文章编号:1001-3555(2012)02-0135-06

四氢呋喃聚合介孔催化剂 Zr-PHTS 合成、表征及反应性能

贾志奇,梁继芬,刘晓红,刘 熹,韩艳辉,高春光,赵永祥*

(1. 山西大学 化学化工学院,山西太原 030006; 2. 精细化学品教育部工程研究中心,山西太原 030006)

摘 要: 在水-有机溶剂复合体系中,以 P123 为结构导向剂水热直接合成了锆掺杂介孔固体酸催化剂(Zr-PHTS), 运用 XRD、TEM、N₂吸附-脱附以及 NH₃-TPD、Py-FTIR 等手段对催化剂进行了表征.结果表明,在硅锆摩尔比 20-100 考察范围内,所得 Zr-PHTS 样品均显示有序二维六方晶相结构,具有以 L 酸为主的中等强度的酸性中心;随 着锆引入量的变化 Zr-PHTS 的比表面积仅显示少量的变化,孔径维持在 9.8 nm;在四氢呋喃聚合反应中 Zr-PHTS 显示出较好的催化活性,硅锆摩尔比 30 的样品表现出最佳的催化性能,聚合物收率达到 40.4%,数均分子量 2 135,推测催化剂表面酸性和孔结构决定了催化剂对四氢呋喃的聚合性能.

关 键 词: Zr-PHTS; 水热合成; 介孔固体酸; 四氢呋喃; 催化聚合

中图分类号: 0611.4; 0643.3 文献标识码: A

聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)一般由催化四氢 呋喃单体开环聚合而成,是纺织、石化、机械、军 工、造船、汽车等工业生产领域广泛应用的化工原 料.聚合催化剂的选择、制备是生产 PTMEG 的关 键.传统的方法是用发烟硫酸、高氯酸等催化体 系,由于存在设备腐蚀和环境污染严重等问题而被 淘汰;近年来发展的粘土基催化剂因组成不稳定, 产品质量难于控制;负载型磷钨杂多酸催化剂催化 活性高,通过改变磷钨酸的负载量可调控聚合物的 数均分子量,但不可避免地存在磷钨酸溶脱现象而 限制了催化剂的循环使用.因此,开发一种高效的 催化四氢呋喃聚合反应的固体酸就具有重要的理论 和实践意义.

锆掺杂二氧化硅材料不仅具有高比表面积和丰富、稳定、可调变的表面酸性中心的特点^[1,2],而且 具有无腐蚀性和毒性,与产物易分离、环境友好的 优点,在催化四氢呋喃聚合等反应中显示出良好的 发展潜力^[3,4],Setoyama等对不同金属掺杂硅基复 合氧化物催化四氢呋喃聚合的性能作了对比分 析^[3],发现与硅铝等其它复合氧化物固体酸相比, 硅-锆氧化物在四氢呋喃聚合反应中具有催化活性 好、酸活性位不易流失、易分离的特点,催化反应 性仅仅报道了硅铅摩尔比为 19:1 时数据,其催化 合成收率为40%,聚合物数均分子量约1940,未

收稿日期: 2012-01-30; 修回日期: 2012-03-06. 基金项目: 国家自然科学基金(21073114). 作者简介: 贾志奇, 男, 生于 1971年, 博士. * 通讯联系人, E-mail: yxzhao@ sxu. edu. cn. 详尽研究硅锆复合氧化物组成、结构和织构变化对 材料酸性及催化四氢呋喃聚合性能的影响.鉴此, 课题组前期利用溶胶-凝胶技术制备了系列硅锆复 合氧化物,详尽探讨了锆引入量的变化对复合氧化 物结构、织构、酸性以及催化四氢呋喃聚合的影 响^[4].发现随着硅锆摩尔比9:1变化到1:1,催化 剂比表面积减少了34.0%,平均孔径减少了 11.5%,酸量增加了1.08倍,但是催化四氢呋喃聚 合收率为23.3%,聚合物数均分子量约2087^[4]. 综上所述,采用锆掺杂二氧化硅技术合成硅-锆氧 化物是制备催化四氢呋喃聚合固体酸的一个重要方 法^[1,2].

