

Pt-Al/MCM-41 催化剂的制备及催化合成有机硅增效剂

陈秀莹¹ 谢慧琳¹ 胡文斌^{*1} 周新华¹ 周红军^{*1} 舒绪刚¹ 孙育青²

(¹ 仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州市农用化学品高效利用重点实验室, 广州 510225)

(² 惠州市绿龙生物材料有限公司, 惠州 516081)

摘要: 以介孔硅 MCM-41 为载体, AlCl_3 为促进剂, 制备了负载型 Pt-Al/MCM-41 催化剂。利用傅里叶红外光谱 (FTIR)、 N_2 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 对催化剂的结构、形貌以及金属间作用力进行了表征, 着重探讨了不同 Al 加入量对催化剂结构和金属间作用力的影响, 系统考察了 Pt-Al/MCM-41 用于催化聚乙二醇丙基醚和七甲基三硅氧烷合成有机硅增效剂。结果表明, Al 的加入量对催化剂的结构和有序度有一定的影响, 其比表面积、孔容和有序度随着 Al 用量的增加而逐步降低。此外, 加入一定量的 Al 有利于提高 Pt 晶粒的分散度, 减小其粒径。Pt₁Al₂/MCM-41 催化剂具有良好的重复使用性, 使用 6 次无明显失活, 其转化率仍大于 90%。合成有机硅增效剂的最佳工艺为: $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{H}}\text{M}}=1.1$, 反应时间为 4 h, 反应温度为 100 °C, 催化剂用量为 0.5%, 其转化率达 94.1%。

关键词: MCM-41; 催化剂; 氯化铝; 有机硅增效剂

中国分类号: TQ426.82

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)05-0933-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.114

Preparation of Pt-Al/MCM-41 Catalyst for Synthesis of Organosilicon Synergist

CHEN Xiu-Ying¹ XIE Hui-Lin¹ HU Wen-Bin^{*1} ZHOU Xin-Hua¹

ZHOU Hong-Jun^{*1} SHU Xu-Gang¹ SUN Yu-Qing²

(¹Guangzhou Key Laboratory of Efficient Utilization of Agrochemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

(²Huizhou Green Dragon Biological Materials Co., Ltd., Huizhou, Guangdong 516018, China)

Abstract: The supported Pt-Al/MCM-41 catalyst was prepared by using mesoporous silica MCM-41 as the carrier and AlCl_3 as the accelerator. The structure, morphology of catalyst and intermetallic force were systematically characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction assay (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), inductively coupled plasma (ICP). The effects of various amount of Al on the structure of the catalyst and the intermetallic force were discussed, and the catalytic application in hydrosilylation of allyl polyether (PGAE) and heptamethyltrisiloxane ($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$) was investigated. The results show that the dosage of Al had a certain effect on the structure and ordering degree of the catalyst, and the specific surface area, pore volume and order degree decrease with the increase of Al content. Besides, addition of a certain amount of Al is beneficial to improve the dispersion and decreases size of platinum particle. Pt₁Al₂/MCM-41 has excellent reusability, which could be reused six times without significant loss of activity and the conversion of $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ is above 90%, The synergist was synthesized with $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{H}}\text{M}}=1.1$ in the presence of 0.5% catalyst at 100 °C for 4 h.

Keywords: MCM-41; catalyst; aluminum chloride; organosilicon synergist

收稿日期: 2017-12-24。收修改稿日期: 2018-03-01。

国家自然科学基金(No.21476272)、广东省自然科学基金(No.2015A030313595)、广东省科技厅项目(No.2014A010105049、2015A040404044)、仲恺农业工程学院研究生科技创新基金(No.KJCX2017004)和惠州市大亚湾区科技项目(No.2015A01007)资助。

*通信联系人。E-mail: wbhu2000@163.com; hongjunzhou@163.com

0 引言

有机硅增效剂是一类以聚二甲基硅氧烷为主链并连接一个或多个有机硅基团的高分子化合物^[1],因其具有优良的润湿性、铺展性以及显著降低溶液表面张力等特点,能够有效减少喷雾用水、农药用量以及环境污染,被广泛应用于农业领域^[2-3]。合成此类有机硅增效剂最主要的途径是含氢硅烷和烯烃或炔烃的硅氢加成反应^[4],而非均相催化剂是该反应的重要催化剂,它能解决均相催化剂存在的与产物难以分离、不能重复使用、贵金属流失等问题^[5]。

介孔硅因其具有良好的热稳定性、大的比表面积和孔容、有序的孔道等优点^[6-8],可作为催化剂的良好载体^[9-10]。研究发现,负载型单金属催化剂中的金属容易发生团聚,会降低其催化活性^[11]。然而,负载型双金属催化剂因金属间存在协同作用,可以减少金属间的团聚,并提高催化活性和选择性;此外,调控2种金属的比例,还可提高金属的有效利用率,降低其成本^[12]。Zhang等^[13]合成了PdCu/SiO₂催化剂,并应用于催化硅氢加成反应;结果显示,PdCu/SiO₂具有良好的选择性,催化活性和稳定性。白赢等^[14]制备了PtCu/C催化剂催化苯乙烯和三乙氧基硅烷加成反应;结果表明,Cu的引入使Pt/C催化剂的催化性能得到提高,且具有良好的选择性和重复使用性。诚然,双金属催化剂应用于催化硅氢加成反应已有报道,但在单金属催化剂中引入Al元素制备双金属催化剂,并应用于硅氢加成反应来合成有机硅增效剂的研究还鲜见报道。

本文以自制MCM-41为载体,AlCl₃为促进剂,制备了Pt-Al/MCM-41催化剂,采用FTIR、N₂吸附-脱附、XRD、TEM、XPS、ICP对其结构、形貌和金属间作用力进行了表征,并将其应用于合成有机硅增效剂,通过正交实验法系统考察了反应物物质的量比、反应时间、反应温度、催化剂用量对七甲基三硅氧烷转化率的影响,筛选出最优的合成工艺,以期制备出性能优异的有机硅增效剂。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氨水、正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇(均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂);六水合氯铂酸(分析纯,上海安耐吉化学

