MgO-ZrO₂; stability; preparation

固体碱催化剂在合成精细化学品等环境友好新型催化工艺中占有日益重要的地位。固体碱通常可以分为氧化物本征固体碱和负载型固体碱, 前者主要指各类碱土金属氧化物和稀土氧化物等, 而负载型固体碱的载体有氧化铝、分子筛、氧化锆等^[1-3]。尽管与均相碱催化剂相比具有活性高、选择性好及反应条件温和、产物易于分离等优点, 但固体碱大多制备复杂、强度较差、易被大气中的 CO₂、H₂O 等杂质污染, 且比表面积小。多孔材料负载碱金属或碱土金属氧化物^[4-6]可提高催化剂的比表面积, 但固体碱活性组分与载体间相互作用较弱, 失活很快的缺陷很难解决。笔者在前期工作中使用共沉淀法制备的一种新型固体碱 MgO/ZrO₂^[7-8], 为了进一步提高这种催化剂的比表面积, 构造具有更高碱密度的固体碱, 笔者通过可控的溶胶-凝胶途径制备出具有海绵状结构的介孔 MgO-ZrO₂ 纳米复合物。

1 实验部分

1.1 介孔 MgO-ZrO₂ 纳米复合物的制备

将适量的模板剂 P123 (PEO-PPO-PEO 三嵌段共聚物) 溶于无水乙醇, 再加入一定量的六水硝酸镁, 搅拌, 记为溶液 A; 将一定量的丙醇锆和乙酰丙酮 (Acac) 加入无水乙醇, 配成溶液 B。将溶液 B 加入搅拌中的溶液 A, 继续搅拌 30 min, 加入微量去离子水, 搅拌 1 h 后, 形成乳白色凝胶。凝胶中 Zr、P123、Acac、Mg、EtOH、H₂O 的摩尔比控制于 1:0.02:0.5:(0.1~0.5):80:10。所得凝胶密封并置于 40~80℃ 陈化 24 h, 然后在 NaOH 水溶液 (pH 约为 10) 中回流 24 h; 过滤, 用去离子水洗涤, 直到除去 Na⁺, 干燥, 500~700℃ 焙烧即得产物。

1.2 碱性与催化性能评价

固体碱碱性通过 CO₂-TPD 进行表征。催化

收稿日期: 2007-06-09

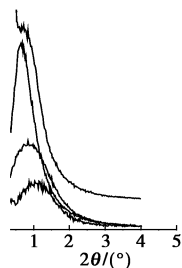
作者简介: 刘水刚 (1974-), 男, 博士生; 孙予罕 (1962-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事碳-化学与多相催化的研究, 通讯联系人, 0351-4041692。

性能评价在固定床上进行,所有催化剂在使用前均经 600℃ 活化 2 h。反应器为内径 8 mm 的不锈钢管,选取 20~40 目的催化剂颗粒装入固定床,床层温度控制在 120℃,液时空速 0.5 h⁻¹。反应物甲醇与环氧丙烷摩尔比为 5:1,分别以精密计量泵注入反应管。反应产物经冷阱收集后通过岛津气相色谱仪 GC-920 分析,检测器为热导池。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的结构

图 1 是制得的 MgO-ZrO₂ (Mg/Zr 摩尔比为 0.5) 样品经不同焙烧温度后的小角 XRD 谱图。可见经过 700℃ 以下温度焙烧的样品在 2θ = 1° 附近皆出现明显的衍射峰,表示合成的材料具有典型的介孔结构。进一步实验发现,这一衍射峰强度随着焙烧温度的升高而逐渐减弱,表明随着温度升高,介孔规整度受到一定程度破坏。当焙烧温度达到 800℃ 时,衍射峰基本消失,意味介孔结构的坍塌。



从上至下依次为 400、500、600、700℃

图 1 MgO-ZrO₂ 在不同温度焙烧后的 XRD 图谱

以四方相存在的 ZrO₂ 和无定型的 MgO 纳米颗粒紧密联结在一起,形成 MgO-ZrO₂ 纳米复合物,这种复合物又通过三维交联聚集,形成介孔结构。通过透射电镜(见图 2)可以观察到,尺寸为 10 nm 左右的 ZrO₂ 晶粒和无定型的 MgO 颗粒相互嵌合,堆积成孔径为 5~10 nm 的一种类似海绵状的介孔复合物,这种结构的固体碱与传统的碱土金属氧化物相比具有更高的比表面积,同时也具有更高的比活性。