四氢呋喃聚合是一个典型的大分子参与酸催化 聚合反应^[5-7],一方面四氢呋喃单体聚合需要中等 酸强度的固体酸,另一方面生成的四氢呋喃聚合物 又需要较大的空间实现物料的快速传输,促进聚合 反应的连续进行.文献[5]和课题组前期研究^[7]均 显示兼具中等强度酸活性位和均匀大孔径特征的介 孔固体酸是催化四氢呋喃聚合的合意材料.分析课 题组前期催化四氢呋喃聚合的研究^[4],发现硅锆摩 尔比达9:1的硅-锆复合氧化物才能引发催化四氢 呋喃聚合反应.据此实验结果推测,不仅硅锆复合 氧化物的固体酸性质,而且其孔径等织构特征也是 影响四氢呋喃聚合的重要因素.鉴此,课题组定向 设计合成具有均一大孔径和中等酸强度特征的错掺 杂介孔固体酸,通过调控错物种的引入量制备不同 酸量的硅错介孔材料,应用到四氢呋喃聚合反应 中,从而探讨硅锆介孔固体酸酸性质、孔径等因素 对四氢呋喃聚合的影响规律.

PHTS 介孔材料 (Plugged-SBA-15 or Plugged hexagonal templated silica)是一类比表面积大、孔道 分布均一、孔径大,孔壁厚的硅基介孔材料,大的 孔道空间有利于物料的传输、反应的传热,为聚合 物等大分子参与的反应提供了良好的"反应器"^[8].本文在前期铝掺杂 PHTS 工作^[9]的基础上,以 P123 为结构导向剂直接水热合成法制备锆掺杂 PHTS 介 孔固体酸催化剂,运用 X 射线粉末衍射、高分辨透 射电镜、N₂吸附-脱附以及 NH₃程序升温脱附、吡啶 吸附红外光谱等手段对催化剂进行表征测试,力图 揭示 Zr-PHTS 催化剂的结构、织构和酸性特征对四 氢呋喃聚合性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 Zr-PHTS 介孔材料的制备

典型 Zr-PHTS 的制备步骤如下:将3g P123 (Aldrich)溶解于 0.05 mol/L 的盐酸溶液中,在 40 ℃水浴中搅拌至表面的泡沫消失;接着缓慢滴 加6.6 g正硅酸乙酯(TEOS)和化学计量的氧氯化 锆,然后再滴加 100 mg 的甲苯,继续搅拌 24 h.将 上述混合溶液转移到高压反应釜中,升温到 100 ℃,在自身压力下晶化 24 h,过滤、洗涤,在 100 ℃干燥后于 500 ℃焙烧 6 h,即得 Zr-PHTS 样 品.标记为 Zr-PHTS-x, x 表示硅和锆的摩尔比.

1.2 Zr-PHTS 的表征

XRD 测试在 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进 行. X 射线的辐射源为 Cu K α (λ = 0.15064 nm), 管电压 40 kV,管电流 30 mA. 催化剂比表面积和 孔径分布的测定在美国 Micromeritics 公司 ASAP-2020 型物理吸附仪上进行.由 BET 方法计算样品 的比表面积,用 BJH 模型方法计算孔体积和孔径分 布数据(吸附分支).

氨程序升温脱附(NH₃-TPD)在自组装的 TPD 装置上进行.尾气用热导池检测器在线检测.催化 剂用量 100 mg(粒径 0.45 ~ 0.28 mm).实验前催 化剂先在 300 ℃用氦气气流处理 1 h,待样品温度 降至 100 ℃后导入氨吸附至饱和,然后切入氦气 (60 mL · min⁻¹) 吹扫,在基线平稳后进行氨的脱 附,以10 ℃ · min⁻¹ 的速率升温至600 ℃.

催化剂的吡啶吸附原位红外光谱表征是在 Bruker 公司 Tensor-27 型傅立叶变换红外光谱仪上 进行的(KBr 压片, 波长范围 2 000 ~ 400 cm⁻¹, 分辨 率4 cm⁻¹).催化剂用量 20 mg. 自支撑样品片吸附 吡啶前先在 300 ℃, 6.0×10⁻³ Pa 条件下原位净化 2 h, 冷却至室温扫描催化剂背景光谱;室温吸附吡 啶后,在 200 ℃下抽真空脱附至 2.0×10⁻² Pa, 再降 至室温扫描测定样品谱图.

