

HKUST-1 负载磷钨酸选择性合成 乙二醇单叔丁基醚

马德亮¹, 蒙旭雯¹, 汤吉海^{1,2*}, 张竹修^{1,2}, 崔咪芬^{1,2}, 乔旭^{1,2}

(1. 南京工业大学 化工学院, 江苏 南京 211800; 2. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 211800)

摘要: 采用一锅法制备了 HKUST-1 负载磷钨酸 (HPW) (HPW@HKUST-1), 采用 XRD、SEM、EDS、BET、ICP、吡啶红外 (Py-IR)、酸碱滴定对其进行了表征。评价了 HPW@HKUST-1 作为催化剂用于异丁烯 (IB) 与乙二醇 (EG) 选择性醚化合成乙二醇单叔丁基醚 (EGME) 的催化性能。结果表明, HPW 负载量的提高增加了催化剂 Brønsted 酸活性位点, 有利于提高反应物转化率, 同时 HPW 负载量与催化剂平均孔径呈负相关性, 平均孔径减小有利于提高 EGME 选择性。HPW 负载量为 10% (以 HKUST-1 物质的量为基准, 下同) 的 HPW@HKUST-1 催化剂活性较优, 其催化 IB 和 EG 合成 EGME 最优的反应条件为: 反应温度 100 °C, $n(\text{IB})/n(\text{EG})=6$, 催化剂用量为 EG 质量 (11.13 g) 的 10%, 反应时间 4 h。在该反应条件下, EG 转化率为 97%, EGME 选择性为 85%。此外, 该催化剂具有良好的循环稳定性, 使用 5 次后, EG 转化率为 91%, EGME 选择性为 78%。

关键词: HKUST-1; 负载; 磷钨酸; 选择性醚化; 乙二醇单叔丁基醚; 催化技术

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 07-1411-08

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Selective synthesis of ethylene glycol mono-*tert*-butyl ether with HKUST-1 supported phosphotungstic acid

MA Deliang¹, MENG Xuwen¹, TANG Jihai^{1,2*}, ZHANG Zhuxiu^{1,2}, CUI Mifen^{1,2}, QIAO Xu^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, Jiangsu, China; 2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, Jiangsu, China)

Abstract: HKUST-1 supported phosphotungstic acid (HPW) (HPW@HKUST-1), prepared by one-pot method and characterized by XRD, SEM, EDS, BET and ICP, pyridine infrared (Py-IR) and acid-base titration, was used as a catalyst for selective etherification of isobutene (IB) and ethylene glycol (EG) to ethylene glycol monobutyl ether (EGME) to evaluate its catalytic activity. The results showed that elevated HPW loading increased the Brønsted acid active site of catalyst, which was conducive to high efficiency conversion of reactants. Meanwhile, increased HPW loading led to catalyst pore size reduction which contributed to selectivity enhancement of EGME. HPW@HKUST-1 catalyst with 10% of HPW loading (molecular ratio to HKUST-1, the same below) exhibited better catalytic activity. The reactant EG conversion rate and product EGME selectivity reached 97% and 85% respectively under the optimal reaction conditions of reaction temperature 100 °C, $n(\text{IB})/n(\text{EG})=6$, dosage of 10% HPW@HKUST-1 catalyst being 10% of EG mass (11.13 g) and reaction time of 4 h. In addition, EG conversion rate and EGME selectivity remained as high as 91% and 78% respectively with catalyst recycled 5 times, which indicated good cyclic stability.

Key words: HKUST-1; load; phosphomolybdic acid; selective etherification; ethylene glycol mono-butyl ether; catalysis technology

收稿日期: 2022-01-20; 定用日期: 2022-03-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220077

基金项目: 国家自然科学基金 (21676141, 21808104); 国家重点研发计划项目 (2017YFB0307304); 江苏省重点研发计划重大科技示范项目 (BE2021710); 江苏高校“青蓝工程”项目

作者简介: 马德亮 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 201961204258@njtech.edu.cn. 联系人: 汤吉海 (1974—), 男, 教授, E-mail: jhtang@njtech.edu.cn.

乙二醇单叔丁基醚 (EGME) 是一种新型环保溶剂, 能与大多数有机溶剂相溶, 还可作为绿色环保汽油添加剂的主要成分, 降低汽油含硫率, 改善燃烧性能^[1]。EGME 的制备主要有环氧乙烷法和乙二醇法两种工艺, 环氧乙烷法存在 EGME 选择性低、反应过程不易控制、工艺复杂等缺点^[2]。而乙二醇法在多级固定床反应器中合成 EGME, 单元设备少、操作简单、反应温度易控制、避免床层飞温, 因此, 现多用乙二醇法制备 EGME^[3]。

乙二醇法由异丁烯 (IB) 与乙二醇 (EG) 醚化反应, 是质子氢催化的反应, 通过控制催化剂的酸度可提高反应转化率。KLEPACOVA 等^[4]在反应中使用酸量 5.3 mmol/g 的 Amberlyst-35 为催化剂, 乙二醇转化率 88.7%, 但 Amberlyst-35 存在比表面积低的问题, 沸石类催化剂 HY、H β 酸量仅有 0.5~0.8 mmol/g^[5-6], 活性较低。LIU 等^[7]以 MOF-808 为载体, 通过硫酸浸渍法制备酸量 4.05 mmol/g 的 MOF-808-SO₄ 催化剂, 同时 MOF 的拓扑结构分散了催化剂的 Brønsted 酸性位点, 乙二醇转化率可达 100%。异丁烯与乙二醇醚化反应得到 EGME 的同时, EGME 还能进一步与异丁烯反应生成副产物乙二醇二叔丁基醚 (EGDE), 因 EGDE 分子体积比 EGME 大, 可采用择形催化来提高 EGME 选择性。KLEPACOVA 等^[4]将 Amberlyst-35 和 HY 沸石催化剂作对比, Amberlyst-35 孔径为 30 nm, EGME 选择性仅有 30%, HY 沸石孔径在 2 nm 左右, EGME 选择性达 50%, 说明小孔径催化剂有利于 EGME 的生成。LIU 等^[7]通过改变缺陷配体的量制备了 MOF-808-15%-SO₄ (百分数以 MOF-808 中 Zr 物质的量为基准) 催化剂, 孔径为 1.99 nm, EGME 选择性达 85.7%, 但该催化剂的活性位点易浸出, 循环稳定性较差。故制备酸量高、孔径适合、循环稳定性好的催化剂是目前的重点。

