

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

潘丽, 张因, 贾志奇, 高春光, 赵永祥

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

摘要: 采用醇-水溶液加热法制备了复合均匀的 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物, 通过调整复合物中 ZrO₂ 含量及焙烧温度对 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物表面酸量及酸类型进行精细调控, 并将其应用于催化四氢呋喃(THF)开环聚合反应。结果表明, 当 ZrO₂ 含量小于 30 mol% 时, 随着 ZrO₂ 含量的增加, 复合物总酸量显著增加, 且 B 酸与 L 酸酸量之比接近 1:1。当 ZrO₂ 含量增至 50 mol% 时, 复合物总酸量增加不明显, 但 B 酸酸量减少而 L 酸酸量显著增加。经高温焙烧后复合物孔径逐渐增大而孔容逐渐减少; 复合物总酸量逐渐减少, 但 L 酸百分含量逐渐增多。在催化 THF 聚合反应中所制备复合物均表现出较好的催化活性, ZrO₂ 含量为 50 mol% 的复合物经 1173 K 焙烧后显示出较大的孔径, 催化活性最高, 聚合物收率达 46.38 %。

关键词: ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物; 四氢呋喃; 聚合; 酸性; 孔径

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

ZrO₂ 表面同时具有酸性、碱性、氧化还原性和丰富的表面羟基, 这些特性在催化反应中起到重要作用, 使其在许多催化反应中表现出良好的反应性能^[1]。但由于 ZrO₂ 的比表面积较小, 晶相不稳定以及机械强度差等缺点限制了其在催化领域中的应用。解决上述问题的有效途径就是将 ZrO₂ 与 SiO₂ 复合制备 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物。ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物具有 SiO₂ 高比表面积及 ZrO₂ 独特表面性质的同时还具有许多 ZrO₂ 及 SiO₂ 所不具备的优异的物理化学性能, 例如: 断裂韧度高、ZrO₂ 晶相稳定和丰富的表面酸性^[2]。ZrO₂-SiO₂ 复合物表面的酸性中心伴随着复合物中 Zr-O-Si 键的形成而产生, 具有酸性中心稳定、可调变的优点^[2,3]。作为一种新型的固体酸催化剂, 它克服了液体酸均相催化中催化剂难于分离、设备腐蚀、环境污染等缺点; 较粘土基酸催化剂具有组成稳定, 产品质量易于控制的优点; 同时, 与负载型的固体酸催化剂相比, 其又具有活性组分不流失、耐高温的优点^[4-6]。ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物固体酸符合绿色催化、环境友好的现代化工发展方向。

目前, ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物已经在一些反应(例如醇类脱水、烷烃和烯烃异构等反应)中, 表现出了较好的催化性能^[7-9]。这些研究主要集中在制备过程中的制备参数对所得 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物物化性质及其催化性能的影响。例如酸介质中得到的复合物比表面和表面酸性均强于碱介质中制得的复合物, 且酸介质中得到的复合物可经硫酸酸化变成超强酸, 从而在烷烃异构化反应中表现出更好的催化性能^[8]; 将硅源预水解可提高复合物中两种氧化物的复合均一度, 进而优化其表面酸性质及催化烯烃异构化的活性^[9]。而关于复合物中 ZrO₂ 含量和后处理温度对其表面酸性质的影响, 以及表面酸性质的变化对其催化四氢呋喃开环聚合性能影响的系统研究至今还未见报导。

本文在前期工作^[3]的基础上, 系统考察了复合物中 ZrO₂ 含量及焙烧温度对 ZrO₂-SiO₂ 复合物表面酸性质的影响, 并将这一系列不同表面酸性质的复合物应用于四氢呋喃开环聚合反应。旨在深入了解 ZrO₂ 含量与焙烧温度对 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物表面酸性质及其催化 THF 开环聚合性能的影响。

收稿日期: 2011-03-10; 修回日期: 2011-04-02。

基金项目: 山西省科技攻关计划(20090321059)。

作者简介: 潘丽, 女, 生于 1987 年, 硕士生。

* 通讯联系人, E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn; Tel: 0351-7011587。

1 实验部分

1.1 复合物的制备

按照文献[3]所述步骤制备 ZrO₂-SiO₂复合物:量取一定量的正硅酸乙酯(TEOS)溶于无水乙醇中,加入醇水体积比为4:1的H₂O,置于333 K恒温水浴中搅拌预水解12 h,后加入计算量的ZrO(NO₃)₂·2H₂O醇水混合溶液(醇水体积比同TEOS混合溶液),搅拌成胶后老化24 h,用无水乙醇离心进行醇水交换.采用超临界流体干燥技术得到气凝胶,773 K空气气氛中焙烧3 h后使用.选用ZrO₂含量为50 mol%的复合物分别在773、973、1173 K空气气氛中焙烧3 h做比较.所有复合物标示为xZS-y,其中,x是以物质的量百分含量表示的ZrO₂含量,y是以K表示的焙烧温度.