有限公司);无水氯化铝、3A分子筛(均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂);盐酸(分析纯,广州化学试剂厂);七甲基三硅氧烷(MDTMM)、聚乙二醇烯丙基醚(PGAE)(均为工业级,扬州晨化新材料股份有限公司)。

Spectrum100型傅里叶红外光谱仪,美国PerkinElmer公司;Quadasorb SI型氮气吸附-脱附仪,美国康塔仪器公司;D8 Advance型X射线衍射仪,德国布鲁克分析仪器公司;Tecnai G2 F20型透射电子显微镜,美国FEI公司;Thermo ESCALAB 250XI型X射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;Agilent725型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国安捷伦公司;Avance III HD500型核磁共振谱仪,北京Bruker科技有限公司。

1.2 介孔硅MCM-41的制备

加入1.0 g CTAB、100 mL蒸馏水和70 mL浓氨水于三口烧瓶中,在60℃下恒温搅拌1 h后加入5 g TEOS,继续搅拌7 h后停止反应,置于室温中晶化、过滤、洗涤、烘干。然后用200 mL酸化乙醇溶液($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{乙醇}}=1:20$)去除模板剂CTAB,并洗涤至中性,再于400℃下焙烧2 h,制得介孔硅MCM-41,备用。

1.3 Pt-Al/MCM-41催化剂的制备

1.3.1 Pt/MCM-41催化剂的制备

称取2.0 g经活化的介孔硅和35 mL乙醇(经脱水处理)置于三口烧瓶中,通氮气0.5 h后,加入15 mL氯铂酸-乙醇溶液,在75℃下搅拌10 h,过滤,烘干,制得Pt/MCM-41催化剂。

1.3.2 Pt-Al/MCM-41催化剂的制备

称取2.0 g经活化的介孔硅和35 mL乙醇(经脱水处理)置于三口烧瓶中,通氮气0.5 h后,加入15 mL氯铂酸-乙醇溶液,在75℃下搅拌10 h,再用高纯氮气将乙醇蒸干,然后加入20 mL氯化铝-乙醇溶液和30 mL乙醇,搅拌10 h,过滤,烘干,制得Pt-Al/MCM-41催化剂。按照不同的Pt-Al物质的量比($n_{\text{Pt}}:n_{\text{Al}}=1:1, 1:2, 1:4$ 和 $1:8$)可制得Pt₁Al₁/MCM-41、Pt₁Al₂/MCM-41、Pt₁Al₄/MCM-41和Pt₁Al₈/MCM-41催化剂。

1.4 结构表征

利用傅里叶红外光谱仪分析催化剂和有机硅增效剂的结构,采用KBr压片法制样;利用N₂吸附-脱附仪测试样品的比表面积和孔容积、孔径分布等参数,将样品置于150℃下脱气12 h,然后在-196℃测试其吸附-脱附等温线;利用X射线衍射

仪分析催化剂的物相结构,并用 Scherrer 公式计算 Pt 晶粒的大小,采用铜靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$),工作电压为 40 kV,管电流为 20 mA,扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta=1.5^\circ\sim 10^\circ$ 和 $30^\circ\sim 90^\circ$;利用透射电子显微镜观察 Pt 晶粒的形貌和粒度大小,工作电压为 200 kV,样品置于无水乙醇中超声分散均匀,滴在铜网上,晾干后直接观察;利用 X 射线光电子能谱分析金属与介孔硅之间的作用力,采用 Al $K\alpha$ 射线($\lambda=0.833\text{ nm}$),功率为 200 W,工作电压为 15 kV,分辨率为 0.7 eV;利用电感耦合等离子体发射光谱仪测量催化剂中铂、铝的含量;利用核磁共振仪分析有机硅增效剂的结构。

1.5 有机硅增效剂的合成

将一定量的七甲基三硅氧烷和 $\text{Pt}_1\text{Al}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂置于三口烧瓶中,在 80°C 和氮气保护下搅拌 0.5 h,待温度升至预定的温度,开始滴加聚乙二醇烯丙基醚,控制滴加速率为 $1\text{ drop}\cdot\text{s}^{-1}$;滴加完后反应一段时间,减压蒸馏,待溶液冷却至室温,过滤出催化剂即得有机硅增效剂。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 MCM-41、Pt-Al/MCM-41 催化剂的 FTIR 图。如图所示,在 $3\,432$ 和 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 -OH 的特征峰,在 $1\,082$ 和 803 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-O-Si 键的伸缩振动峰^[15-16];对比 Pt/MCM-41 催化剂的谱线可知,当引入 Al 元素时,在 $2\,508$ 和 $1\,242\text{ cm}^{-1}$ 处出现了特征峰,分别是 Al-OH 键的弯曲振动峰和 Al-O-Al 键的不对称伸缩振动峰^[17]。随着引入 Al 金属含量的增多,在 $2\,508$ 和 $1\,242\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰强度会增加,故可初步判断已合成

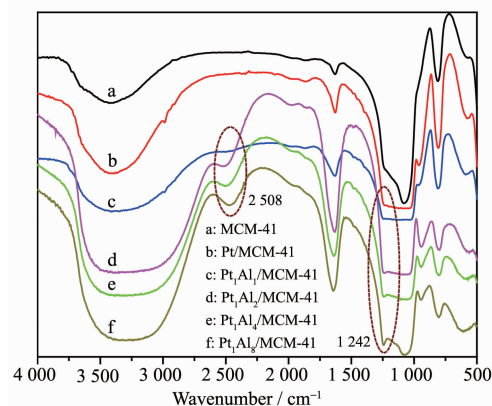


图 1 MCM-41 和催化剂的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of MCM-41 and catalysts