磷钨酸 (HPW) 是一种环境友好的无机固体强酸, 但存在热稳定性差、易溶于极性溶剂等缺点^[8-9], 而负载类催化剂具有良好的水热稳定性、活性位点不易浸出等优点^[10-11], HKUST-1 是一种具有超大空腔和高比表面积的 MOFs 材料, 可作为负载 HPW 的理想载体^[12]。WEE 等^[13-14]首次合成了 HKUST-1 负载 HPW 的催化剂 HPW@HKUST-1, 利用 XRD、TEM、AFM 等表征验证了 HKUST-1 对 HPW 的负载作用, 在氧化苯乙烯醇解反应中表现出优异的催化活性。YANG 等^[15]将该催化剂应用于环戊烯选择性氧化为戊二醛, 获得环戊烯转化率 92.5%, 环戊醛产率 73%, 并且具有较好的重复使用性。因此, HKUST-1 负载 HPW 的 HPW@HKUST-1 催化剂有望

成为异丁烯与乙二醇选择性合成 EGME 的高活性、高稳定性催化剂。

本文以 HKUST-1 为催化剂载体, HPW 为活性组分, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂, 考察不同 HPW 负载量的催化剂酸性及孔结构变化, 探究其对异丁烯与乙二醇醚化反应性能的影响并进行工艺优化, 提供一种高选择性合成 EGME 的策略。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

一水合乙酸铜 [Cu(CH₃COO)₂·H₂O, AR]、浓 H₂SO₄ (质量分数 98%), 国药集团化学试剂有限公司; 1,3,5-均苯三甲酸 (AR)、Amberlyst-35, 美国 Sigma-Aldrich 公司; HPW 水合物 (AR)、CTAB (质量分数 99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙二醇, AR, 上海凌峰化工试剂有限公司; 异丁烯, 聚合级, 南京扬子-巴斯夫石化有限公司。

Smart Lab 型 X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; Micromeritics 3 Flex 全自动物理吸附分析仪, 美国麦克默瑞提克仪器有限公司; IS50 型傅里叶变换红外光谱仪、Flash Smart 元素分析仪, 美国赛默飞世尔科技公司; S-3400N 扫描电子显微镜-能谱仪, 日本日立公司; ZDJ-4B 自动电位滴定仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司; Agilent 720ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; GC-9750 型气相色谱仪, 浙江福立化工仪器有限公司。

1.2 催化剂的制备

按照文献^[15]采用一锅法合成 HPW@HKUST-1 催化剂。将 0.70 g (3.3 mmol) 1,3,5-均苯三甲酸和 0.12 g (0.33 mmol) CTAB 溶解在 16 mL (0.27 mol) 无水乙醇中。同时, 将 1.45 g Cu(CH₃COO)₂·H₂O (7.3 mmol) 溶于 12 mL (0.67 mol) 蒸馏水中, 然后将两种溶液混合, 搅拌 30 min (该混合物得到约 1.8 g HKUST-1, 2.73 mmol, 摩尔质量以 658.92 g/mol^[16]计)。接着, 将混合物转移到高压水热合成釜中, 并加入 0.25 g HPW (0.137 mmol, 摩尔质量以 1825.254 g/mol 计), 置于 120 °C 烘箱中反应 24 h。取出物料, 经无水乙醇洗涤后, 在 80 °C 下干燥 10 min, 得到 5% HPW@HKUST-1 复合材料。其中, 5% 代表 HPW 的负载量, 以 HKUST-1 的物质的量为基准。依此类推, 通过添加 0.5 g HPW (0.273 mmol)、1.0 g HPW (0.546 mmol)、1.5 g HPW (0.819 mmol) 制备得到 10% HPW@HKUST-1、20% HPW@HKUST-1、30% HPW@HKUST-1 催化剂。催化剂制备过程示意图如图 1 所示。同时, 将 HPW、HKUST-1 以及 H₂SO₄、Amberlyst-35 催化剂作为对比。

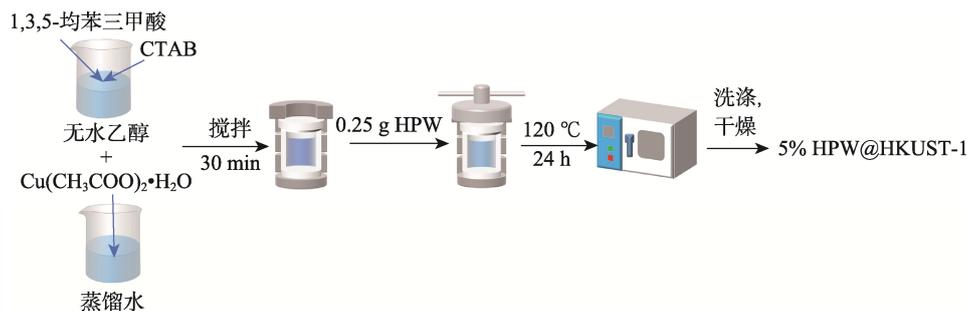


图 1 催化剂制备过程示意图

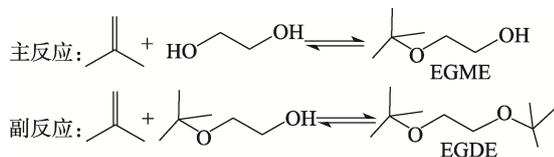
Fig. 1 Schematic diagram of catalyst preparation process