1.2 复合物的表征

采用美国Micromeritics公司生产的ASAP-2020型自动吸附仪分析比表面积,样品分析前在423 K真空中处理5 h.采用德国Bruker公司生产的Tensor27型红外光谱仪测定样品的傅里叶变换红外(FTIR)光谱.采用德国Bruker AXS公司生产的D8 Advance型X射线衍射仪对样品的结晶状态进行分析.使用氨程序升温脱附方法(NH₃-TPD)测定样品的酸性,具体方法如下:样品量100 mg(粒径0.45~0.28 mm),氦气为载气(60 mL·min⁻¹),以15 K·min⁻¹的速率升温至773 K,恒温0.5 h对样品进行预处理;然后降温至393 K,NH₃脉冲进样至样品吸附饱和,用氦气吹扫脱除物理吸附的NH₃;然后以15 K·min⁻¹升温至800 K脱附,热导池检测器检测氨脱附量.使用吡啶吸附的红外光谱(Py-FTIR)

测定样品的酸中心类型,20 mg样品的自支撑片置于原位样品池中,在423 K,6.0×10⁻³ Pa条件下原位净化1 h,冷却至室温测得背景光谱;室温吸附吡啶后,在473 K下抽真空脱附至2.0×10⁻² Pa,降至室温后测得探针分子的特征振动谱.

1.3 复合物的评价

THF聚合反应在恒温、密闭条件下进行.具体方法为:取1.0 g催化剂与30.0 g THF单体原料(含质量分数为4%的乙酸酐)于具塞锥形瓶中混合密封,置于313 K恒温水浴中反应6 h;反应结束后,将体系置于冰水浴中冷却,并加入273 K的无水THF稀释;静置一段时间后,取上层液相低速(1500 rpm)离心去除残留的少量催化剂颗粒得到聚合物的THF溶液;蒸馏该溶液获得聚合物产品.

采用GB12003.8方法测定产物的羟值,聚合物数均相对分子质量Mn=56.1×2×1000/羟值^[10].

2 结果与讨论

2.1 物理吸附分析

表1列出了773 K焙烧后不同ZrO₂含量的复合氧化物的比表面积、孔容及平均孔径数据.由表中数据可看出,随着ZrO₂含量的增多,复合氧化物的比表面积逐渐降低,由10ZS-773的840 m²·g⁻¹降至50ZS-773的554 m²·g⁻¹.复合物的孔容及平均孔径均随ZrO₂含量的增多先增大后减小,30ZS-773呈现最大的孔容及平均孔径,分别为3.83 cm³/g及23.9 nm. ZrO₂含量继续增加至50 mol%时,孔容及平均孔径均明显下降至2.23 cm³/g及14.6 nm.呈现这种现象的原因可能与复合氧化物中Zr-O-Si键的形成有关.据文献报道^[11],复合物中ZrO₂与SiO₂

表 1 ZrO₂-SiO₂复合氧化物的织构参数
Table 1 Textural parameters of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides

Sample	BET surface area (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)
10ZS-773	840	3.45	16.5
20ZS-773	735	3.47	18.9
30ZS-773	641	3.83	23.9
50ZS-773	554	2.23	14.6
50ZS-973	431	1.75	16.2
50ZS-1173	255	1.29	20.2

达到分子水平均匀混合时, Zr^{4+} 进入到 SiO_2 网络结构中, 形成了新的堆积、交叉链接簇, 这促使复合物的孔容、孔径均逐渐增大. 而当 ZrO_2 含量为 50 mol% 时, 复合物的孔容及孔径急剧减小, 这可能是由于有部分 ZrO_2 或 SiO_2 未参与复合物中 Zr-O-Si 键的形成而沉积在复合物的孔道结构中有关^[7]. 表 1 还列出了经不同温度焙烧后复合氧化物的比表面积、孔容及平均孔径数据, 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 50ZS 样品的比表面积及孔容急剧减小, 而平均孔径逐渐增大, 表明高温处理过程中复合氧化物的孔道有一定程度的坍塌和烧蚀.