1.3 Zr-PHTS 性能评价

Zr-PHTS 催化四氢呋喃聚合性能评价步骤如下:称0.5g样品与10.0g四氢呋喃单体原料(含10%乙酸酐)混合,于40℃恒温反应6h;反应结束后分离固体催化剂,蒸馏液体混合物得到聚合物产品.采用GB12003.8方法测定产物的羟值,聚合物数均分子量 Mn = 56.1×2×1000/羟值.

2 结果与讨论

2.1 Zr-PHTS 的 XRD 表征

图 1 是不同硅锆比的 Zr-PHTS 催化剂的低角度 XRD 谱. 由图可见,所有样品的低角度 XRD 谱图 均有明显的 PHTS 介孔结构特征的 d₁₀₀ 和较弱的 d₁₁₀、d₂₀₀衍射峰,表明样品都保持了 PHTS 的有序 六方结构^[8].这一结果得到 TEM 图(图 2)的进一 步证实.随锆引入量的增加,衍射峰强度呈现先增 加后下降的趋势,显示引入适量的锆物种有助于 Zr-PHTS有序程度增加,这主要是由于引入的锆前



Fig. 1 Zr-PHTS (F) XRD (S) Fig. 1 XRD patterns of Zr-PHTS a. Zr-PHTS-20; b. Zr-PHTS-30; c. Zr-PHTS-50; d. Zr-PHTS-100

更好.

体产生了水解作用,一定程度上增强了反应体系的 酸度,有助于合成高有序度的硅基介孔 PHTS 材 料,这一结果得到文献[10]的印证.与文献[10]报



图 2 Zr-PHTS-50 (a) 和 Zr-PHTS-30 (b)的 TEM 图 Fig. 2 TEM image of selected Zr-PHTS-50 (a) and Zr-PHTS-30 (b)

2.2 Zr-PHTS 的低温 N₂物理吸附-脱附表征

图 3 是不同硅锆比的 Zr-PHTS 催化剂的低温 N,吸附-脱附等温线. 所有样品均呈现典型的Ⅳ型 吸脱附等温线,具有二阶脱附等温线特征,与文献 [9,11]报道 PHTS 具有相同的特征行为, 可见低 酸度体系引入甲苯有助于合成 PHTS 介孔材料. 由 表1 中催化剂的织构参数可以看出, 随着硅锆比的 急剧增加, Zr-PHTS 的比表面积并没有显著的变 化,保持在930 m² · g⁻¹上下,而孔径基本不变,集 中在 9.8 nm. 左右. 远高于文献 [10] 报道的 800 cm³ · g⁻¹比表面积和 6.6 nm 的孔径. 分析 Zr-PHTS 的水-有机溶剂合成体系,发现在利用 P123 表面活 性剂模板法合成介孔材料的过程中, P123 模板剂 形成由疏水性内核和亲水性外层组成的胶束,由于 甲苯具有较强的极性和较大的分子动力学直径,引 入的甲苯一部分会进入胶束的内核,提高了胶核的 疏水性,增加了胶束的体积,有利于材料孔径的扩 大,减缓了锆物种引入对催化剂孔径的影响;另一 部分会吸附在胶束的栅栏层,降低了胶束外层的亲 水性, 使硅源水解速率降低, 在合成六方介孔结构 的同时, 也使部分硅源未得到完全水解聚合, 最终 得到微孔介孔交联的 PHTS 材料,相似的结果在文 献[11]中也有报道.

2.3 Zr-PHTS 的 NH₃-TPD 表征

图 4 是不同硅锆比的 Zr-PHTS 催化剂的 NH,-



道结果相比,在低酸度、硅锆比为50~100条件下, 我们合成 Zr-PHTS 介孔材料的孔径更大、有序性

图 3 Zr-PHTS 的 N₂吸附-脱附等温线 Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of Zr-PHTS a. Zr-PHTS-20; b. Zr-PHTS-30; c. Zr-PHTS-50; d Zr-PHTS-100

TPD 表征结果. 与纯硅 PHTS 相比,所有催化剂在 120~450 ℃ 范围内出现了较大的氨脱附峰,表明 催化剂具有中等强度的酸性位. 结合表 2 酸性计算 结果可知,所有催化剂的酸量远高于纯硅 PHTS, 随着硅锆比从 20 增加到 100,催化剂酸量呈现先增 加后下降的趋势, Zr-PHTS-30 样品显示出最大的酸 量,显然,中等强度、高酸量的酸性性质有助于催 化四氢呋喃的聚合,这一结果与文献报道一 致^[5,6]. 表1 Zr-PHTS 织构参数