1.3 结构表征

利用 XRD 对催化剂晶型结构进行分析, 辐射源为 Cu 靶 K_{α} 射线 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA; 采用 Py-IR 对催化剂的 Brønsted 和 Lewis 酸的酸性位点进行分析: 样品在 350 °C 真空预处理 2 h, 后降至 50 °C 吸附吡啶, 之后升温采集图谱; 利用 SEM 观察催化剂的形貌, 加速电压为 200 kV, 附带 EDS 测定元素分布; 利用全自动物理吸附分析仪对催化剂的比表面积及孔隙度进行分析, 样品活化温度为 150 °C; 利用酸碱滴定法^[15]分析催化剂酸度, 将一定量催化剂溶于水, 并加入一定量酚酞指示剂, 用稀氢氧化钠溶液滴定; 利用 ICP 测试催化剂中元素含量, 使用硝酸溶解催化剂。

1.4 催化性能测定

以异丁烯与乙二醇醚化反应为例, 在 50 mL 高压反应釜中依次加入 10 mL (11.13 g) 乙二醇和催化剂, 釜体抽真空后通入氮气吹扫, 最后通过连接到反应器的管路通入定量异丁烯, 在反应釜外层套上加热套使釜内温度升到反应温度后开启搅拌, 搅拌速率为 500 r/min, 反应时间为 4 h, 每隔 1 h 取样 1 次, 利用气相色谱仪分析反应液成分, 反应式为:



气相色谱测试条件: 采用氢离子火焰检测器 (FID), 采用美国 Kromat 公司研制的 KB-1 型高效毛细管色谱柱, 规格为 30 m×0.32 mm×1.00 μm。利用恒温测试方法, 汽化室温度 230 °C; 检测器温度 220 °C; 色谱柱温度 100 °C; 载气为高纯氮气; 氢气和空气压力为 0.1 MPa; 柱前压(氮气)为 0.06 MPa; 分流比约为 150 : 1; 尾吹 25 mL/min; 进样量为 0.2 μL。通过峰面积归一化法对反应液进行分析, 并按下式计算乙二醇转化率、EGME 和 EGDE 选择性。

$$X / \% = \frac{A_1 f_1 / M_1 + A_2 f_2 / M_2}{A_1 f_1 / M_1 + A_2 f_2 / M_2 + A_3 f_3 / M_3} \times 100 \quad (1)$$

$$S_1 / \% = \frac{A_1 f_1 / M_1}{A_1 f_1 / M_1 + A_2 f_2 / M_2} \times 100 \quad (2)$$

$$S_2 / \% = \frac{A_2 f_2 / M_2}{A_1 f_1 / M_1 + A_2 f_2 / M_2} \times 100 \quad (3)$$

式中: A_1 为目标产物 EGME 在气相色谱中的峰面积; f_1 为 EGME 的校正因子; M_1 为 EGME 的摩尔质量, g/mol; A_2 为 EGDE 在气相色谱中的峰面积; f_2 为 EGDE 的校正因子; M_2 为 EGDE 的摩尔质量, g/mol; A_3 为乙二醇在气相色谱中的峰面积; f_3 为乙二醇的校正因子; M_3 为乙二醇的摩尔质量, g/mol; X 为乙二醇的转化率, %; S_1 为 EGME 的选择性, %; S_2 为 EGDE 的选择性, %。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂结构分析

HPW@HKUST-1、HKUST-1 和 HPW 的 XRD 表征结果如图 2 所示。

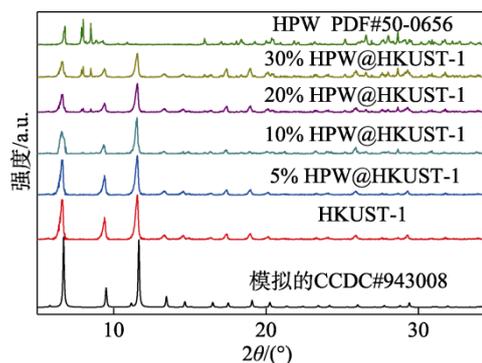


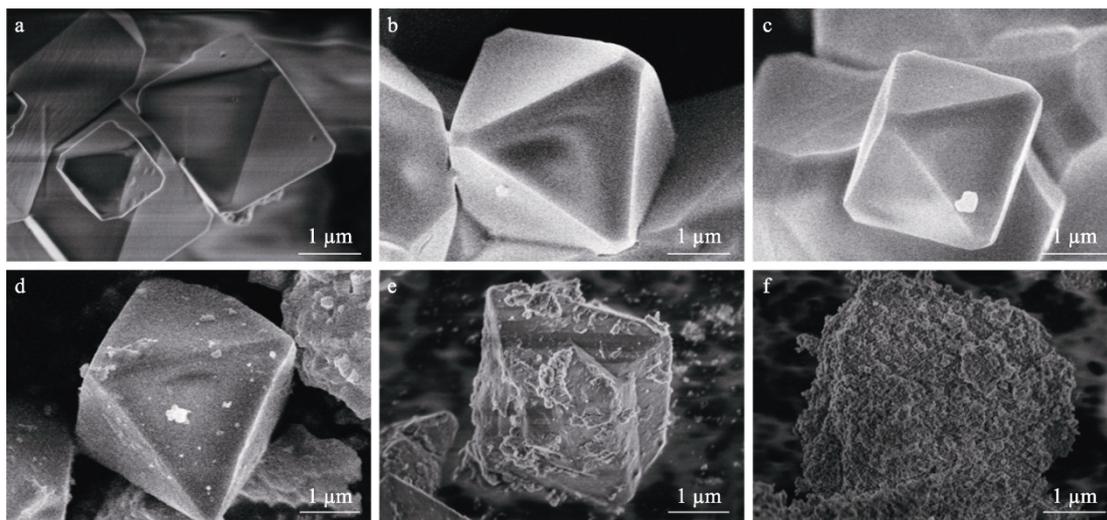
图 2 HPW@HKUST-1、HKUST-1 和 HPW 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of HPW@HKUST-1, HKUST-1 and HPW