了目标催化剂。

2.2 N_2 吸附-脱附分析

图 2 为 MCM-41、Pt-Al/MCM-41 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线图及相应的孔径分布图。由图 2(A) 可知,所有测试样品的等温线均属于 Langmuir IV 型且具有 H1 型滞后环,说明其均属于介孔材料^[18]。介孔硅 MCM-41 等温线在相对压力小于 0.2 的区间内,其吸附量增加较快,而在相对压力为 0.3~0.5 范围内,其吸附量垂直上升,这是由于介孔硅的孔道内出现的毛细管凝聚现象而产生^[19]。观察图 2(B)和表 1 可知,样品的孔径分布比较集中,引入 Al 的 Pt/MCM-41 催化剂,其比表面积和孔容积均有所下降,且随着 Al 用量的增加,Pt-Al/MCM-41 催化剂的比表面积和孔容积都逐步下降,这是因为 Al 占据了介孔硅的孔道而使催化剂的孔结构发生变化^[20-21]。

2.3 XRD 分析

图 3 为 MCM-41、Pt-Al/MCM-41 催化剂的 XRD 图,根据 Scherrer 公式计算 Pt 晶粒的粒径大小,结

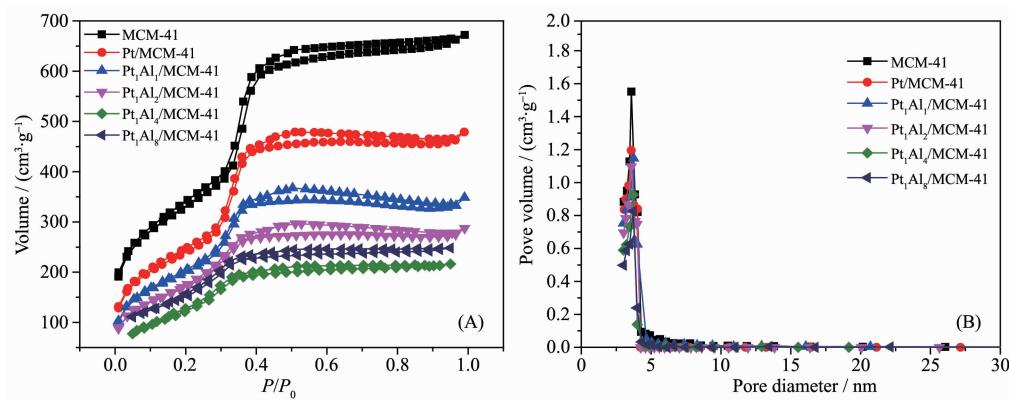


图 2 MCM-41、催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线图 (A) 和孔径分布图 (B)

Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of MCM-41 and catalysts

表 1 MCM-41 和催化剂的孔结构参数

Table 1 Pore structural parameters of MCM-41 and catalysts

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size / nm	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{(111), \text{XRD}} / \text{nm}^a$	$d_{(200), \text{XRD}} / \text{nm}^b$	$d_{\text{Pt, TEM}} / \text{nm}^c$
MCM-41	984	3.0	0.4	—	—	—
Pt/MCM-41	856	3.0	0.2	4.4	3.2	3.7
Pt ₁ Al ₁ /MCM-41	812	3.0	0.2	3.4	2.8	3.3
Pt ₁ Al ₂ /MCM-41	637	3.0	0.1	3.4	2.6	3.2
Pt ₁ Al ₄ /MCM-41	543	3.0	0.1	5.6	5.0	5.5
Pt ₁ Al ₈ /MCM-41	227	3.0	0.1	6.5	5.2	6.1

^a $d_{(111), \text{XRD}}$, ^b $d_{(200), \text{XRD}}$: diameter of Pt(111) and Pt(200) estimated using the Scherrer formula; ^c $d_{\text{Pt, TEM}}$: average diameter of platinum particle from TEM photograph.

