

SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂制备及对硅氢加成反应动力学

陈伟¹, 闫婉婉¹, 胡庆华^{1,2}

(1. 九江学院化学与环境工程学院, 江西 九江 332005; 2. 江西省生态化工工程技术研究中心, 江西 九江 332005)

摘要: 以三嵌段共聚物 P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀)为模板剂、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、氯化氢(HCl)为催化剂, 通过水热法制备了介孔 SiO₂(SBA-15)微球, 并以其为载体, 制备了 SBA-15 负载 Karstedt 催化剂。通过扫描电子显微镜、小角 X-射线衍射、透射电子显微镜、氮气等温吸附-脱附实验等对催化剂形貌和结构进行表征。结果表明: 催化剂为直径在 2~4 μm, 该微球具有高度有序二维贯通介孔结构, 最可几孔径分布为 4.5 nm, 比表面积高达 628 m²/g。以 1-十八烯和三甲氧基硅烷硅氢加成反应为探针反应, 研究了不同温度下催化剂的催化性能。当催化剂用量为反应物质量的 5%、反应温度为 80 °C、反应时间为 5 h 时, 1-十八烯转化率可达 67.2%, 反应活化能为 9.176 kJ/mol。

关键词: SBA-15 微球; 硅氢加成反应; Karstedt 催化剂; 动力学

中图分类号: TQ177 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0419-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation of SBA-15 Supported Karstedt Catalysts and Catalytic Kinetics on Hydrosilylation

CHEN Wei¹, YAN Wanwan¹, HU Qinghua^{1,2}

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, Jiangxi, China)

(2. Jiangxi Province Engineering Research Center of Ecological Chemical Industry, Jiujiang 332005, Jiangxi, China)

Abstract: SBA-15 mesoporous microspheres were prepared by a hydrothermal method with three-block copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123) as a template, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica source and hydrogen chloride (HCl) as a catalyst. The prepared mesoporous SiO₂(SBA-15) was used to support the Karstedt catalyst for the recovery and reuse or for the minimization of the resource waste and pollution of the homogeneous catalysts such as the Speier and the Karstedt catalysts, which are widely used in hydrosilylation. The morphology and microstructure of the prepared catalysts were characterized by scanning electron microscopy, small angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy and nitrogen isothermal adsorption-desorption analysis, respectively. The results show that the prepared catalysts are microsphere-like particles with 2~4 μm in diameter. The microspheres have a highly ordered two-dimensional mesoporous structure. The most probable distribution of the mesopore size is 4.5 nm and the specific surface area is 628 m²/g. The hydrosilylation between 1-octadecene and trimethoxysilane was used as a probe reactant to investigate the catalytic performance of the catalyst at different temperatures. The results show that 1-octadecene conversion rate can reach 67.2% after 5 h reaction at 80 °C when the content of the catalyst as a reactant is 5%. The activation energy of the reaction at 80 °C is 9.176 kJ/mol.

Keywords: SBA-15 microsphere; hydrosilylation; Karstedt catalyst; kinetics

硅氢加成反应是在贵金属催化剂的作用下, 将 Si-H 键与不饱和化合物中的不饱和键形成 Si-C 键

合成有机硅单体和聚合物一种重要方法, 因其经济性好, 在有机合成中占有重要地位。影响硅氢加成

收稿日期: 2015-12-20。 修订日期: 2015-12-28。

基金项目: 教育部全国大学生创新创业基金(20141184302)、九江学院校级重点科研基金(2013ZD10)资助。

第一作者: 陈伟(1991-), 男, 本科生。

通信作者: 胡庆华(1977-), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2015-12-20. Revised date: 2015-12-28.

First author: CHEN Wei (1991-), male, Undergraduate.

E-mail: 601644617@qq.com

Correspondent author: HU Qinghua (1977-), male, Ph.D., associate Professor.