由图 2 可以看出, 制备的 HKUST-1 晶型结构与标准晶体学数据一致, $2\theta=6.4^\circ$ 、 9.4° 、 11.8° 处为 HKUST-1 的特征峰^[17], 5% HPW@HKUST-1 催化剂与 HKUST-1 特征峰一致, 表明 HPW 进入 HKUST-1 孔道内部, 且没有破坏 HKUST-1 晶型。10%

HPW@HKUST-1 催化剂中 HKUST-1 的特征峰强度变弱,表明 HPW 附着在 HKUST-1 表面而掩盖了本应出现的部分 HKUST-1 特征衍射峰,样品结晶度降低^[18]。20% HPW@HKUST-1 和 30% HPW@HKUST-1 两种催化剂中不仅 HKUST-1 的特征峰强度变弱,而且在 $2\theta=7.9^\circ$ 、 8.5° 、 20.2° 、 28.7° 等处出现了 HPW 的特征峰,表明 HPW 负载量过度,较多 HPW 覆盖在 HKUST-1 表面。

HPW@HKUST-1 和 HKUST-1 的 SEM 表征结果如图 3 所示。可以看出,5% HPW@HKUST-1 和 10%

HPW@HKUST-1 催化剂均保持良好的八面体结构,20% HPW@HKUST-1 的八面体结构出现明显缺陷,30% HPW@HKUST-1 表面进一步被 HPW 覆盖,八面体结构被完全破坏,表明 HPW 负载量过高将破坏 HKUST-1 的晶型结构,这一结果与 XRD 表征结果一致。后续选取 10% HPW@HKUST-1 催化剂作 EDS 测试,结果如图 4 所示。可以看到,材料中 Cu、O、W 3 种元素分布均匀,表明 HPW 分散较好,并负载在 HKUST-1 空腔内部。



a、b—HKUST-1; c—5% HPW@HKUST-1; d—10% HPW@HKUST-1; e—20% HPW@HKUST-1; f—30% HPW@HKUST-1

图 3 HKUST-1 和 HPW@HKUST-1 催化剂的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of HKUST-1 and HPW@HKUST-1 catalysts

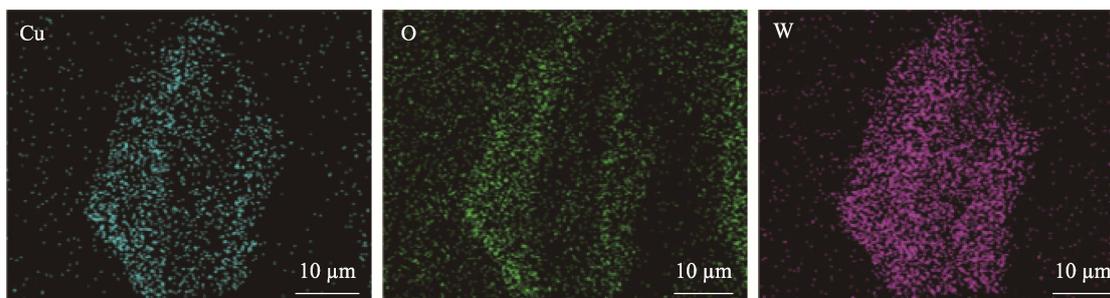


图 4 10% HPW@HKUST-1 的 EDS 图
Fig. 4 EDS images of 10% HPW@HKUST-1

HPW 实际负载量对催化剂性质具有重要影响,采用 ICP 分析催化剂(150 mg)中 W 和 Cu 物质的量,结果列于表 1。根据晶胞计算,如果每个 HKUST-1 的 B 型空腔都填充 HPW,分子式应为 $\text{Cu}_{48}\text{C}_{288}\text{H}_{96}\text{O}_{192}[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_4$ ^[19],W 和 Cu 物质的量比为 1:1。如表 1 所示,5% HPW@HKUST-1 催化剂中 $n(\text{W})/n(\text{Cu})$ 测量值为 0.0567,理论值为 0.05,10% HPW@HKUST-1 催化剂中 $n(\text{W})/n(\text{Cu})$ 测量值为 0.1028,理论值为 0.1,两种催化剂中 $n(\text{W})/n(\text{Cu})$ 测量值与理论值均较为接近,可以认为 5% HPW@HKUST-1 和 10% HPW@HKUST-1 两种催化剂中

HPW 均已最大程度填充到 HKUST-1 的 B 型空腔。而 20% HPW@HKUST-1 和 30% HPW@HKUST-1 两种催化剂在负载后失去原有形貌,不予考虑。

HPW@HKUST-1 和 HKUST-1 的 BET 测试结果如表 1 所示。CTAB 作为模板剂辅助合成了介孔 HKUST-1,HPW@HKUST-1 催化剂的比表面积、总孔容及孔径与 HKUST-1 相比均有所降低。随着 HPW 负载量的增加催化剂的总孔容由 $0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$,说明 HPW 的负载堵塞了 HKUST-1 的内部孔道,同样可以说明 HPW 负载在 HKUST-1 空腔中。10% HPW@HKUST-1 催化剂比表面积高达 $580 \text{ m}^2/\text{g}$,而表面结构遭到破坏的

30% HPW@HKUST-1 的比表面积仅为 $105 \text{ m}^2/\text{g}$, 与 SEM 结果相对应。HKUST-1 平均孔径为 3.9 nm , 10% HPW@

HKUST-1 催化剂平均孔径降低至 2.8 nm , 且孔径与 HPW 负载量之间呈现线性负相关性, 其酸量为 1.54 mmol/g 。

表 1 ICP、BET 和酸碱滴定测试结果
Table 1 Test results of ICP, BET and acid-base titration

	HKUST-1	5% HPW@HKUST-1	10% HPW@HKUST-1	20% HPW@HKUST-1	30% HPW@HKUST-1
$n(\text{W})/10^{-4} \text{ mol}$	—	8.13	16.04	18.10	18.45
$n(\text{Cu})/10^{-4} \text{ mol}$	—	143.46	155.96	85.28	63.39
$n(\text{W})/n(\text{Cu})/10^{-2}$	—	5.67	10.28	—	—
比表面积/ (m^2/g)	1140	870	580	320	105
平均孔径/ nm	3.9	3.20	2.8	1.9	1.2
总孔容/ (cm^3/g)	0.69	0.51	0.45	0.28	0.20
酸量/ (mmol/g)	0.57	1.13	1.54	2.01	2.78