2.2 FTIR 分析

图 1 给出了 773 K 焙烧后 SiO_2 和 ZrO_2 - SiO_2 复合氧化物的 FTIR 谱图. SiO_2 的特征吸收峰主要包括 $1\,099\text{ cm}^{-1}$ 处的二维 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收、 955 cm^{-1} 附近的 Si-OH 伸缩振动吸收、 800 cm^{-1} 附近的环状 Si-O 键对称伸缩振动吸收和 466 cm^{-1} 附近的环状 Si-O 键弯曲振动^[8,12]. 在复合氧化物的 FTIR 谱图中, 上述 SiO_2 红外特征吸收峰发生了不同程度的变形, 甚至当复合物中 ZrO_2 含量增大到一定数值时, 某些吸收峰消失, 表明复合物中 Si-O 键的化学环境发生了变化. 随复合物中 ZrO_2 含量逐渐增多, $1\,099\text{ cm}^{-1}$ 处 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收峰逐渐宽化并向低波数移动, 当 ZrO_2 含量增至 50 mol% 时, 该吸收峰红移至 $1\,049\text{ cm}^{-1}$. 诸多研究表明^[12-14], 当 MO_x (M 为过渡金属) 进入 SiO_2 网络结构时形成 Si-O-M 键, 破坏了 Si-O-Si 键, 导致 $1\,099\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰向低波数移动. 该吸收峰的红移证实了复合物中 Zr-O-Si 键的形成. 除 $1\,099\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的明显红移外, 复合物中 955 、 800 和 466 cm^{-1} 吸收峰也随 ZrO_2 含量增多而逐渐减弱, 其中 955 及 800 cm^{-1} 处吸收峰分别在 ZrO_2 含量增大至 30 mol% 及 50 mol% 时消失. Si-OH 被认为键合于 SiO_2 及 ZrO_2 - SiO_2 复合氧化物的表面 Si 原子上, 随复合物中 Si-O-M 键的增多, 复合物表面 Si-O-Si 键的数量定会逐渐减少, 位于表面的 Si-OH 也会随之减少, 因而 955 cm^{-1} 吸收峰的减弱甚至消失, 也间接证实复合物中 Zr-O-Si 键随 ZrO_2 含量的增多而逐渐增多^[2,15]. 同时, 50ZS 样品中 Si-O-Si 环状对称伸缩振动吸收峰 (800 cm^{-1}) 的消失说明在该复合物中 Si-O-Si 环状结构完全破坏. 这一系列所制备复合物中 SiO_2 特征吸收峰的位移和消失, 表明复合物中

ZrO_2 与 SiO_2 并非简单地混合在一起, 而是 Zr 原子取代 SiO_2 网络结构中的 Si 原子形成了 Zr-O-Si 键. 且复合物中 Zr-O-Si 键的数量随 ZrO_2 含量的增多而逐渐增多.

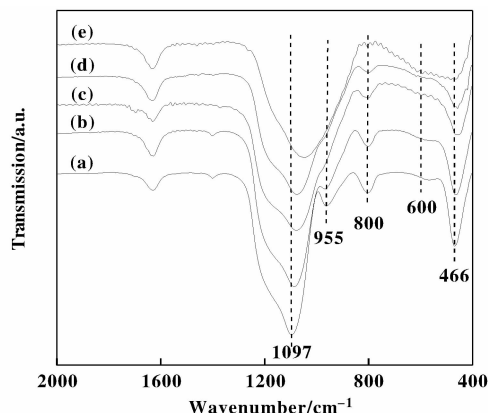


图 1 ZrO_2 - SiO_2 复合氧化物的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of ZrO_2 - SiO_2 mixed oxides

(a) SiO_2 -773; (b) 10ZS-773; (c) 20ZS-773;
(d) 30ZS-773; (e) 50ZS-773

此外, 在图 1e 中我们还可发现, 50ZS 样品在约 600 cm^{-1} 处呈现一新的与 466 cm^{-1} 处 Si-O-Si 的弯曲振动吸收峰相重叠的吸收峰, 该吸收峰可归属为 Zr-O 弯曲振动吸收峰^[15]. Zhuang 等^[7] 和 Zhan 等^[15] 研究表明, ZrO_2 - SiO_2 复合氧化物中 Zr 的配位数为 8, 而 Si 的配位数为 4, 当复合物中每一个氧原子均被 Zr 和 Si 原子共用时, 复合物中有最多数量的 Zr-O-Si 键, 此时复合物中 Zr 与 Si 的物质的量之比为 1:2, 即 ZrO_2 的含量为 33 mol%. 也就是说, 复合物中 ZrO_2 含量超过此值时, 由于 Zr 原子与 Si 原子化学配位数的不同, 复合物中将没有 Si 原子与之键合形成 Zr-O-Si 键. 因此, 本文中 50ZS 样品在 600 cm^{-1} 处出现 ZrO_2 中 Zr-O 键的特征吸收峰, 是由于该复合物中没有 Si 原子与多余的 Zr-O 键形成 Zr-O-Si 键, 而使其自聚为 ZrO_2 存在于复合物中. 这一结果证实 50ZS 中孔径及孔容的急剧降低与 ZrO_2 在复合物孔道结构中的沉积有关.

2.3 X 射线衍射表征

如图 2 所示为所制备样品的 XRD 谱图. 773K 焙烧后, ZrO_2 气凝胶呈现单斜和四方相的晶相衍射峰, 其典型衍射峰出现在 $2\theta = 28.3^\circ$ 、 30.1° 和 31.4° , 分别对应单斜相 ZrO_2 的 (111)、四方相 ZrO_2 的 (111) 以及单斜相 ZrO_2 的 (111) 晶面. 除 50ZS-1173 样品在 $2\theta = 30.1^\circ$ 处呈现四方相 ZrO_2 特征衍