Table 1 Structural parameters of Zr-PHTS BET surface area $(m^2 \cdot g^{-1})$ Pore volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$) Sample D (nm) Zr-PHTS-20 919 1.2 9.0 Zr-PHTS-30 901 1.0 9.7 Zr-PHTS-50 934 0.99 9.8 Zr-PHTS-100 980 1.0 9.9

表 2 Zr-PHTS 的酸性分析结果

Table 2 Acidity properties of Zr-PHTS			
Sample	Total acid (mmol $\cdot g^{-1}$)		
Zr-PHTS-20	0.47		
Zr-PHTS-30	0.57		
Zr-PHTS-50	0.39		
Zr-PHTS-100	0.24		
PHTS	0.10		



2.4 Zr-PHTS 的 Py-IR 表征

图 5 是不同硅锆比的 Zr-PHTS 催化剂上的吡啶 吸附红外光谱.由图可见,Zr-PHTS 催化剂表面存 在对应于 L 酸(约1450 cm⁻¹)和 B 酸(约1550 cm⁻¹)的谱带,并以 L 酸为主.随着硅锆比的增加,L 酸和 B 酸均呈现先逐渐升高又下降的趋势,Zr-PHTS-30 样品显示最大的 L 酸和 B 酸性,这一结果 与 NH₃-TPD 表征结果一致.



a. Zr-PHTS-20; b. Zr-PHTS-30; c. Zr-PHTS-50;
d. Zr-PHTS-100

2.5 Zr-PHTS 催化聚合性能

表 3 是不同锆含量 Zr-PHTS 催化四氢呋喃聚合 的评价结果. 由表可知, 随着硅锆比从 20 增加到 100, 四氢呋喃聚合转化率呈现出先增加后下降的 趋势, Zr-PHTS-30 催化剂具有最高的聚合收率, 达 到 40.36 %, 数均分子量 2 135, 在 Zr-PHTS 催化剂 结构、织构参数相近条件下,结合 NH₃-TPD、Py-IR 等表征数据分析,可以推断催化剂酸量的变化直接 决定着催化剂对四氢呋喃的催化聚合性能,较高的 L 酸酸量有助于引发四氢呋喃开环聚合, 具有更高 的催化活性. 具有有序介孔结构的 Zr-PHTS 与有序 度差的硅锆复合氧化物相比, Zr-PHTS 的催化性能 明显优于文献[3,4]报道结果. Zr-PHTS-30 催化剂 (硅锆比为30)与文献[4]报道硅锆复合氧化物(硅 锆比为9)相比,尽管锆引入量大大减少,但收率却 是文献报道结果的1.7倍,结合催化剂的结构、织 构表征结果分析,大孔径的 Zr-PHTS 更有利于大分 子反应物料的传输^[5,9],充分发挥酸催化位点的催 化作用,获得更高的聚合收率.可见,文中报道 Zr-PHTS 合成方法更有助于实现错物种有效掺杂硅基 介孔材料,提升催化剂的酸催化性能,提高催化四 氢呋喃聚合反应的收率.

表 3 Zr-PHTS 催化 THF 聚合 Table 3 THF polymerization catalyzed by Zr-PHTS

1	5	5	_
Sample	Yield (%)	Mn	
Zr-PHTS-20	20.89	2 199	
Zr-PHTS-30	40.36	2 135	
Zr-PHTS-50	22.24	2 375	
Zr-PHTS-100	8.24	1 795	

Reaction conditions: m (catalyst): 0.5 g; m (THF):

10 g, Reaction time: 6 h; Reaction temperature : 40 °C

3 结 论

在低酸度水-有机溶剂复合体系中,以 P123 为 模板剂,氧氯化锆和正硅酸乙酯为前驱体,一步法 直接合成了四氢呋喃聚合催化剂(Zr-PHTS).与文 献报道硅锆复合氧化物相比,少量有机溶剂的引 入,不仅有利于合成锆掺杂的 PHTS 介孔固体酸, 而且有助于减缓锆引入对材料孔径的影响,保持高 比表面、大孔径的特征,在四氢呋喃聚合反应中显 示更高的催化活性.可见,我们提出的催化四氢呋 喃聚合 Zr-PHTS 催化剂的合成研究不仅增进了介孔 固体酸引发四氢呋喃聚合反应的认识,而且丰富了 利用金属掺杂手段合成功能性硅基介孔材料的研究 内容,为今后定向设计合成特定结构固体酸催化材 料提供有益的技术参考.