E-mail: 1251035191@qq.com

反应核心因素是催化剂, 催化剂研发一直受到研究者关注。目前, 工业生产使用最为广泛的催化剂为 Speier 催化剂^[1]和 Karstedt 催化剂^[2], 这 2 种催化剂均为贵金属均相催化剂, 难回收, 常残留于产品中造成资源浪费和产品污染。非均相催化剂具有易回收、可重复使用等优点, 同时适合于连续反应器和微型反应器中, 开发非均相催化剂用于有机硅精细化学品合成已成为研究热点。利用无机载体 (Al_2O_3 ^[3]、 SiO_2 ^[4]、 MgO ^[5]、活性炭^[6]、氧化石墨^[7]等)直接负载 Pt, 制备多相催化剂用于硅氢加成反应中, 可以方便地进行产物分离, 催化剂易回收、可重复使用, 但这些多相催化剂往往催化活性较低, 反应需在高温、高压下进行, 产物选择性也不高。自从 Kresge 等^[8]合成 MCM-41 以来, 介孔分子筛 MCM-41 以其高比表面积和规整有序开放性孔道等特性, 成为优良催化剂载体的首选, 在催化领域受到广泛关注^[9-11]。但由于 MCM-41 存在孔径小、孔壁薄、水热稳定性及化学稳定性差等缺点^[12-13], 使其在某些催化领域的应用受到限制(如在长链大分子化合物催化合成中)。为改善 MCM-41 作为催化剂载体水热稳定性差等缺点, Zhao 等^[14]用三嵌段共聚物 P123(PEO-PPO-PEO)为模板剂, 制备了有序六方相介孔分子筛 SBA-15, 使介孔分子筛水热稳定性和孔径得以提高。硅氢加成反应动力学研究对阐明反应机理及指导实际生产具有重要理论价值和现实意义, 目前, 有关硅氢加成反应动力学研究鲜有报道^[7,15], 而有关硅氢加成非均相催化反应动力学研究也较少。

在对 Karstedt 催化剂和介孔分子筛 SBA-15 研究的基础上^[2,14], 通过乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂对 SBA-15 微球进行修饰, 利用乙烯基与 Pt 元素的配位络合作用, 设计合成一种基于乙烯基络合 Pt 单分散介孔催化剂微球, 通过乙烯基与 Pt 的配位络合作用, 解决负载型催化剂 Pt 的团聚问题, 提高负载型催化剂对长链烯烃硅氢加成反应的催化活性。通过单分散催化剂微球形貌可控制备, 实现催化剂的简单分离、回收和再利用, 研究硅氢加成非均相催化反应动力学。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯的正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、P123

($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)为模板剂、HCl(质量分数为 36.5%)为催化剂, 按照摩尔配比 $n(\text{TEOS}):n(\text{P123}):n(\text{KCl}):n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{O})=1.000:0.009:1.480:6.600:170.000$ 制备 SBA-15 微球。

按上述比例将 P123 溶解于 HCl 溶液后, 加入 KCl 搅拌溶解, 直至溶液成为透明状态, 在超声作用下, 将 TEOS 慢慢加入, 超声 10 min 后在 30 °C 静置 24 h, 再在 100 °C 晶化 24 h, 经过滤、洗涤、干燥后, 以 10 °C/min 的升温速率升至 550 °C, 保温 6 h, 制得 SBA-15 微球。

取 1 g 氯铂酸(分析纯)溶于 5 g 无水乙醇, 并加入 2 g 无水碳酸钠(分析纯)和 4 g 乙烯基三乙氧基硅烷(化学纯), 在 80 °C 下搅拌, 直至使反应物由红橙色变为黄色后, 再继续搅拌 30 min, 冷却到室温过滤, 用无水乙醇洗涤滤饼, 将滤液合并, 通过蒸馏去除溶剂, 剩余物溶解于苯中, 用等体积水反复洗涤溶液中的氯离子, 直至水相与硝酸银溶液混合后无沉淀生产为止。上层苯溶液经蒸馏除去溶剂以及过量的乙烯基三乙氧基硅烷, 制得棕色油状乙烯基三乙氧基硅烷-铂络合物即 Karstedt 催化剂。将该催化剂溶解于 200 mL 苯后, 加入 10 g 所制备的 SBA-15, 在磁力搅拌下回流 8 h, 经减压蒸馏、干燥后, 制得 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂。