注：“—”代表未测定。

2.1.2 催化剂酸性分析

为研究 HPW 的负载量与催化剂酸性之间的关系, 分别用 Py-IR 和酸碱滴定法^[20]测试催化剂酸性, 结果如图 5 所示。图中, 1448 和 1635 、 1568 cm^{-1} 处的强吸收峰分别归于 Lewis (L)、Brönsted (B) 酸性位点^[21], HKUST-1 样品显示出较弱的 Brönsted 酸性位点, 随着 HPW 量的增加, 1568 cm^{-1} 处的 Brönsted 酸特征吸收峰峰面积越来越大, 峰高及峰宽均大幅度增加, 1480 cm^{-1} 处的 Lewis 与 Brönsted 酸性混合峰峰面积也逐渐增大, 可以说明 Brönsted 酸性逐渐增强, 继而提供了大量的酸性催化活性位点^[22-24]。

采用酸碱滴定法测试催化剂酸度, 结果如表 1 所示。可以看出, 催化剂的酸量随着 HPW 负载量的增加而增加, 结果与 Py-IR 谱图一致, 5% HPW@HKUST-1 催化剂的酸量为 1.13 mmol/g , 比 HKUST-1 样品提高了约 1 倍, 30% HPW@HKUST-1 催化剂酸量达到 2.78 mmol/g , HPW 的负载大大提高了催化剂酸度。

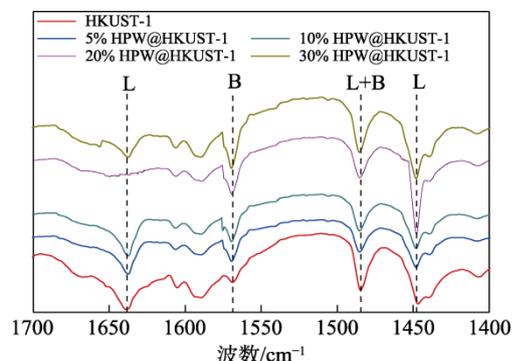


图 5 HKUST-1、HPW@HKUST-1 样品的 Py-IR 谱图
Fig. 5 Py-IR spectra of HKUST-1 and HPW@HKUST-1 samples

2.2 催化性能分析

表 2 为不同 HPW 负载量的催化剂和 H_2SO_4 、

Amberlyst-35 等催化剂的催化活性对比。可以看出, 以 H_2SO_4 、Amberlyst-35 和 HPW 为催化剂的反应中, 乙二醇转化率达到 63% 以上, EGDE 选择性 49%~68%, EGME 选择性 < 18%, 催化剂的高酸量使乙二醇转化率较高, 但 H_2SO_4 和 HPW 作为均相催化剂难回收^[25], 且产生废水。工业催化剂 Amberlyst-35 作为非均相树脂催化剂^[26], 虽然乙二醇转化率为 68%, 但是 EGME 选择性仅有 18%, 因为 Amberlyst-35 比表面积低 ($45 \text{ m}^2/\text{g}$), 导致活性中心与反应物不能充分接触^[21], 同时 H_2SO_4 和 HPW 无法限制 EGDE 的生成, Amberlyst-35 的孔径为 30 nm , 对 EGDE 传质限制小, 使得 EGME 选择性低。结合 Py-IR 可知, HKUST-1 主要为 Lewis 酸性, 在该反应中没有作用。

表 2 不同催化剂的催化性能测试结果
Table 2 Performance test results of different catalysts

催化剂	乙二醇 转化率/%	选择性/%	
		EGME	EGDE
H_2SO_4	75	10	68
Amberlyst-35	68	18	62
HPW	63	15	49
HKUST-1	—	—	—
5% HPW@HKUST-1	88	72	26
10% HPW@HKUST-1	97	85	14
20% HPW@HKUST-1	84	76	20
30% HPW@HKUST-1	79	74	22

注: 醚化条件均为反应温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、烯醇物质的量比 6 : 1、催化剂用量为乙二醇质量的 10%。“—”代表不发生反应。

在 HPW@HKUST-1 催化反应中, 乙二醇转化率 $\geq 79\%$, 超过 H_2SO_4 和 HPW 酸性催化剂, EGME 选择性 $\geq 72\%$, EGDE 选择性 $\leq 26\%$, 催化性能明显优于工业催化剂 Amberlyst-35。EDS 及 BET 测试表明, HKUST-1 拓扑结构均匀分散了催化剂的活性位点, 使得催化剂具有较高的比表面积, 5% HPW@

HKUST-1 比表面积达 870 m²/g, 30% HPW@HKUST-1 比表面积仍有 105 m²/g, 同时根据酸性分析可知, 5% HPW@HKUST-1 催化剂的酸量为 1.13 mmol/g, 30% HPW@HKUST-1 催化剂酸量达到 2.78 mmol/g, 故催化剂有优异的催化活性。同时 HPW@HKUST-1 催化剂平均孔径仅 1.2~3.2 nm, 减弱了对 EGDE 的传质效应, 提高了 EGME 选择性。

对于 HPW@HKUST-1 催化剂, 随着 HPW 负载量的增加乙二醇转化率和 EGME 选择性都呈现出先增加后减小的规律, 其中催化活性最好的是 10% HPW@HKUST-1 催化剂, 乙二醇转化率为 97%, EGME 选择性为 85%。根据催化剂酸性测试可知, HPW 负载量的增加促使催化剂酸性增强, 故 5% HPW@HKUST-1 和 10% HPW@HKUST-1 催化反应中乙二醇转化率不断提高, 但 20% HPW@HKUST-1 和 30% HPW@HKUST-1 催化反应中乙二醇转化率下降, 根据 SEM 及 XRD 测试可知, HPW 的过度负载破坏了催化剂的形貌, HPW 的聚集大大降低了催化剂的比表面积和总孔体积, 减少了催化有效活性位点, 从而降低了乙二醇的转化率。20% HPW@HKUST-1 和 30% HPW@HKUST-1 催化剂对 EGME 的选择性依然高于 5% HPW@HKUST-1, 这说明孔径的减小有利于 EGME 的生成, 但 20% HPW@HKUST-1 和 30% HPW@HKUST-1 催化剂形貌被破坏降低了 EGME 的选择性, 平均孔径为 2.8 nm 的 10% HPW@HKUST-1 催化剂为较佳催化剂。