参考文献:

- [1] Miller J B, Rankin S E, Ko E I. Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: effect of preparation on textural and catalytic properties [J]. J. *Catal.* 1994, 148(2): 673-682
- Zhang Y, Pan L, Gao C G, et al. Synthesis of ZrO₂-SiO₂ mixed oxide by alcohol-aqueous heating method [J]. J.
 Sol-Gel Sci. and Technol. 2010, 56(1): 27 - 32
- [3] Setoyama T, Kobayashi M, Kabata Y, et al. New industrial process of PTMG catalyzed by solid acid [J]. Catal. Today. 2002, 73(1-2): 29-37

- [4] Pan Li(潘丽), Zhang Yin(张因), Jia Zhi-qi(贾志奇),等. Adjustment of surface acidity of ZrO₂-SiO₂ mixed oxide and catalytic performance in tetrahydrofuran polymerization(ZrO₂-SiO₂复合物表面酸性的调控及催化四氢呋喃聚合性能研究)[J]. J. Mol. Catal. (China)(分子催化). 2011, 25(2): 130-137
- [5] Tohru Setoyama, Tooru Ookoshi, Izumi Ono. New industrial process of PTMG catalyzed by solid acid supported on mesoporous material [J]. Catal. Surv. Asia. 2003, 7 (2):183-187
- [6] Dreyfuss P, Dreyfuss M. Polytetrahydrofuran [M].
 Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung. 1967. 528 590
- [7] Jia Zhi-qi, Zhao Yong-xiang. Effect of surface acidity and pore size of Al-substituted plugs-containing SBA-15 and MCM-41 silicas on the polymerization of THF[J]. *Chin. Chem. Lett.* 2011, 22(1): 105 108
- P Van Der Voort, P I Ravikovitch, K P De Jong, et al. A new templated ordered structure with combined microand mesopores and internal silica nanocapsules [J]. J. Phys. Chem. B. 2002, 106(23): 5 873 - 5 877
- [9] Jia Zhi-qi, Zhao Yong-xiang. Improved synthesis and study of acidic properties of plugs-containing Al-SBA-15 materials [J]. Collect. Czech. Chem. Commun. 2011, 76(1): 39-49
- [10] Chen S, Jang L, et al. Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment [J]. Chem. Mater. 2004, 16 (21): 4 174 – 4 180
- [11] Kruk M, Cao L. Pore size tailoring in large-pore SBA-15 silica synthesized in the presence of hexane [J]. Langmuir. 2007, 23(13): 7 247 - 7 254

Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Zr-PHTS for THF Polymerization

JIA Zhi-qi, LIANG Ji-fen, LIU Xiao-hong, LIU Xi, HAN Yan-hui, GAO Chun-guang, ZHAO Yong-xiang

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Research Center for Fine Chemicals Engineering, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The mesoporous Zr-PHTS solid acid using the P123 triblock copolymer as a structure directing agent were prepared by the one-pot hydrothermal method in water-organic solvent system. These prepared samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), TEM, N₂sorption isotherms, IR spectra of pyridine adsorption, and NH₃-TPD. The characterization results indicated that 2D hexagonal mesoporous structure was retained on Zr-PHTS catalysts. The acidic examination showed that all materials had medium acidity dominated by Lewis acid sites according to the analysis of Pyridine adsorption and NH₃-TPD. With the increasing Si/Zr molar ratio from 20 to 100, the BET surface areas of Zr-PHTS were varied a little, the pore diameters were kept at 9.8 nm. The polymerization reaction of THF showed, that the mesoporous Zr-PHTS solid acid is an excellent catalyst. The Zr-PHTS-30 sample had the highest catalytic activity among the prepared catalysts, the yield was 40.4% and the average molecular weight of the polymer maintained 2135. Such results could be related to the larger pore size and moderate acidic sites.

Key words: Zr-PHTS; hydrothermal synthesis; mesoporous solid acide; tetrahydrofuran; catalytic polymerization