1.2 样品表征

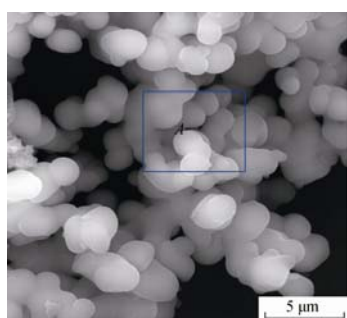
以 1-十八烯和三甲氧基硅烷硅氢加成反应为探针反应, 研究不同温度催化剂的催化性能。具体过程将 12.6 g 1-十八烯、6.1 g 三甲氧基硅烷和 0.935 g Karstedt 催化剂置于三颈烧瓶中, 在氮气保护下分别于 40、60 和 80 °C 进行回流反应, 每隔 1 h 取样进行气相色谱分析。

采用 XERTEX70 型 Fourier 变换红外光谱仪对样品红外吸收性能进行表征。用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对样品粉体进行小角 X-射线衍射测试, 分析样品介孔结构特征, 测试条件为 Cu 靶, K_{α} 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速率为 2 (°)/min, 扫描范围在 0.5° ~ 10°。用 TESCAN VEGA 型扫描电子显微镜观察样品形貌, 通过电子衍射能谱分析样品表面主要元素组成及含量, 工作电压为 20 kV。用 TRISTAR II3020 全自动比表面和孔隙分析仪测定样品比表面积及孔径分布, 用 JEM-2100 型透射电子显微镜对样品显微结构进行表征, 工作电压为 200 kV。用 Agilent 6890N 气相色谱对催化剂的催化性能进行表征。

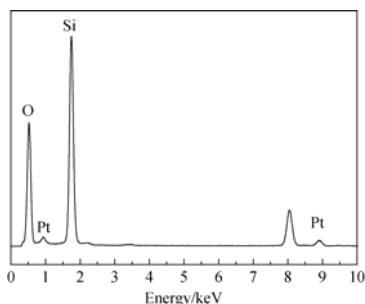
2 结果与讨论

2.1 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂形貌及组成分析

图 1 为 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂扫描电子显微镜 (SEM) 照片及其对应的面扫描能谱 EDS。由图 1a 可知, 催化剂为球形颗粒, 粒径大小 2~4 μm , 分布范围窄; 由图 1b 可知, Pt 已被成功负载于 SBA-15 中, 其质量分数约为 0.6%。



(a) SEM micrograph



(b) EDS spectrum of area A in Fig. 1(a)

图 1 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂 SEM 照片及对应的 EDS 谱

Fig. 1 SEM micrograph of SBA-15 supported Karstedt catalyst and corresponding EDS spectrum

图 2 为 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂 Fourier 变换红外 (FTIR) 光谱, 3 450 cm^{-1} 为羟基伸缩振动吸收峰, 2 973 cm^{-1} 为乙烯基中 C-H 伸缩振动吸收峰, 与普通双键上 C-H 伸缩振动吸收峰的波数 3 100 cm^{-1} 相比发生了红移, 可能为 Pt 与乙烯基络合作用所致。1 647 cm^{-1} 为 C=C 双键伸缩振动峰, 1 210 和 1 082 cm^{-1} 对应的吸收峰分别为 Si-O-Si 键不对称伸缩振动和对称性伸缩振动吸收峰。文

献[16]报道 960 cm^{-1} 有吸收峰, 说明有 Karstedt 络合物生成, 可见, SBA-15 已成功负载了 Karstedt 催化剂。

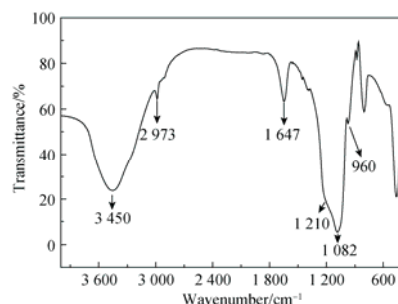


图 2 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of SBA-15 supported Karstedt catalyst

2.2 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂孔结构性质

图 3 为 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂对应的小角 X 射线衍射 (XRD) 谱, 由图 3 可知, 在 $2\theta=0.5^\circ\sim 2^\circ$ 范围内出现 3 个衍射峰, 分别对应于 SBA-15 的 (100)、(110) 以及 (200) 晶面, 说明以 SBA-15 为载体, 通过化学改性方法制备的 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂仍具有 SBA-15 的有序介孔结构, 图 4b 所示的透射电子显微镜 (TEM) 照片进一步得到证明。