2.3 工艺条件优化

选取 10% HPW@HKUST-1 催化剂进行工艺条件优化, 研究反应温度、反应烯醇比、催化剂用量对醚化反应的影响。

2.3.1 反应温度的影响

在异丁烯与乙二醇物质的量比 (简称烯醇比) 为 6、催化剂用量为乙二醇质量的 10% 的条件下, 考察反应温度对醚化反应的影响, 结果如图 6 所示, 反应过程中仅有副产物 EGDE 产生。

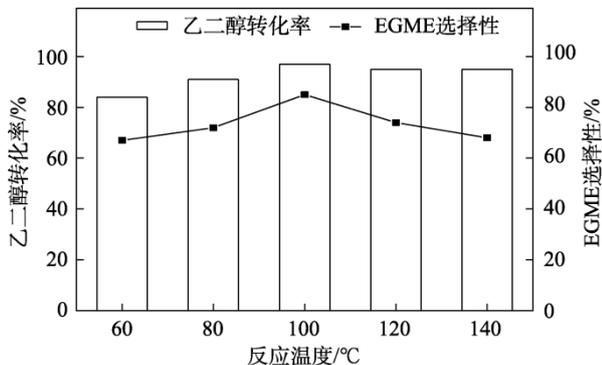


图 6 反应温度对乙二醇转化率和 EGME 选择性的影响
Fig. 6 Effects of reaction temperature on conversion rate of EG and selectivity of EGME

由图 6 可以看出, 温度升高加快反应速率, 乙二醇转化率和 EGME 选择性均在 100 °C 时达到最高。当温度从 60 °C 升到 100 °C 时, 乙二醇转化率由 84% 提高至 97%, EGME 选择性由 67% 提高至 85%。但温度过高时, 反应会更加剧烈, 乙二醇会过度醚化生成 EGDE, EGME 选择性明显地降低, 温度升高至 140 °C 时, 乙二醇转化率略微下降 1%~2%, 但 EGME 选择性降至 68%, 乙二醇转化率的略微降低可能是因为高温对催化剂形貌有影响。因此, 反应最佳温度为 100 °C。

2.3.2 烯醇比的影响

在反应温度为 100 °C、催化剂用量为乙二醇质量的 10% 的条件下, 考察烯醇比的影响, 结果如图 7 所示。由于反应是可逆的, 通常加入过量的异丁烯以尽可能充分地转化乙二醇。烯醇比的提高也会加快反应速率, 提高乙二醇转化率和 EGME 选择性, 在 $n(\text{IB})/n(\text{EG})=6$ 和 $n(\text{IB})/n(\text{EG})=8$ 下均实现了最高 97% 的乙二醇转化率, 但当烯烃大大过量时, 乙二醇会过度醚化生成 EGDE, 同时异丁烯会发生自聚生成极少量副产物二异丁烯, 降低 EGME 选择性, 生成的部分 EGDE 进一步堵塞催化剂孔道, 降低乙二醇转化率。因此, 最佳烯醇比为 $n(\text{IB})/n(\text{EG})=6$ 。

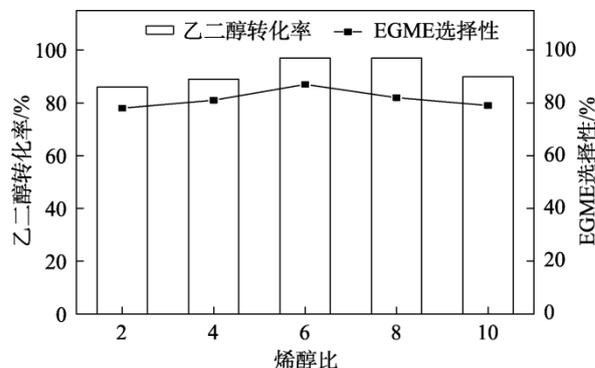


图 7 烯醇比对乙二醇转化率和 EGME 选择性的影响
Fig. 7 Effects of molar ratio of isobutene to ethylene glycol on conversion rate of EG and selectivity of EGME

2.3.3 催化剂用量的影响

在反应温度为 100 °C、 $n(\text{IB})/n(\text{EG})=6$ 的条件下, 考察催化剂用量 (以乙二醇质量为基准, 下同) 的影响, 结果如图 8 所示, 反应过程中仅有副产物 EGDE 产生。增大催化剂用量意味着增多有效催化活性位点, 乙二醇转化率和 EGME 选择性皆有所提高, 催化剂用量过多时, 搅拌阻力大, 传质效率反而降低, 从而降低反应速率^[27], 进而降低乙二醇转化率和 EGME 选择性。由图 8 可见, 当 HPW@HKUST-1 催化剂用量为 10% 时, 乙二醇转化率和 EGME 选择性均达到最高值, 分别为 97% 和 85%, 因此, 选择

最优催化剂用量为 10%。经过异丁烯与乙二醇的醚化反应测试, 在最优条件下测得的乙二醇转化率高达 97%, EGME 选择性达到 85%。

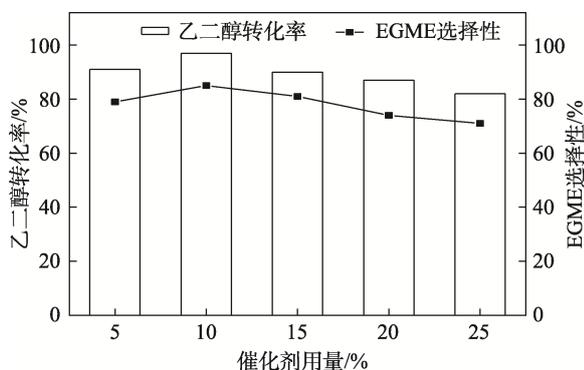


图 8 催化剂用量对乙二醇转化率和 EGME 选择性的影响
Fig. 8 Effects of catalyst dosage on conversion rate of EG and selectivity of EGME