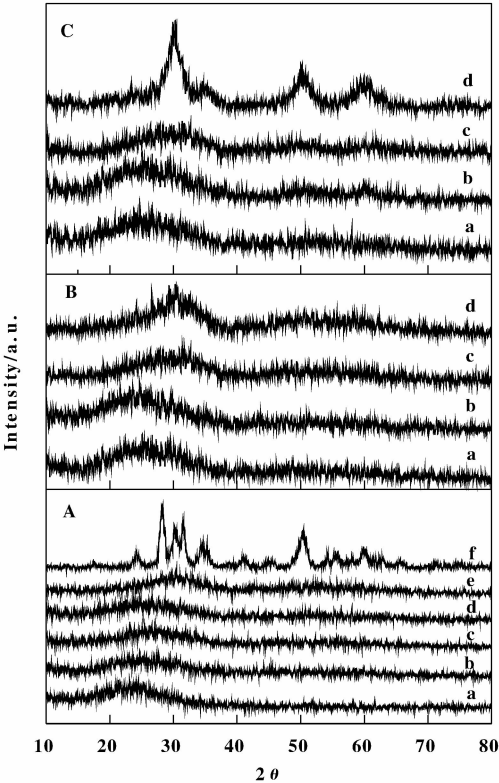


图2 ZrO₂-SiO₂复合氧化物的XRD谱图

Fig. 2 XRD Spectra of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides

- A: (a) SiO₂-773; (b) 10ZS-773; (c) 20ZS-773;
(d) 30ZS-773; (e) 50ZS-773; (f) ZrO₂-773
B: (a) 10ZS-973; (b) 20ZS-973; (c) 30ZS-973;
(d) 50ZS-973
C: (a) 10ZS-1173; (b) 20ZS-1173; (c) 30ZS-1173;
(d) 50ZS-1173

射峰外,其余复合物均呈无定形态.据文献报道,纯ZrO₂的晶化温度为603 K^[16-17],四方相ZrO₂向单斜相ZrO₂转变的晶相转变温度为873-973 K^[18].由于复合氧化物中ZrO₂进入SiO₂的网络结构形成Zr-O-Si键, SiO₂的网络限域效应有效阻止了焙烧过程中Zr-O键的聚集,进而使复合物中ZrO₂的晶化温度及晶相转变温度较纯ZrO₂明显延迟. ZrO₂-SiO₂复合物中ZrO₂的晶化/晶相转变温度也是判断ZrO₂与SiO₂在分子水平复合物均匀程度的标准之一,晶化/晶相转变温度愈高,则说明ZrO₂与SiO₂在分子水平的复合愈均一.文献报道,以溶胶-凝胶法制备的ZrO₂-SiO₂复合物中ZrO₂晶化与晶相转变温度分别在723-1173 K和973-1273 K^[18].当ZrO₂含量小于30 mol%时,本文所制备的复合物中ZrO₂晶化温

度明显高于文献报道结果.这一结果说明,所有的Zr-O均进入SiO₂网络结构形成Zr-O-Si键, Zr-O-Si键的形成有效阻止了Zr-O键间的聚合,使复合物在所考察的焙烧温度范围内保持无定形.尽管50ZS样品在经1173 K焙烧后呈现四方相特征衍射峰,但其晶化温度与文献报道的溶胶-凝胶法制备样品的最高晶化温度一致,且远远高于纯ZrO₂的晶化温度,这表明尽管有少量Zr-O键未进入SiO₂网络结构形成Zr-O-Si键,但其仍高度分散于ZrO₂-SiO₂复合物中.

2.4 TPD和Py-IR分析

图3为所制备样品的NH₃-TPD谱图,不同温度的NH₃脱附峰代表了样品表面不同酸强度中心.400 K ~ 523 K, 523 K ~ 673K与>673K的NH₃脱附峰分别代表样品表面的弱酸、中强酸与强酸酸性中心^[19].根据NH₃脱附峰总面积及各温度段的脱附峰面积计算得到的样品表面总酸量及弱酸、中强酸与强酸酸量列于表2中.由以上结果可知,复合物表面产生了大量新的酸性中心,且表面酸量随ZrO₂含量增多而逐渐增大.所有复合物表面NH₃的脱附从约420 K开始至约750 K结束,表面酸中心以弱酸和中强酸中心为主,同时包括少量的强酸中心.当ZrO₂含量在0-30 mol%时,复合物中ZrO₂含量每增加10 mol%,表面酸量增加0.11 mmol/g.复合物表面酸量随复合物中ZrO₂含量增加显著增多.而当锆含量增至50%时,复合物的总酸量与30 ZS-773基本一致,并无明显增加.已知ZrO₂-SiO₂复合氧化物中,由于Zr与Si配位数的不同,导致Zr-O-Si

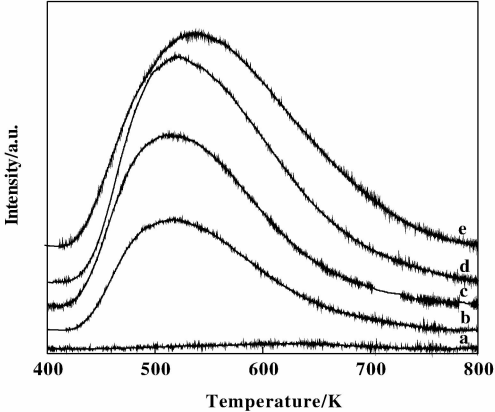


图3 ZrO₂-SiO₂复合氧化物的NH₃-TPD图

Fig. 3 NH₃-TPD profiles of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides