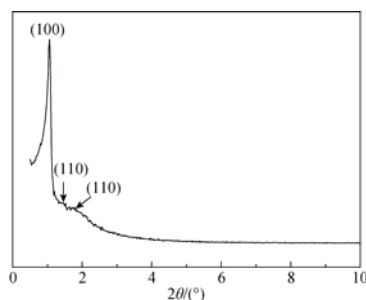


图 3 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of SBA-15 supported Karstedt catalyst

图 4a SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂的透射电子显微镜 (TEM) 照片。由图 4a 可知, 催化剂颗粒粒径大小为 2~4 μm , 高倍 TEM 照片 (图 4b) 表明, 该微球具有二维有序介孔结构, 孔径大小较均一, 孔径大小为 4~5 nm, 孔壁厚为 3~4 nm, 在微球孔道内部, 并未发现元素 Pt 明显团聚现象。

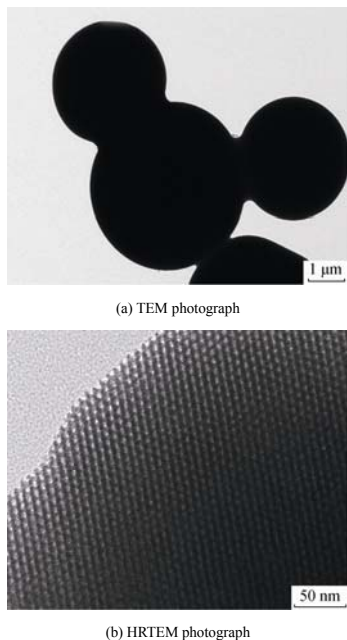


图 4 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂 TEM 和 HRTEM 照片
Fig. 4 TEM and HRTEM photographs of SBA-15 supported Karstedt catalyst

图 5a 为 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂的氮气等温吸附-脱附曲线。从图 5a 可知, 该氮气等温吸附-脱附曲线属于典型的 IV 型等温吸附-脱附曲线, 在相对压力较低区域, 等温吸附线是凸向上的。但是当相对压力达到一定值时, 吸附物质就会在介孔内发生毛细凝聚, 吸附量就会骤然上升。但当所有介孔毛细凝聚完成以后, 只会远远小于内表面的外表面上发生吸附, 等温吸附线出现平台。在这个区域观察到滞后现象, 发生毛细凝聚现象, 吸附线在脱附线的下方, 吸附滞后。吸附曲线与脱附曲线将近平行(滞后环呈现带状), 是典型的具有规则贯通形状六方排列介孔材料的等温吸附-脱附曲线。图 5a 脱附支曲线对应 BET 比表面积为 628 m²/g, 对应的 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)最可几孔径分布如图 5b 所示, 其孔径 BJH 分布为 4.5 nm, 与 TEM 观察结果相符。

2.3 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂催化性能

以 SBA-15 微球负载的 Karstedt 催化剂催化的三甲氧基硅烷和 1-十八烯(两者摩尔比 1:1)加成反应为探针反应[式(1)], 固定 SBA-15 微球的负载

Karstedt 催化剂用量为反应物总质量 5%, 考察反应温度(40、60、80 °C)对 1-十八烯转化率的影响, 结果如图 6 所示。

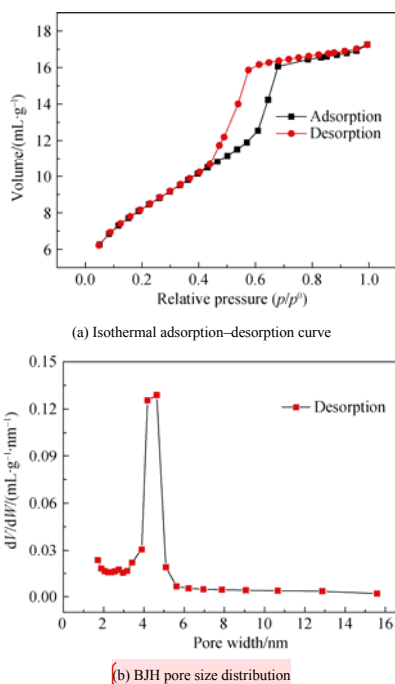


图 5 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂氮气等温吸附-脱附曲线及脱附支 BJH 孔径分布
Fig. 5 Nitrogen isothermal adsorption-desorption curves of SBA-15 supported Karstedt catalyst and desorption curve of Barrett-Joyner-Halenda(BJH) pore size distribution