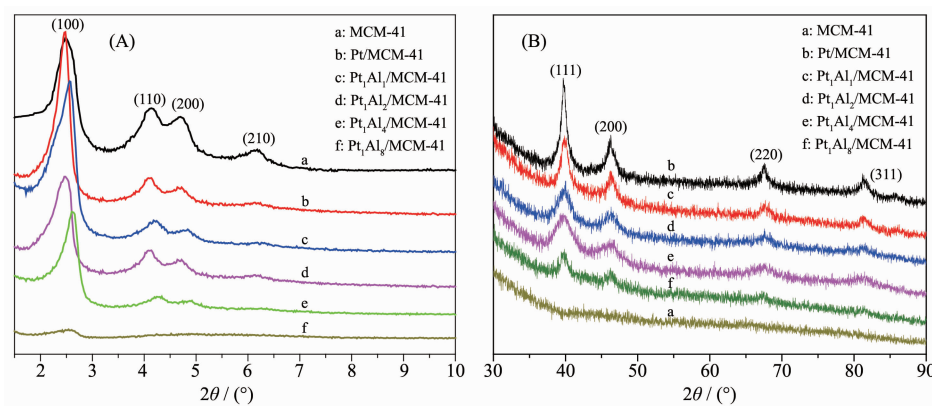


图 3 MCM-41、催化剂的小角 (A) 和广角 (B) XRD 图

Fig.3 Small angle (A) and wide angle (B) XRD patterns of MCM-41 and catalysts

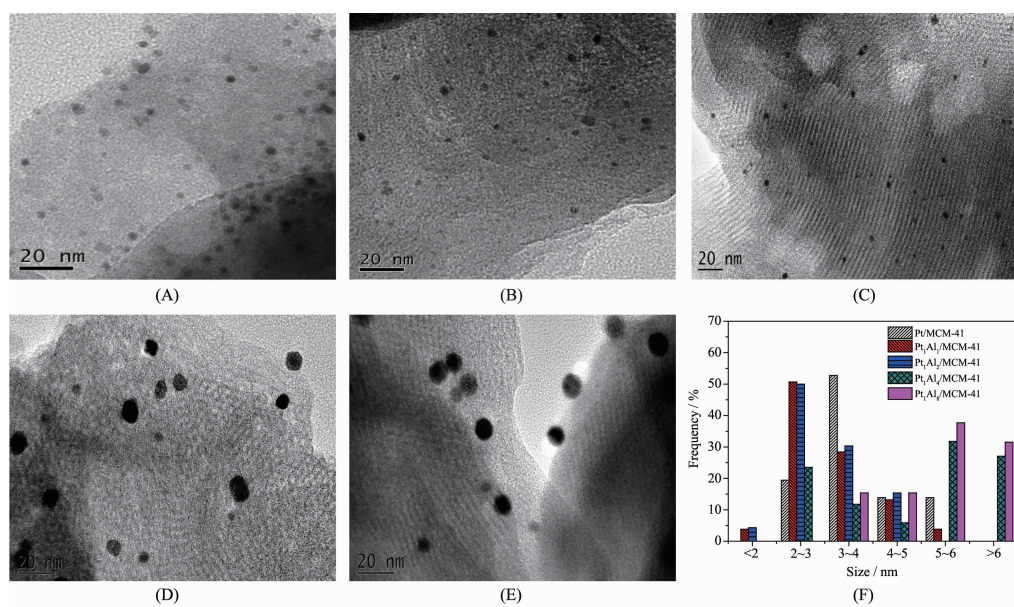
果如表 1 所示。如图 3(A)所示,介孔硅 MCM-41 在 2θ 为 2.19° 、 3.80° 、 4.39° 和 6.17° 处出现了 (100)、(110)、(200) 和 (210) 四个晶面较强的衍射峰,说明其具有高度有序的孔道结构,且属于典型的六方相孔道结构^[22]。当负载一定量的金属时,Pt-Al/MCM-41 催化剂在 (100)、(110) 和 (200) 三个晶面的衍射峰强度在不同程度上有所减弱,但依然为有序的六方孔道结构;当 $n_{\text{Pt}}:n_{\text{Al}}=1:8$ 时,样品在 (100) 晶面的衍射峰强度变得很弱,且在 (110) 和 (200) 晶面的衍射峰消失,说明其孔道有所变化,降低了其有序度。由此判断,Al 已负载于介孔硅中,且在一定程度下降低其有序度。

由图 3 (B) 可知,催化剂在 2θ 为 39.7° 、 46.3° 、 67.4° 、 81.3° 处出现了 4 个较强的衍射峰,分别属于金属 Pt 在 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的衍射峰,说明 Pt 金属已成功负载到介孔硅上,且在孔道上的分散度较好^[23-24]。此外,与 Pt/MCM-41 催化剂的谱线对比,随着 Al 用量的增加,Pt-Al/MCM-41 催化剂的 4 个衍射峰强度逐渐减弱,这是由于 Al 用量的增

加,会对 Pt 晶粒有所掩盖而降低了其衍射峰强度。

2.4 TEM 分析

图 4 为 Pt-Al/MCM-41 催化剂的 TEM 图和相应的 Pt 晶粒的粒径分布图。由图 4(A~E)可知,Pt 晶粒已成功负载于介孔硅上,其中图 4(A)中未负载 Al 的催化剂,其分散性差,发生团聚现象,而其它负载 Al 的催化剂分散度较好。此外,Pt/MCM-41、Pt₁Al₁/MCM-41、Pt₁Al₂/MCM-41 催化剂中分别有 72%、78%、80% 的 Pt 晶粒尺寸分布在 2~4 nm 之间;当 Al 用量较大时,Pt 晶粒的粒径明显增大,主要分布在 5~6 nm 之间,这说明随着 Al 负载量的增加,Pt 晶粒的粒径呈现先减小后增大的趋势。这是因为加入少量 Al 时,可对 Pt 晶粒起到“隔离”和“锚定”作用,有利于提高其分散度和减小粒径;然而,加入过多的 Al,“锚定”作用过强,使 Pt 晶粒容易团聚,则粒径会变大^[25]。因此,Pt₁Al₂/MCM-41 催化剂的 Pt 颗粒的分散度最好,平均粒径最小,为 3.16 nm,与表 1 中的 XRD 分析结果相一致,其在晶面 (111) 和 (200) 上的粒径也最小,分别为 3.36 和 2.63 nm。



(A) Pt/MCM-41, (B) Pt₁Al₁/MCM-41, (C) Pt₁Al₂/MCM-41, (D)Pt₁Al₃/MCM-41, (E) Pt₁Al₄/MCM-41