- (a) SiO₂-773; (b) 10ZS-773; (c) 20ZS-773;
(d) 30ZS-773; (e) 50ZS-773

键形成时阳离子空位与配位氧原子数不匹配使其表面电荷分布不平衡,因而复合物表面产生新的酸性中心,即复合物表面酸量与复合物中 Zr-O-Si 键的多少呈正比关系^[2,3,14]. 根据这一理论,并结合 FT-IR 表征我们可知,当 ZrO₂ 含量在 0-30 mol% 时,所有的 Zr-O 键均进入了 SiO₂ 的网络结构中形成 Zr-O-Si 键,复合物中 Zr-O-Si 键的数量随 ZrO₂ 含量增加而呈比例增多,因而其表面酸量也随复合物中 ZrO₂ 含量的增多而呈比例增加. 而当 ZrO₂ 含量为

50 mol% 时,由于 ZrO₂ 含量超过了复合物中形成最多 Zr-O-Si 时的 ZrO₂ 化学计量比含量,部分 Zr-O 键并未进入 SiO₂ 网络结构形成 Zr-O-Si 键,复合物中 Zr-O-Si 键含量并未随 ZrO₂ 含量增加而进一步增多,因而其表面酸量与 30ZS 基本保持一致. 伴随着焙烧温度的升高,50ZS 样品的总酸量逐渐减少,至 1 173 K 焙烧后其表面酸量由 773 K 焙烧后的 0.48 mmol/g 降至仅 0.12 mmol/g. 这可能与焙烧过程中表面羟基的缩聚及 Zr-O-Si 键的断裂有关.

表 2 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物的酸性分析结果
Table 2 Acidity properties of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides

Sample	Total acid (mmol · g ⁻¹)	Acid (mmol · g ⁻¹)		
		Weak	Middle	Strong
10ZS-773	0.23	0.09	0.13	0.01
20ZS-773	0.34	0.13	0.19	0.02
30ZS-773	0.45	0.15	0.27	0.03
50ZS-773	0.48	0.14	0.29	0.05
50ZS-973	0.37	0.14	0.21	0.02
50ZS-1173	0.12	0.05	0.06	0.01

表 3 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物的 B 酸与 L 酸的酸量
Table 3 Brønsted and Lewis acid sites of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides

Sample	Acid (mmol · g ⁻¹)			L/(B + L) (%)
	B	L	B + L	
10ZS-773	0.10	0.13	0.23	57
20ZS-773	0.15	0.19	0.34	56
30ZS-773	0.20	0.25	0.45	55
50ZS-773	0.17	0.31	0.48	64
50ZS-973	0.11	0.26	0.37	71
50ZS-1173	0	0.12	0.12	100.00

为进一步研究 ZrO₂ 含量及焙烧温度对复合物表面酸性质的影响,我们对所制备复合物进行了 in situ Py-FTIR 表征. 采用 Hernandez 等^[20] 的计算方法,根据 in situ FT-IR 谱图中 B 酸与 L 酸红外吸收峰强度计算得到样品表面 B 酸与 L 酸酸量比例,再由 NH₃-TPD 表征得到的复合物表面总酸量,计算得到的复合物表面 B 酸与 L 酸酸量列于表 3. 表中数据显示,773 K 焙烧后的样品既存在 L 酸中心也存在 B 酸

中心,当锆含量在 0-30 mol% 时,复合物中 L 酸的含量在 55 % - 57 %,B 酸酸量与 L 酸酸量比例接近 1:1. 而当 ZrO₂ 含量为 50 mol% 时复合物中 L 酸百分含量明显增至 64 %,B 酸酸量与 L 酸酸量比例降低为约 1:2,复合物中 L 酸百分含量增多. 随焙烧温度的升高,50ZS 样品表面总酸量逐渐减少,但 L 酸百分含量逐渐增大,经 1 173 K 焙烧后,其表面 B 酸酸性中心消失,仅存在 L 酸酸性中心.