2.3.4 催化剂循环使用性能

催化剂循环使用性能是评估催化剂效能的重要因素, 将 10% HPW@HKUST-1 催化剂从反应液离心分离出来后经无水乙醇洗涤后, 在 80 °C 下干燥 10 min 再循环使用, 每次运行时间为 4 h, 结果

如表 3 所示。

表 3 10% HPW@HKUST-1 催化剂的循环使用性
Table 3 Recyclability of 10% HPW@HKUST-1 catalyst

	运行次数/次				
	1	2	3	4	5
转化率/%	97	95	93	91	91
选择性/% EGME	85	83	82	79	78
EGDE	13	17	19	20	21

注: 反应条件为最佳工艺条件。

由表 3 可以看出, 前 3 次使用中乙二醇转化率略微下降 2%~4%, EGME 选择性降低 1%~3%, 对反应后的液相组分进行 ICP 测试, 有微量 W、P 元素存在, 说明催化剂组分略有流失, 可能的原因是少量负载在 HKUST-1 外表面的 HPW 溶于乙二醇溶液中, 导致催化活性位点减少, 降低乙二醇转化率。10% HPW@HKUST-1 催化剂循环使用后 EDS 表征如图 9 所示。可以看到, W 元素较循环使用之前密度略有减小, 但材料中 Cu、O、W 3 种元素分布依然均匀。循环前后催化剂的 XRD 表征如图 10 所示, 文中将运行 5 次后的催化剂命名为 F-10%HPW@HKUST-1。

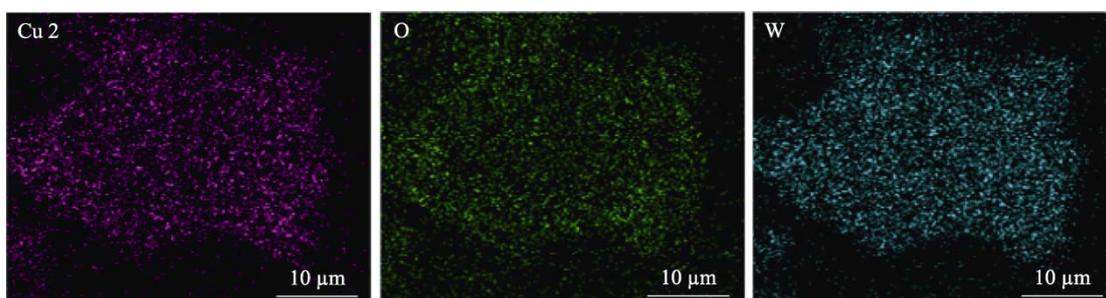


图 9 10% HPW@HKUST-1 催化剂循环使用后的 EDS 图
Fig. 9 EDS images of 10% HPW@HKUST-1 catalyst after recycling

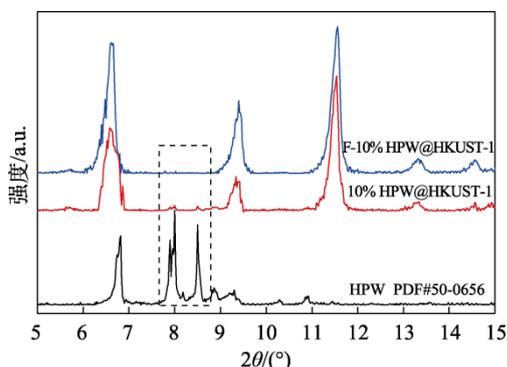


图 10 10% HPW@HKUST-1 催化剂循环使用后的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD patterns of 10% HPW@HKUST-1 catalyst after recycling

由图 10 可以看到, F-10% HPW@HKUST-1 催化剂结晶度未发生明显改变, 只有 $2\theta=8.0^\circ$ 、 8.5° 处

的 HPW 特征吸收峰强度明显降低, 这说明循环后的催化剂表面负载的 HPW 有少量流失, 这与催化结果和 EDS 结果一致。3 次使用后乙二醇转化率保持稳定, 这是因为处于 HKUST-1 内部孔道的 HPW 不易浸出。第 5 次使用后, 乙二醇转化率为 91%, EGME 选择性为 78%, 说明该催化剂具有较好的循环稳定性^[28]。

3 结论

(1) 采用一锅法制备的 HPW@HKUST-1 催化剂是异丁烯与乙二醇选择性生成 EGME 的有效催化剂。HPW 负载量的增加对催化剂的孔结构、比表面积、酸量均产生较大影响。当 HPW 负载量为 10% 时, HKUST-1 表面覆盖零星 HPW; 当 HPW 负载量为 20% 时, 已经有大量 HPW 覆盖在 HKUST-1 表面,

破坏了催化剂结构。HPW 负载量的增加提高了催化剂 Brønsted 酸性, 促进了反应中乙二醇的转化率, 催化剂孔径减小抑制 EGDE 的生成, 提高 EGME 的选择性, 10% HPW@HKUST-1 催化剂酸量为 1.54 mmol/g, 平均孔径为 2.8 nm, 具有最优的催化性能。

(2) 以 10% HPW@HKUST-1 为催化剂, 最优工艺条件为: 催化剂用量为乙二醇质量(11.13 g)的 10%, 反应温度 100 °C, 烯醇比 6 : 1, 反应时间 4 h。此条件下乙二醇转化率 97%, EGME 选择性 85%。10% HPW@HKUST-1 催化剂经过 5 次使用, 催化活性仅略微下降后趋于稳定, 说明催化剂具有优异的循环稳定性, 具有一定的工业开发价值, 并可拓展应用于各种烯醇醚化反应。