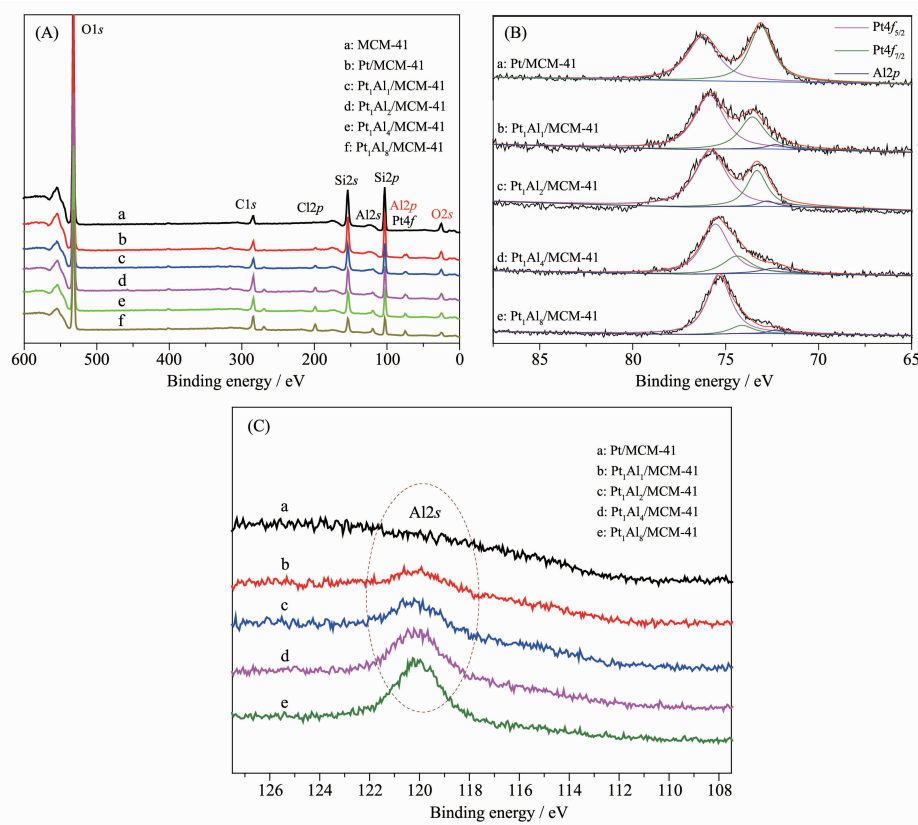
图 4 催化剂的 TEM 图 (A~E)以及 Pt 晶粒的粒径分布图 (F)

Fig.4 TEM images of the catalysts (A~E) and particle size distribution of Pt (F)

2.5 XPS 分析

图 5 为 MCM-41、Pt-Al/MCM-41 催化剂的 XPS

图。图 5(A)为样品的 XPS 扫描全谱,其中显示各样品均含有 O、C、Cl、Si 元素,当负载 Pt 晶粒时,5 个



(A) Survey spectra; (B) Pt4f_{5/2}, Pt4f_{7/2} and Al2p; (C) Al2s

图 5 MCM-41、催化剂的 XPS 图

Fig.5 XPS of MCM-41 and catalysts

表 2 不同催化剂中铂和铝的电子结合能

Table 2 Binding energy of Pt and Al in different catalysts

Type	Pt/MCM-41	Pt ₁ Al ₁ /MCM-41	Pt ₁ Al ₂ /MCM-41	Pt ₁ Al ₃ /MCM-41	Pt ₁ Al ₈ /MCM-41
Pt4f _{5/2}	76.3 eV	75.9 eV	75.8 eV	75.5 eV	75.4 eV
Pt4f _{7/2}	73.1 eV	73.2 eV	73.3 eV	74.0 eV	74.0 eV
Al2p	—	72.3 eV	72.6 eV	72.2 eV	72.3 eV
Al2s	—	120.0 eV	120.1 eV	120.3 eV	120.4 eV
Mass fraction of Al / %	—	0.80	1.34	2.64	5.12

样品均存在 Pt 元素,当加入 Al 时,4 个样品均存在 Al 元素。图 5(B)的 XPS 谱经分峰处理后得到 3 个拟合峰,分别归属于单质 Pt 的 Pt4f_{5/2}、Pt4f_{7/2} 特征峰和单质 Al 的 Al2p 特征峰^[26-27],且随着 Al 用量的增加,在 Pt4f_{7/2} 处的电子峰有所减弱。其中,Pt/MCM-41、Pt₁Al₁/MCM-41、Pt₁Al₂/MCM-41、Pt₁Al₃/MCM-41 以及 Pt₁Al₈/MCM-41 催化剂在 Pt4f_{5/2} 处的电子结合能分别为 76.3、75.9、75.8、75.5 和 75.4 eV,在 Pt4f_{7/2} 处的电子结合能分别为 73.1、73.2、73.3、74.0 和 74.0 eV,在 Al2p 处的电子结合能分别为 72.3、72.6、72.2、72.3 eV,对比单质 Pt 的 Pt4f_{5/2}(74.5 eV)、Pt4f_{7/2}(71.2 eV)和单质 Al 的 Al2p(72.9 eV)结合能可知,样品中 Pt 的电子结合能向高能量偏移,而 Al 的电子结合能向低能量偏移,这是由于 Pt-Al 的相互作用使 Pt 晶粒的电子向 Al 转移。由图 5(C)和表 2 可知,加入 Al 后,4 个样品均存在归属于 Al 的 Al2s 特征峰,其中,Pt₁Al₁/MCM-41、Pt₁Al₂/MCM-41、Pt₁Al₃/MCM-41 以及 Pt₁Al₈/MCM-41 催化剂中 Al 含量分别为 0.8%、1.34%、2.64%和 5.12%(w/w),其电子结合能分别为 120.1、120.1、120.3 和 120.4 eV,Al 的电子结合能随着 Al 负载量的增大而增大,这是因为金属铂与铝之间存在较强的作用力,且催化剂中的铝含量越大,其作用力越强^[21]。

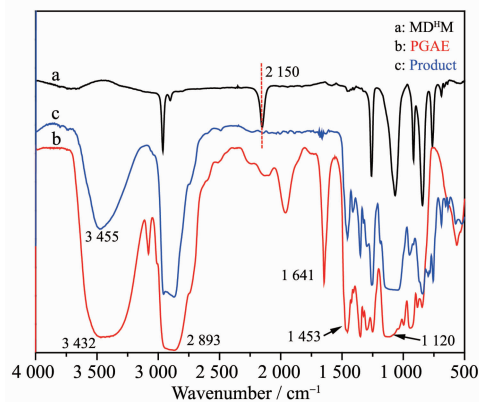
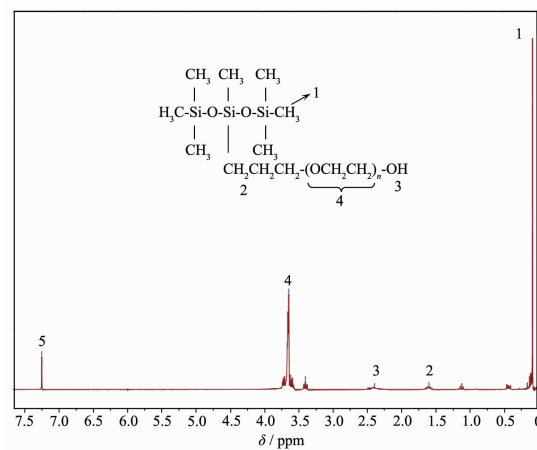
2.6 有机硅增效剂的结构分析