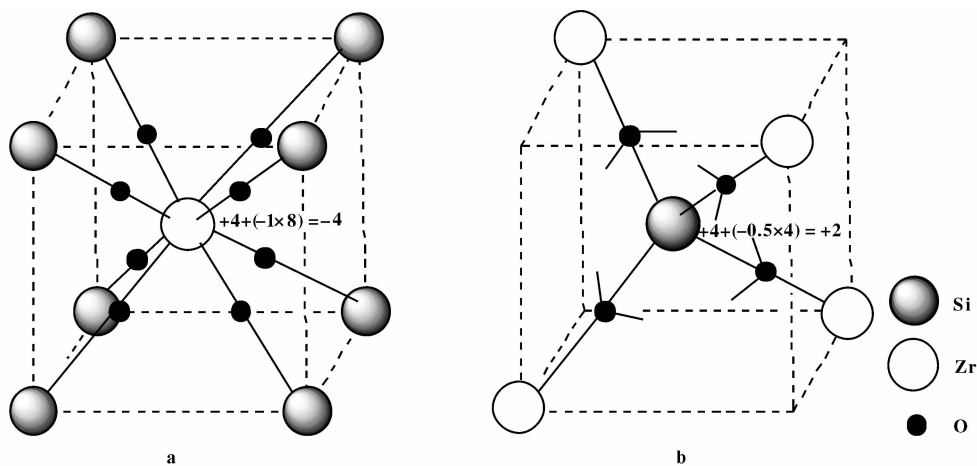


图 4 ZrO₂-SiO₂复合氧化物的 Tanabe 模型

Fig. 4 Tanabe structure model of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides

(a) ZrO₂-SiO₂ mixed oxides dominated with SiO₂; (b) ZrO₂-SiO₂ mixed oxides dominated with ZrO₂

根据 Tanabe 模型^[21]对复合物表面酸类型的形成推测机理: (1) 复合物中两组份虽经表面化合, 但其金属配位数不变; (2) 氧离子的配位数与主体氧化物氧的配位数相同. 按该机理推测, 如出现过剩的正电荷则形成 L 酸中心, 若出现过剩负电荷则形成 B 酸中心. 如图 3a 及 b 所示, 在 ZrO₂-SiO₂ 复合氧化物中, 以 SiO₂ 为主体氧化物时复合物表面具有过剩负电荷形成 B 酸中心, 而以 ZrO₂ 为主体氧化物形成 Zr-O-Si 键时, 复合物表面则具有过剩正电荷, 形成 L 酸酸性中心. 本文所制备的复合物, 当 ZrO₂ 含量在 0-30 mol % 时, 复合氧化物中 ZrO₂ 和 SiO₂ 达到了最大程度的均匀混合, 以 SiO₂ 为主体氧化物和以 ZrO₂ 为主体氧化物形成 Zr-O-Si 键的数量相当, 因而复合物表面 B 酸酸量与 L 酸酸量比例接近 1:1. 当 ZrO₂ 含量增至 50 mol% 时, 复合物中 ZrO₂ 含量超过了 ZrO₂-SiO₂ 复合物形成最多 Zr-O-Si 化学键时的 ZrO₂ 化学计量比含量, 复合物中以 ZrO₂ 为主氧化物形成的 Zr-O-Si 键增多, 而以 SiO₂ 为主氧化物形成的 Zr-O-Si 键减少, 因而其表面 B 酸酸量减少而 L 酸酸量增多. 随着焙烧温度的升高, B 酸及 L 酸酸量均逐渐减少, B 酸酸量的逐渐减少甚至消失, 可能是焙烧过程中复合物表面的羟基缩合、脱水所致. 而 L 酸酸量减少则可能与焙烧过程中 Zr-O-Si 键的断裂有关.

2.5 催化 THF 聚合反应性能

表 4 给出了不同复合物催化 THF 聚合反应所得产物的收率和数均分子量(M_n). 由表中数据可

表 4 ZrO₂-SiO₂复合氧化物的催化性能

Table 4 Catalytic activity of ZrO₂-SiO₂ mixed oxides

Catalyst	Y / %	Mn
SiO ₂ -773	0	—
10ZS-773	23.30	2087
20ZS-773	26.33	2163
30ZS-773	28.22	2199
50ZS-773	21.35	1843
50ZS-973	43.13	2156
50ZS-1173	46.38	2236
ZrO ₂ -773	0	—

Reaction conditions: m(Cat.) = 1 g; m(Ac₂O-THF) = 30 g;
Reaction temperature = 313 K; Reaction time = 6 h

知, 纯 SiO₂ 与 ZrO₂ 没有催化 THF 聚合活性. 复合物催化 THF 聚合的产物收率均大于 20%, 这一收率与文献报道结果接近, 表明所制备复合物均表现出较高的催化 THF 聚合活性^[22]. 随复合物样品中 ZrO₂ 含量的增高, 所得聚合物的收率及分子量呈现先增大后减小的趋势, 当锆含量为 30 mol% 时, 聚合物的收率及分子量最高, 分别为 28.22 % 和 2199. 值得注意的是, 尽管 50ZS-773 样品表面酸量与 30ZS-773 样品相当, 但其催化 THF 聚合的聚合物收率最低, 仅为 21.35 %; 且聚合物的分子量也最低为 1843. 提高 50ZS 的热处理温度, 尽管其表面酸量由 773 K 焙烧的 0.48 mmol/g 降至 973 K 焙

烧的 0.37 mmol/g 和 1173 K 焙烧的 0.12 mmol/g, 其 THF 聚合产物的收率却由 773 K 焙烧复合物的 21.35 % 升至 973 K 焙烧的 43.13 % 和 1173 K 焙烧的 46.38 %, 聚合物的分子量也由 773 K 焙烧复合物的 1843 升至 973 K 焙烧的 2156 和 1173 K 焙烧的 2236. 样品 50ZS-1173 虽具有最低的表面酸量 (0.12 mmol/g) 却表现出最高的 THF 聚合物收率. 据文献[23]报道, THF 聚合反应的表现化学活化能 E_p 较低, 仅为 51.2 KJ/mol. 以上结果表明本文所制备的系列复合物具有足够催化 THF 聚合的酸性中心.