参考文献:

- [1] YANG C L (杨春亮), TANG B L (唐保良). Gasoline additive and preparation method there of: CN105087090A[P]. 2015-11-25.
- [2] KIFTON A T, JOHN F. Synthesis of low molecular weight glycol ethers from oxiranes plus olefins: US5349110A[P]. 1994-09-20.
- [3] RODRIGUES F A, CHAVES D M, JULIO A A, *et al.* Sn(II)-exchanged Keggin silicotungstic acid-catalyzed etherification of glycerol and ethylene glycol with alkyl alcohols[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(21): 9858-9868.
- [4] KLEPACOVA K, MRAVEC D, KASZONYI A, *et al.* Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 328(1): 1-13.
- [5] ZHAO W Q, YI C H, YANG B L, *et al.* Etherification of glycerol and isobutylene catalyzed over rare earth modified H β -zeolite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 112(1): 70-75.
- [6] GONZALEZ M D, TABOADA E, SALAGRE P, *et al.* Microwave-assisted synthesis of sulfonic acid-functionalized microporous materials for the catalytic etherification of glycerol with isobutene[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(8): 2230-2239.
- [7] LIU H L, ZHANG Z X, TANG J H, *et al.* Quest for pore size effect on the catalytic property of defect-engineered MOF-808-SO₄ in the addition reaction of isobutylene with ethylene glycol[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 269(1): 9-15.
- [8] ZHOU X (周喜), LI Z X (李泽贤), ZHANG C (张超). Synthesis of tributyl citrate catalyzed by mixed salt of ammonium and aluminum phosphotungstate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 919-934.
- [9] ZHAO P P (赵萍萍), ZHOU Y (周瑜), WANG J (王军). Acetalization of aldehydes (ketones) with glycol catalyzed by propane sulfonate functionalized heteropolyacid salts[J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Edition) (南京工业大学学报:自然科学版)*, 2014, 36(2): 1-6.
- [10] JIANG D M (蒋冬梅), WANG J (王军), ZHU H O (朱海欧), *et al.* Hydroisomerization of *n*-heptane over heteropoly acid catalysts supported on modified USY zeolite[J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Edition) (南京工业大学学报:自然科学版)*, 2003, 25(1): 36-40.
- [11] ZHANG Q L (张全利), CHEN C L (陈长林). Stability study of platinum-loaded catalysts in magnesium metaphosphate modified tungsten-aluminum composite oxides[J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Edition) (南京工业大学学报:自然科学版)*, 2022, 44(1): 36-44.
- [12] WANG Z H, CHEN Q W. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural into 5-ethoxymethylfurfural and ethyl levulinate catalyzed by MOF-based heteropolyacid materials[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(21): 5884-5889.
- [13] WEE L H, WIKTOR C, TURNER S, *et al.* Copper benzene tricarboxylate metal-organic framework with wide permanent mesopores stabilized by Keggin polyoxometallate ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(26): 10911-10919.
- [14] WEE L H, JANSSENS N, BAJPE S R, *et al.* Heteropolyacid encapsulated in Cu₃(BTC)₂ nanocrystals: An effective esterification catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2011, 171(1): 275-280.
- [15] YANG X L, QIAO L M, DAI W L. One-pot synthesis of a hierarchical microporous-mesoporous phosphotungstic acid-HKUST-1 catalyst and its application in the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(11): 1875-1885.
- [16] CHUIS S Y, LOS M F, CHARMANT J P H, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n[J]. *Science*, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [17] YAKOVENKO A A, REIBENSPIES J H, ZHOU H C, *et al.* Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, 46(2): 346-353.
- [18] LIU R D (刘润东), XING L Y (邢立艳), JING F C (敬凡尘), *et al.* Papermaking sludge-derived solid acid as catalyst for D-fructose dehydration into 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2322-2330.
- [19] SUN C Y, LIU S X, LIANG D D, *et al.* Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 1883-1888.
- [20] KOZHEVNIKOV I V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(1): 171-198.
- [21] ZHANG Y (张阳), WANG D (王敦), SUN Z L (孙中亮), *et al.* Preparation and catalytic performance of a novel microporous sulfonated solid acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(5): 575-580.
- [22] YOUN M H, KIM H, JUNG J C, *et al.* UV-Vis spectroscopy studies of H₃PMo_{12-x}W_xO₄₀ heteropolyacid (HPA) catalysts in the solid state: Effects of water content and polyatom substitution[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 241(1/2): 227-232.
- [23] ZHANG X (张旭), SUN J M (孙晋蒙), GANG Y (刚勇), *et al.* Process optimization for synthesis of 1,4-butanediol diacrylate by solid acid catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(2): 333-339.
- [24] SHAO C (邵川), WANG Y Z (王银忠), QIN D L (秦冬玲), *et al.* Acid-doped *in situ* synthesis of multi-stage well SAPO-34 and catalytic methanol to olefin reaction[J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Edition) (南京工业大学学报:自然科学版)*, 2021, 43(5): 600-608.
- [25] DING J J (丁佳晶), ZHAO Z Y (赵芷言), XIA F F (夏斐斐), *et al.* Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by WO₃/Nb₂O₅[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 559-565.
- [26] ZHANG Q (张强), MENG X D (孟祥东), SUN S H (孙守华), *et al.* Industrial application of Amberlyst 35 resin catalyst in catalytic cracking light gasoline etherification unit[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2015, 46(1): 28-33.
- [27] PENG C F (彭晨凤), TONG S F (童三伏), TANG Y (唐渝), *et al.* Heteropoly acid-polymer composite membrane catalytic synthesis of ethyl acetate[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2004, 33(4): 303-306.
- [28] SHAO M (邵敏), MEI Y C (梅益成), LIU Z Y (刘志英), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of MFe₂O₄ (M=Zn, Co, Ni)/CdS nanospheres and[J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Edition) (南京工业大学学报:自然科学版)*, 2021, 43(6): 713-722.