2.6.1 FTIR 分析

由图 6 反应物和合成产物的 FTIR 图可知,MDTM 在 2 150 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si-H 键的特征吸收峰,PGAE 在 1 641 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=C 键的特征吸收峰,而产物在 2 150 和 1 641 cm⁻¹ 处没有出现 Si-H 键和 C=C 键的特征吸收峰,说明基本上不含低沸物,初步可以判断已合成目标产物。

2.6.2 ¹H NMR 分析

图 7 为合成产物的核磁共振图。谱图中,化学位移 $\delta_1=0.13$ 、 $\delta_2=1.60$ 、 $\delta_3=2.54$ 、 $\delta_4=3.66$ 、 $\delta_5=7.25$ 分别归属于 -Si-CH₃、-Si-(CH₂)₃-、-OH、-(OCH₂CH₂)_n-、CDCl₃

图 6 MDTM、PGAE 和产物的红外光谱图Fig.6 FTIR spectra of MDTM, PGAE and product图 7 产物的 ¹H NMR 图Fig.7 ¹H NMR spectrum of synthesised product

的质子峰,而在 $\delta=4.61$ 和 $\delta=5.30$ 处没有出现 Si-H 和 CH₂=CHCH₂-的质子峰,说明产物已经完全反应。结合上述 FTIR 分析,可判断该实验已合成目标产物。

2.7 有机硅增效剂合成工艺研究

2.7.1 反应物的物质的量之比对转化率的影响

在反应时间 t 为 3 h,反应温度 T 为 95 °C,催化剂用量为反应物总用量的 0.4%($w_{\text{catal}}/(w_{\text{PGAE}}+w_{\text{MD}^{\text{TM}}})=0.4\%$)的条件下,考察反应物的物质的量之比对七

甲基三硅氧烷转化率和转化频率的影响,结果如图8所示。由图可知,随着 $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}$ 的增加,七甲基三硅氧烷的转化率先增加后趋于平缓,转化频率先增大后减小,在 $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}=0.9$ 时达到最大,为 $3\,471\text{ h}^{-1}$ 。当 $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}$ 从 0.7 增加到 1.0 时,转化率明显提高,从 63.2% 增加至 90.1%,这是因为随着聚醚用量增加,更多的 Si-H 键参与反应, Si-H 键的转化率升高。当 $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}>1.0$, 继续增加,转化率变化不明显,仍保持在 90% 左右,这是由于当 $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}=1.0$ 时, Si-H 键基本消耗完全,继续增加聚醚的量,七甲基三硅氧烷的转化率基本不变。

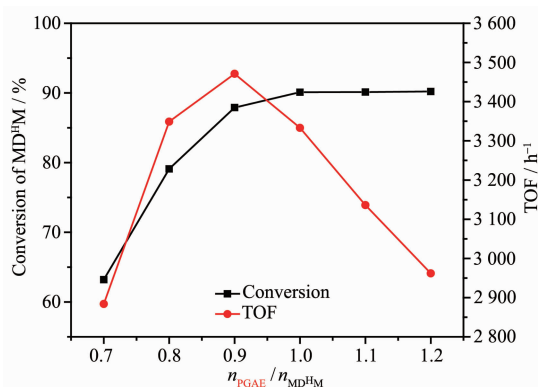


图8 反应物的物质的量比值对转化率和转化频率的影响

Fig.8 Effect of the ratio of reagent on the conversion and TOF

2.7.2 反应时间对转化率的影响

在反应温度为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}=0.9$ 和催化剂用量为反应物总用量的 0.4% 条件下,考察反应时间对七甲基三硅氧烷转化率和转化频率的影响,结果如图9所示。由图可知,当 $t=1\text{ h}$ 时,转化频率高达 $4\,122\text{ h}^{-1}$,随着时间的增加,转化频率基本呈现逐步

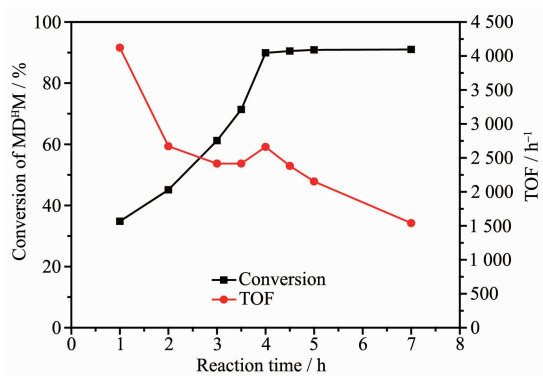


图9 反应时间对转化率和转化频率的影响

Fig.9 Effect of reaction time on the conversion and TOF

降低的趋势,而转化率先缓慢增加后趋于平缓,当 $t=4\text{ h}$,转化率达到 90%,这是因为物料与介孔中的 Pt 充分接触,使反应进行得更加彻底,从而增加七甲基三硅氧烷的转化程度;在 $4\sim 7\text{ h}$ 内,转化率趋于一个稳定值,这是因为在这个时间区间内,与铂形成配合物的 C=C 的量趋于一个最优值,延长反应时间并不能增加七甲基三硅氧烷的转化率。