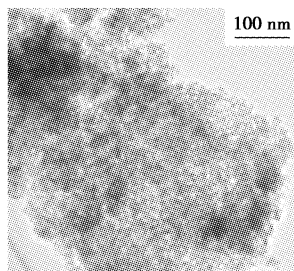


图 2 经 700℃ 焙烧后的 MgO-ZrO₂ 纳米复合物的透射电镜(TEM)图像

低温氮吸附分析进一步表明,经 700℃ 以下焙烧的样品氮吸附脱附曲线呈现典型的 IV 型吸附特征,且在 $P/P_0 = 0.4 \sim 0.8$ 区间有明显的突跃,表明样品具有介孔结构。根据 BET 法测定, Mg/Zr 摩尔比 0.5 的样品经过 500、600、700℃ 焙烧后的比表面积分别为 243、212、183 m²/g。进一步考察不同 Mg/Zr 的纳米复合物经 700℃ 焙烧后的结构特征,结果见表 1。可以发现,随着 MgO 含量增加,产物比表面积逐渐缩小,这是因为 Mg(NO₃)₂ 在溶胶-凝胶过程中它会在一定程度破坏 Zr(OH)₄ 凝胶的交联,进而影响产物介孔结构的形成。

表 1 MgO-ZrO₂ 纳米复合物经 700℃ 焙烧后的结构特征及碱性

样品	BET 比表面积/ m ² ·g ⁻¹	孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	Mg 质量 分数/%	CO ₂ 吸附量/ mmol·g ⁻¹
0.1MgO-ZrO ₂ ^①	243	0.32	3.1	6.2
0.2MgO-ZrO ₂	212	0.30	6.5	8.8
0.5MgO-ZrO ₂	183	0.22	14.1	11.5

注:①样品前的数字为 Mg/Zr 摩尔比。

因为金属氧化物(如 ZrO₂、TiO₂ 等)颗粒在高温下极易结晶长大,很容易导致介孔坍塌,通常其热稳定性非常差^[9-10]。合成的介孔 TiO₂ 凝胶经氨水处理能显著提高其热稳定性^[11]。笔者借鉴并改进了这一做法,将合成后的 MgO-ZrO₂ 凝胶经 Na₂CO₃ 溶液回流处理 24 h,发现制备的 MgO-ZrO₂ 介孔复合氧化物的热稳定性大大增强,即使经过 700℃ 焙烧,依然保留了介孔的骨架。除了 Cassier 提到的碱性溶液处理可以增强介孔金属氧化物热稳定性的功能之外,在本体系中 MgO 的存在应该也对稳定 ZrO₂ 晶相以及介孔骨架起到了一定的作用,因为 MgO 微晶嵌合到 ZrO₂ 晶粒之间,在高温下可以抑制 ZrO₂ 晶粒的过度长大,从而避免了介孔的坍塌。

2.2 催化剂的碱性

通过 CO₂-TPD 对不同 Mg/Zr 摩尔比的 MgO-ZrO₂ 纳米复合物的碱性进行了考察。样品出现 2 个不同的 CO₂ 脱附峰,表明 2 种不同的碱性位共存于 MgO-ZrO₂ 表面。第一个脱附峰位于 130℃ 附近,对应 ZrO₂ 的表面碱性;第二个脱附峰位于 310℃ 附近,可以归于 MgO 的碱性。同时还发现第一个脱附峰与第二个脱附峰的高度存在此消彼长的关系,可以理解为 MgO 的加入覆盖了部分 ZrO₂ 的表面弱碱性位,这一现象可以半定量地通过样品表面吸附的 CO₂ 的量加以表征,结果已汇总于表 1。可见相同质