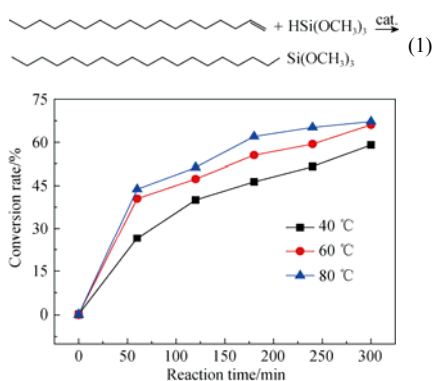


图 6 反应温度对 1-十八烯硅氢加成转化率的影响
Fig. 6 Effect of reaction temperatures on hydrosilylation

zlj 2016-01-24 14:22
批注[z1]: 核实纵轴标目和单位

conversion of 1-octadecene

由图 6 可知, 当 SBA-15 负载 Karstedt 催化剂用量为反应物质量 5%, 1-十八烯与三甲氧基硅烷在 80 °C 反应 5 h 后, 1-十八烯转化率可达 68.2%。在反应初始阶段, 在相同反应时间内, 随反应温度升高, 1-十八烯转化率增大较明显, 但当反应时间为 5 h 后, 在 40、60、80 °C 反应温度条件下, 1-十八烯转化率增幅不大, 说明较佳反应时间为 5 h。该催化剂可通过简单过滤后实现催化剂回收利用, 重复使用 5 次后, 在 80 °C 反应 5 h 后, 1-十八烯转化率仍然可达 62.3%。根据简单级数反应速率公式及 40、60、80 °C 条件下 1-十八烯在不同时间的转化率(见图 6), 通过动力学计算, 可得该反应的活化能。若该反应为二级反应, 则由:

$$\frac{1}{a_0} \left(\frac{1}{1-r} - 1 \right) = k_2 t \quad (2)$$

可知, $\frac{1}{1-r} - 1 \sim t$ 成线性关系。式中: r 为转化率; t 为反应时间。由图 6 中的数据进行计算可得图 7。

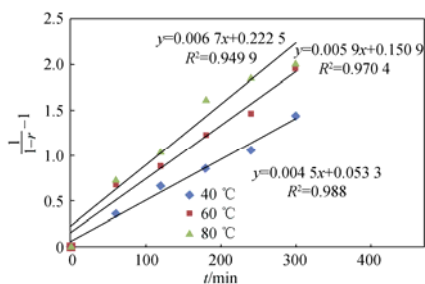


图 7 $\frac{1}{1-r} - 1$ 与时间 t 关系曲线

Fig. 7 Relationship between $\frac{1}{1-r} - 1$ and t

由图 7 可知, R^2 值接近于 1, 表示该反应为二级反应。图 7 中 3 个方程的斜率, 即为 40、60、80 °C 时反应对应的动力学常数 k 值, 结果见表 1。

表 1 不同温度下反应速率常数

Table 1 Reaction rate constants k at different temperatures

Temperature/°C	Reaction rate constants k ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)
40	2.009×10^{-3}
60	2.634×10^{-3}
80	2.991×10^{-3}

根据 Arrhenius 公式:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3)$$

对 $\frac{d \ln k}{dT} \sim \frac{1}{RT^2}$ 作图, 斜率即为该反应活化能, 通过计算得 $E=9.176 \text{ kJ/mol}$, 在 80 °C 时该反应的表现动力学方程为:

$$\frac{dx}{dt} = 2.991 \times 10^{-3} L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1} (a_0 - x)^2 \quad (4)$$