本文中不同样品催化 THF 聚合活性的差异可能与反应过程中聚合中间体和产物大分子在复合物内部的扩散有关. 在反应过程中, 具有较大分子直径的聚合中间体与聚合产物有可能堵塞在较小的复合物孔道中, 阻碍了反应物 THF 分子与复合物表面的酸性中心充分接触, 从而使复合物表现出低的聚合物收率. 即反应过程中的传质过程可能是反应的决速步. Setoyama 等^[24]和 Jia 等^[25]也发现催化剂的孔径大小对催化 THF 聚合反应有重要影响. 当催化剂的孔径较大时, 催化剂显示出更好的催化活性. 作者推测产生这一现象的原因为较大的孔径有利于聚合产物的脱附及扩散, 而较小的孔径则限制了具有较大分子量聚合产物的脱附及扩散, 使聚合产物堵塞在催化剂的孔道中阻止了反应物 THF 在酸性位上的聚合. 结合本文 BET 和 FT-IR 表征, 当 ZrO_2 含量在 0-30 mol% 时, 复合物中 Zr-O 键均进入 SiO_2 的网络结构中, 形成了新的堆积、交叉链接簇, 复合物的孔容、孔径均随 ZrO_2 含量增多而逐渐增大. 这有利于反应过程中 THF 聚合物的脱附和扩散, 促进反应的持续进行, THF 聚合物收率逐渐增大. 而当 ZrO_2 含量为 50 mol% 时, 样品中多余的 Zr-O 键以 ZrO_2 方式沉积在孔道中, 使其孔径尺寸锐减. 过小的孔径阻碍了 THF 聚合产物的脱附、扩散, 反应物 THF 难以接触酸中心进行聚合. 因而本文制备的 50 ZS-773 虽具有最多酸量, 却表现出最低的催化 THF 聚合活性. 经 973 K 及 1173 K 焙烧的 50 ZS 复合物的评价结果也证实了这一推测. 结合前面的表征数据可知, 随焙烧温度的升高, 50 ZS 样品在热处理的过程中经历了表面颗粒聚集和 Zr-O-Si 键的断裂等过程, 这些过程的综合结果是其表面酸量明显下降, 而平均孔径显著增加. 与复合物的平均孔径变化规律一致, THF 聚合物的收率随

50 ZS 样品热处理温度的升高而逐渐增大, 这也进一步证实复合物的孔径对 THF 聚合物的收率有显著影响. 较大的孔径有利于聚合物分子在复合物表面的传递和脱附, 有助于提高其 THF 聚合物的收率.

3 结 论

通过改变复合物中 ZrO_2 含量及其后处理温度有效对其表面酸量和酸类型进行了调控, 复合物表面酸量与复合物中 Zr-O-Si 键数量呈正比关系. 当 ZrO_2 含量小于 30 mol% 时, 所有的 Zr-O 键均进入 SiO_2 的网络结构形成 Zr-O-Si 键, 形成数量相当的以 ZrO_2 为主氧化物和以 SiO_2 为主氧化物形成的 Zr-O-Si 键, 表现出相同数量的 L 酸和 B 酸中心. 复合物表面酸量随 ZrO_2 含量的增多显著增加. 而当复合物中 ZrO_2 含量增加至 50 mol% 时, ZrO_2 含量多于复合物中形成最多 Zr-O-Si 键时的 ZrO_2 化学计量比含量, 复合物中以 ZrO_2 为主氧化物形成的 Zr-O-Si 键数量多于以 SiO_2 为主氧化物形成的 Zr-O-Si 键数量, 复合物表面 L 酸比例明显增加, 表面总酸量基本与 ZrO_2 含量为 30 mol% 的复合物一致.

ZrO_2 - SiO_2 复合氧化物催化 THF 聚合反应的评价结果表明, 所制备复合物具有较好的催化 THF 聚合性能. 孔径较大时复合物有利于大分子聚合物在孔道内的脱附和扩散, 而孔径较小时它限制了聚合物的及时脱出, 阻止 THF 反应分子在其表面的聚合, 即在本反应中传质过程是反应的决速步骤.