量但不同 Mg/Zr 摩尔比的 MgO-ZrO₂ 纳米复合物表面吸附的总的 CO₂ 体积相差并不大,样品表面总的碱性位数目相近。

2.3 催化剂的活性评价

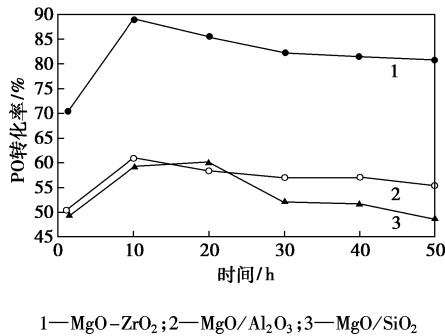


图3 MgO-ZrO₂ 纳米复合物在固定床中的催化活性评价

制备的介孔 MgO-ZrO₂ 纳米复合物用于甲醇与环氧丙烷反应,并与 SiO₂、Al₂O₃ 负载的 MgO 固体碱做对比(见图3)。首先考察不同温度下环氧丙烷(PO)在3种不同固体碱上的转化率,可以发现介孔 MgO-ZrO₂ 固体碱表现出最好的活性和稳定性,经过50 h 运行后,PO 转化率几乎没有明显降低。在这一反应中,介孔 MgO-ZrO₂ 纳米复合物之所以显示出良好的活性,一方面与载体性质有关,ZrO₂ 本身表面就具有较强的碱性,是一种非常适合的固体碱催化剂载体^[7];另一方面,介孔 MgO-ZrO₂ 纳米复合物比表面积相对最大(参比催化剂 MgO/SiO₂、MgO/Al₂O₃ 比表面积分别为 98、84 m²/g),使得催化剂比活性大大提高,即相同质量的固体碱能提供更多的

活性位。此外介孔 MgO-ZrO₂ 固体碱在这一反应中表现出良好的稳定性,MgO 和 ZrO₂ 纳米颗粒形成了类似海绵状的介孔复合物,高温焙烧后 MgO 与 ZrO₂ 之间存在着较大的界面相互作用,能有效降低固体碱活性组分的流失。

参考文献

- [1] Weissrermel K, Arpe H-J. Industrial Organic Chemistry[M]. 3RD edition. New York: Wiley, 1997.
- [2] Spivey J J, Gogate M R. Pollution Prevention in Industrial Condensation Reactions[R]. Research Triangle Institute, US EPA Grant, 1996.
- [3] Hattori H. Heterogeneous basic catalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95: 537.
- [4] Hattori H. Solid base catalysis: Generation of basic sites and application to organic synthesis[J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 222: 247.
- [5] Tanabe K, Hoelderich W F. Industrial application of solid acid-base catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, 181: 399.
- [6] Ono Y. Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals[J]. J Catal, 2003, 216: 406.
- [7] Wang H, Wang M, Zhao N, et al. Synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol using CaO-ZrO₂ solid solutions as highly stable catalysts[J]. Catal Today, 2006, 115: 107.
- [8] Wang H, Wang M, Zhao N, et al. CaO-ZrO₂ solid solution: A highly stable catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate from propylene carbonate and methanol[J]. Catal Lett, 2005, 105: 253.
- [9] Schuth F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials[J]. Chem Mater, 2001, 13: 3184.
- [10] Soler-Illia G J de A A, Crepaldi E L, Grosso D, et al. Block copolymer-templated oxides[J]. Curr Opin Colloid In Sci, 2003, 8: 109.
- [11] Cassiers K, Linssen T, Meynen V, et al. A new strategy towards ultra stable mesoporous titania with nanosized anatase walls[J]. Chem Commun, 2003: 1178. ■

德固赛上海研发中心扩建完成

2007年8月13日,鲁尔集团德固赛中国投资有限公司今日宣布其总投资额超过2200万欧元的上海研发中心扩建完成。作为跨国公司在上海所建成的最大的研发中心之一,扩建后的研发中心总占地面积约25000 m²,其中除新增的实验室外,还新建了销售设施、应用技术研究室和售后服务室等,其中还包括一座占地面积约1250 m²的4层楼房将作为向客户提供订制服务和培训的旗舰厂房。

德固赛原有的研发中心建立于2004年4月,投资额达1200万欧元。而经过扩建之后的研发中心已经变成一座专为中国及亚太区其他市场而设立的集销售、市场营销、技术服务、研发以及服务平台于一身的“航空母舰”。

“研发中心在上海的落成使我们在中国进行研究与发展的实力得以进一步的增强。扩建以后的研发中心不仅能够帮助我们更加紧密地将德固赛的业务部门与中国的客户、大学以及研究机构联系在一起,又能帮助我们更好的为客户提供专属的解决方案和高质量的产品。此外,研发中心里还将容纳德固赛中国的市场与销售部门以及行政部门,成为德固赛中国公司的核心所在”,德固赛(中国)投资有限公司董事长兼首席执行官俞大海博士说,“研发中心的扩建是我们‘实现在中国的奇迹’项目里的又一里程碑,这将更有力的推动我们在2008年实现中国市场创造82亿欧元的销售目标”。(孙焱)