2.7.3 反应温度对转化率的影响

在反应时间 $t=3\text{ h}$, $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}=0.9$ 和催化剂用量为反应物总用量的 0.4% 条件下,考察反应温度对七甲基三硅氧烷转化率和转化频率的影响,结果如图10所示。由图可知,随着温度的升高,转化率和转化频率均呈现先快速增加后有所降低的趋势。当温度达 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,转化率达 91%,转化频率达 $3\,597\text{ h}^{-1}$,在 $110\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内,随着温度的增加,转化率有所下降。说明温度升高有助于 Si-H 键的断裂,有利于反应的进行,从而提高转化率;而温度过高会使聚醚发生烯烃异构化,与七甲基三硅氧烷发生交联作用,此外, Si-H 键在温度过高的环境下也易发生交联反应,产生絮状物,致使体系黏度增加^[28],不利于反应的进行,从而降低催化效率。

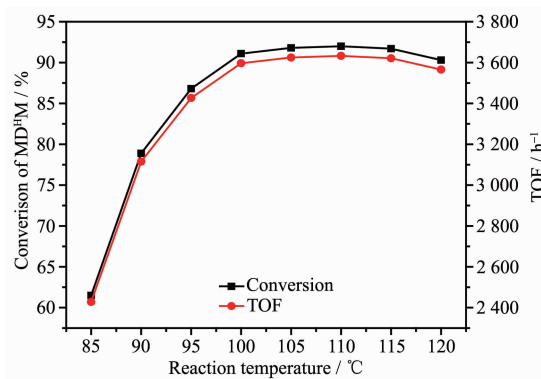


图10 反应温度对转化率和转化频率的影响

Fig.10 Effect of reaction temperature on the conversion and TOF

2.7.4 催化剂用量对转化率的影响

在反应时间 $t=3\text{ h}$, 反应温度 T 为 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{TM}}}=0.9$ 的条件下,考察催化剂用量对七甲基三硅氧烷转化率和转化频率的影响,结果如图11所示。由图可知,随着催化剂用量的增加,转化频率基本呈现逐步降低的趋势,而转化率先增加后趋于平缓,这是因为催化剂的增加,加大了反应液与活性中心的碰撞几率,从而提高了反应速率。当催化剂用量超过 0.6%,转化率变化不大,与催化剂用量为

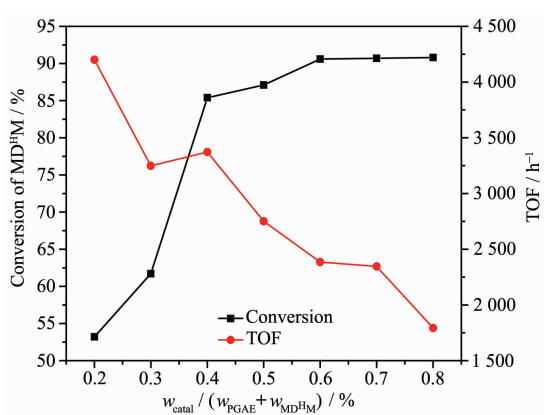


图 11 催化剂用量($w_{\text{catal}}/(w_{\text{PGAE}}+w_{\text{MD}^{\text{u}}_{\text{M}}})$)对转化率和转化频率的影响

Fig.11 Effect of the ratio of $w_{\text{catal}}/(w_{\text{PGAE}}+w_{\text{MD}^{\text{u}}_{\text{M}}})$ on the conversion and TOF

0.6%的效果相当,转化率约为 90%。

2.7.5 正交实验分析

根据单因素试验分析结果,设计四因素三水平

正交试验,各反应条件对七甲基三硅氧烷转化率的影响结果,如表 3 所示。其中, K 表示任一系列上水平号为 i 时,所对应的试验结果之和, k 表示任一系列上因素取水平号为 i 时所得试验结果的算术平均值。根据极差计算可知各因素对七甲基三硅氧烷转化率的影响大小顺序为反应时间>反应温度>反应物的物质的量之比>催化剂用量,即 $B>A>C>D$ 。对于 A 因素的水平优劣排序为 $A_3>A_1>A_2$,B 因素的水平优劣排序为 $B_2>B_1>B_3$,C 因素的水平优劣排序为 $C_3>C_2>C_1$,D 因素的水平优劣排序为 $D_2>D_1>D_3$ 。因此,正交实验的最优组合为 $A_3B_2C_3D_2$,即反应时间为 4 h、温度为 100 °C、 $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{u}}_{\text{M}}}=1.1$ 以及催化剂用量为 0.5%。

验证正交实验得到的工艺条件,在此工艺条件下进行重复性实验,反应物的转化率可达到 94.1%,因此,确定最佳工艺条件为反应时间为 4 h、温度为 100 °C、 $n_{\text{PGAE}}/n_{\text{MD}^{\text{u}}_{\text{M}}}=1.1$ 以及催化剂用量为 0.5%。

表 3 各反应条件对七甲基三硅氧烷转化率的影响结果

Table 3 Result of the effect of reaction conditions on conversion

Test number	Column number				Conversion / %	TOF / h ⁻¹
	(A, Temperature)	(B, Time)	(C, Molar ratio)	(D, $w_{\text{catal}}/(w_{\text{PGAE}}+w_{\text{MD}^{\text{u}}_{\text{M}}})$)		
1	1(105 °C)	1(4.5 h)	1(0.9)	1(0.6%)	84.3	1 479
2		2(4.0 h)	2(1.0)	2(0.5%)	90.6	2 011
3		3(3.5 h)	3(1.1)	3(0.7%)	78.3	1 334
4	2(95 °C)	1	2	3	84.6	1 192
5		2	3	1	89.8	1 562
6		3	1	2	75.9	2 055
7	3(100 °C)	1	3	2	93.8	1 740
8		2	1	3	92.5	1 565
9		3	2	1	81.7	1 727
K_1	253.2	262.7	252.7	255.8		
K_2	250.3	272.9	256.9	260.3		
K_3	268.0	235.9	261.9	255.4		
k_1	84.4	87.6	84.2	85.3		
k_2	83.4	91.0	85.6	86.8		
k_3	89.3	78.6	87.3	85.1		
Range (R)	5.9	12.4	3.1	1.7		