参考文献:

- [1] Mercera P D L, Vanommen J G, Doesburg E B M, *et al.* *Appl. Catal.* [J], 1991, **78**(1): 79-96
- [2] Miller J B, Rankin S E, Ko E I. *J. Catal.* [J], 1994, **148**(2): 673-682
- [3] Zhang Y, Pan L, Gao C G, *et al.* *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* [J], 2010, **56**(1): 27-32
- [4] Chen Qing-yuan(陈清元), Chen Zhong-hua(陈中华), Qi Shu-yin(綦书银), *et al.* *China Elastomerics* (弹性体) [J], 1994, **4**(2): 1-5
- [5] Schlitter S, Haubner M, Hesse M, *et al.* US [P], 20 080 108 786, 2008
- [6] Raffie E, Joshaghani M, Tork F, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2008, **283**(1-2), 1-4
- [7] Zhuang Q, Miller J M. *Appl. Catal. A* [J], 2001, **209**(1-2): L1-L2

- [8] Lopez T, Navarrete J, Gomez R, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 1995, **125**(2), 217 – 232
- [9] Miller J B, Ko E I. *J. Catal.* [J], 1996, **159**(1), 58 – 68
- [10] Zhao Min(赵敏), Jia Zhi-qi(贾志奇), Zhao Li-li(赵丽丽), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2010, **24**(2): 117 – 122
- [11] Wu Z G, Zhao Y X, Liu D S. *Microporous Mesoporous Mater.* [J], 2004, **68**(1-3): 127 – 132
- [12] Zhan Z Q, Zeng H C. *J. Non-Cryst. Solids* [J], 1999, **243**(1): 26 – 38
- [13] Dang Z, Anderson P B G, Amenomiya Y, *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1995, **99**(39): 14 437 – 14 443
- [14] Tarafdar A, Panda A B, Pramanik P. *Microporous Mesoporous Mater.* [J], 2005, **84**(1-3): 223 – 228
- [15] Zhan Z Q, Zeng H C. *J. Mater. Chem.* [J], 1999, **9**: 2 647 – 2 652
- [16] Aguilar D H, Torres-Gonzalez L C, Torres-Martinez L M, *et al.* *J. Solid State Chem.* [J], 2001, **158**(2): 349 – 357
- [17] Kongwudhiti S, Praserttham P, Tanakulrungsank W, *et al.* *J. Mater. Process. Technol.* [J], 2003, **136**(1-3): 186 – 189
- [18] Wang S W, Huang X X, Guo J K. *J. Eur. Ceram. Soc.* [J], 1996, **16**(10): 1 057 – 1 061
- [19] Yang Xi-yao(杨锡尧). *Petro. Chem. Ind.* (石油化工) [J], 2002, **31**(1): 63-73
- [20] Hernandez C, Pierre A C. *J Sol-Gel Sci. and Technol.* [J], 2001, **20**(3): 227 – 243
- [21] Tanabe K *et al* (天部浩三等编), Zheng Lu-bin *et al* transl(郑禄彬等译). *New Solid Acids And Bases Their Catalytic Properties* (新固体酸和碱及其催化作用) [M]. Beijing: Chem Ind Press(北京: 化学工业出版社), 1992, 89 – 90
- [22] Zhu Qing(朱晴), Liang Li-ping(梁丽萍), Jia Zhi-qi(贾志奇), *et al.* *Acta Phys. Chim. Sin.* (China)(物理化学学报) [J], 2011, **27**(2): 491 – 498
- [23] Li Fang-xing(栗方星), Li Chun-gang(李春刚), Liu Li-ping(刘利平). *Chem. Ind. Eng.* (化学工业与工程) [J], 1993, **10**(4): 15 – 20
- [24] Setoyama T, Kobayashi M, Kabata Y, *et al.* *Catal. Today.* [J], 2002, **73**(1-2): 29 – 37
- [25] Jia Zhi-qi, Zhao Yong-xiang. *Chin. Chem. Lett.* [J], 2011, **22**(1): 105 – 108

Adjustment of Surface Acidity of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Mixed oxide and Catalytic Performance in Tetrahydrofuran Polymerization

PAN Li, ZHANG Yin, JIA Zhi-qi, GAO Chun-guang, ZHAO Yong-xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: A series of highly homogenous $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxide were obtained via alcohol-aqueous heating method. The effects of the content of ZrO_2 and calcination temperature on the acid properties of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxides, including acid amount and acidic type, were investigated. Catalytic performances of these materials were examined for the polymerization of tetrahydrofuran (THF). When ZrO_2 content in mixed oxide was smaller than 30 mol%, the amount of total acidity of mixed oxides increased obviously as ZrO_2 content increased, moreover, the mole ratio of Brønsted acidity and Lewis acidity was almost 1:1. When ZrO_2 content in mixed oxide was up to 50 mol%, the amount of total acidity increased slightly, the amount of Brønsted acidity decreased and Lewis acidity increased evidently. After the calcination at higher temperature the average pore size of mixed oxide increased wherever pore volume decreased. Besides, the amount of total surface acidity decreased but the proportion of Lewis acidity increased. The polymerization of THF indicated that all of the mixed oxide showed good catalytic performance. The mixed oxide with ZrO_2 content of 50 mol% calcined at 1173 K had larger pore size and the highest polymer yield of 46.38%.

Key words: $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxide; tetrahydrofuran; polymerization; acidity; pore size