式中: a_0 为反应物初始浓度, 单位为 mol/L; x 为反应时间为 t 时对应的浓度, 单位为 mol/L。

3 结论

制备了粒径分布在 2~4 μm 的 SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂, 该催化剂具有有序介孔结构, 最可几孔径分布为 4.5 nm, BET 比表面积为 628 m^2/g 。当 Pt 负载率达 0.6% 时, 催化活性中心 Pt 在 SBA-15 中可实现均匀分布且无团聚, 该催化剂具有二维有序贯通介孔结构和高比表面积, 使其对 1-十八烯的硅氢加成反应表现出了较高催化活性, 当 SBA-15 负载 Karstedt 催化剂用量为反应物质量分数 5%、1-十八烯与三甲氧基硅烷在 80 °C 反应 5 h 后, 转化率可达 68.2%, 反应活化能为 9.176 kJ/mol , 为二级反应, 催化剂可通过简单过滤后可实现回收再利用, 重复使用 5 次后, 1-十八烯转化率仍然可达 62.3%。

参考文献:

- [1] SPEIER J L, WEBSTER J A, BARNES G H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. part ii. the use of group viii metal catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1957, 79(4): 974-979.
- [2] KARSTEDT B D, SCOTIA N Y. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes[P]. US, 3775452. 1973-11-27.
- [3] FORT Y, SILVESTRI A, GRAINDORGE H. Unprecedented effects of solvent and temperature of preparation on hydrosilylating properties of alumina-supported platinum catalyst[J]. J Mol Catal, 1996, 112(2): 311-316.
- [4] MIAO Q J, FANG Z P, CAI G P. Silica-supported Karstedt-type catalyst for hydrosilylation reactions[J]. Catal Commun, 2003, 4(12): 637-639.
- [5] JIMENEZ R, LOPEZ J M, CEVRNATES J. Metal supported catalysts obtained by sol-gel in the hydrosilylation of phenylacetylene with $R_3\text{SiH}$ organosilanes ($R_3 = \text{Ph}_3, \text{Ph}_2\text{Me}, \text{and PhMe}_2$)[J]. Canadian J Chem, 2000, 78(11): 1491-1495.
- [6] MARCINIEC B, MACIEJEWSKI H, DUCZMAL W, et al. Kinetics and mechanism of the reaction of allyl chloride with trichlorosilane catalyzed by carbon-supported platinum[J]. Appl Org Chem, 2003, 17(2): 127-134.
- [7] RAO Fuyuan, DENG Shengjun, CHEN Chao, et al. Graphite oxide-supported Karstedt catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane[J]. Catal Commun, 2014, 46(5): 1-5.

- [8] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [9] 闫继娜, 李亮, 华子乐, 等. MCM-41 负载氧化铜活性组分的结构及其氢程序升温还原特性[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(4): 452-455.
YAN Jina, LI Liang, HUA Zile, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2005, 33(4): 452-455.
- [10] HU Ronghua, ZHA Lingfang, CAI Mingzhong. MCM-41-supported mercapto platinum complex as a highly efficient catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane[J]. *Catal Commun*, 2010, 11(6): 563-566.
- [11] 罗兰, 胡晓勇, 袁霞, 等. 双功能硅烷化修饰 MCM-41 固载 Cosalen 催化环己烷氧化[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(7): 908-913.
LUO Lan, HU Xiaoyong, YUAN Xia, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(7): 908-913.
- [12] RYOO R, KIM J M, KO C H, et al. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network[J]. *J Phy Chem*, 1996, 100(45): 17718-17721.
- [13] CHEN L Y, JAENICKE S, CHUAH G K. Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials[J]. *Microporous Mater*, 1997, 12(4-6): 323-330.
- [14] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548-552.
- [15] LIU Ling, LI Xiaonian, DONG Hong, et al. Kinetic study on hydrosilylation of ethylene with trimethoxysilane by $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ doped with iodine[J]. *J Organomet Chem*, 2013, 745-746: 275-283.
- [16] LI J, YANG C H, ZHANG L, et al. A novel fumed silica-supported nitrogenous platinum complex as a highly efficient catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane[J]. *J Organomet Chem*, 2011, 696(9): 1845-1849.