2.8 催化剂的稳定性和回收利用

为了评价催化剂的重复使用性,在最优工艺条件下,将进行一次反应后过滤所得的催化剂继续用于下一次反应,结果如图 12 所示。由图可见, $\text{Pt}_1\text{Al}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂重复使用 4 次,转化率变化

不明显,基本保持在 94%左右,在使用第 6 次时,其转化率稍有减小,但转化率仍大于 90%,而当使用第 7 次时,转化率有较明显的降低,但依然保持在 80%以上。说明该催化剂具有良好的稳定性和重复使用性。

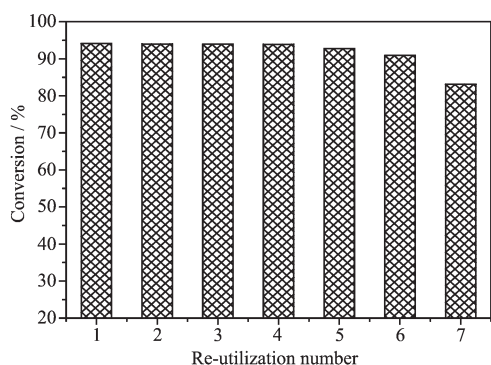


图 12 $\text{Pt}_1\text{Al}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂的重复使用次数对转化率的影响

Fig.12 Effect of conversion on reuse time in $\text{Pt}_1\text{Al}_2/\text{MCM-41}$ catalyst

3 结 论

以介孔硅 MCM-41 为载体, AlCl_3 为促进剂, 合成了 Pt-Al/MCM-41 催化剂。通过对催化剂进行表征, 表明 Pt 和 Al 已负载于 MCM-41 介孔硅中, 且 Pt 和 Al 之间存在作用力, 而 Pt-Al/MCM-41 催化剂仍为有序的六方相结构。 $\text{Pt}_1\text{Al}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂重复使用 6 次仍保持较高的催化活性, 将其应用于合成有机硅增效剂, 考察各种影响因素, 筛选出最佳工艺为: $n_{\text{PGA}}/n_{\text{MD}} = 1.1$, 反应时间为 4 h, 反应温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 催化剂用量为 0.5%, 七甲基三硅氧烷转化率高达 94.1%。

参考文献:

- [1] Sastry N V, Singh D K, Thummar A D, et al. *J. Mol. Liq.*, **2017**, **225**:11-19
- [2] Tan J L, Ma D P, Feng S Y, et al. *Colloids Surf., A*, **2013**, **417**:146-153
- [3] Pukale D D, Bansode A S, Pinjari D V, et al. *J. Surfactants Deterg.*, **2017**, **20**(1):287-295
- [4] Ye Z G, Shi H X, Shen H M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2015**, **190**(10):1621-1631
- [5] Bai H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **53**(4):1588-1597
- [6] Guo Y G, Huang W L, Chen B, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, **339**:22-32
- [7] Jin J, Ouyang J, Yang H M. *Appl. Clay Sci.*, **2014**, **99**:246-253
- [8] Mastalir Á, Rác B, Király Z, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**(5):762-768
- [9] Chatterjee M, Ishizaka T, Kawanami H. *Green Chem.*, **2014**, **16**(11):4734-4739
- [10] Komatsu T, Sou K, Ozawa K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, **319**(1/2):71-77
- [11] YANG Xiao-Li(杨晓丽), SU Xiong(苏雄), YANG Xiao-Feng(杨小峰), et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), **2016**, **67**(1):73-82
- [12] WANG Lin-Lin(王琳琳), WANG Yun(王贇), LIAO Wei-Ping(廖卫平), et al. *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化), **2015**, **29**(1):35-44
- [13] Zhang J W, Lu G P, Cai C. *Green Chem.*, **2017**, **19**(11):2535-2540
- [14] BAI Ying(白赢), PENG Jia-Jian(彭家建), HU Ying-Qian(胡应乾), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2009**, **67**(10):1155-1158
- [15] Jadhav S, Kumbhar A, Salunkhe R. *Appl. Organomet. Chem.*, **2015**, **29**(6):339-345
- [16] Liu H P, Lu G Z, Guo Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, **346**(2):486-493
- [17] YANG Shuo(杨硕), HU Hui-Ren(胡惠仁), HUI Lan-Feng(惠岚峰). *China Pulp & Paper*(中国造纸), **2015**, **34**(11):28-32
- [18] Yang F, Gao S Y, Xiong C R, et al. *Chin. J. Catal.*, **2015**, **36**(7):1035-1041
- [19] NI Bang-Qing(倪邦庆), HUANG Jiang-Lei(黄江磊), ZHANG Ping-Bo(张萍波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(5):961-967
- [20] Gómez-Cazalilla M, Mérida-Robles J M, Gurbani A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **180**(3):1130-1140
- [21] Luo M J, Wang Q F, Li G Z, et al. *Catal. Lett.*, **2013**, **143**(5):454-462
- [22] DENG Bing-Xin(邓冰心), ZHANG Bo(张波), JIANG Jian-Feng(姜剑锋). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(1):153-158
- [23] Luo M J, Wang Q F, Li G Z, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, **4**(7):2081-2090
- [24] LI Jian(李剑), WU Hai-Shun(武海顺), YANG Li-Na(杨丽娜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(4):583-588
- [25] Luo M J, Wang Q F, Zhang X W, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(53):42468-42476
- [26] Dohade M G, Dhepe P L. *Green Chem.*, **2017**, **19**(4):1144-1154
- [27] WANG Xin(王鑫), WANG Zhen-Yu(王振玉), FENG Zai-Xin(冯再新), et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), **2017**, **53**(6):709-718
- [28] GONG Hong-Sheng(龚红升), HU Wen-Bin(胡文斌), LIAO Lie-Wen(廖列文), et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), **2015**, **66**(6):2181-2188