

## 模板法制备高比面积的氟化镁及其在 HFC-152a 脱 HF 反应中的应用

丁珊珊, 陈鑫鑫, 李雨臻, 韩文锋, 吕德义, 李 瑛, 唐浩东

(浙江工业大学 工业催化研究所, 杭州 310014)

**摘 要:** 镁基固体酸催化剂在含氟化学品的合成中具有优异的性能。利用模板法制备了高比面积的氟化镁,并考察了 SiO<sub>2</sub> 模板剂的用量对其结构及催化性能的影响。通过 N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线衍射、NH<sub>3</sub>-程序升温脱附、透射电镜和 X 射线光电子能谱等表征手段进行了表征,以 1,1-二氟乙烷(HFC-152a, CH<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>)脱 HF 制备氯乙烯(VF, CH<sub>2</sub>=CHF)为探针对其催化性能进行了研究。结果表明, SiO<sub>2</sub> 模板剂用量对氟化镁的比表面积、晶粒度和酸性有较大影响。当 SiO<sub>2</sub> 模板剂用量为 14mol%时, 氟化镁比表面积可达 304 m<sup>2</sup>/g, 是不添加 SiO<sub>2</sub> 模板剂的 2.5 倍, 而且 Mg 晶粒度更小, 配位数更多。随着 Mg 配位数增多, MgF<sub>2</sub> 的酸性位急剧增多, 在以 Lewis 酸为活性位的 1,1-二氟乙烷脱 HF 反应中, MgF<sub>2</sub> 的催化活性迅速升高。因此, 以 SiO<sub>2</sub> 为模板是制备高活性 MgF<sub>2</sub> 催化剂的有效方法。

**关 键 词:** 模板法; 氟化镁; 固体酸催化剂; HFC-152a 裂解

中图分类号: O643.36 文献标识码: A

## High-surface-area Magnesium Fluoride: Preparation by Template Method and Catalytic Activity for the Dehydrofluorination of HFC-152a

DING Shan-Shan, CHEN Xin-Xin, LI Yu-Zhen, HAN Wen-Feng, LÜ De-Yi, LI Ying, TANG Hao-Dong

(Institute of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Magnesium-based solid acid catalysts exhibit satisfactory catalytic performance for the preparation of fluorocarbons. In the present study, magnesium fluoride with high surface area was obtained by template method. The influences of SiO<sub>2</sub> template doping amount on phase structure, porosity, and surface acidity of MgF<sub>2</sub> were investigated. Physical and chemical properties of the as-prepared MgF<sub>2</sub> were characterized by N<sub>2</sub> physical adsorption-desorption iso-therms, X-ray powder diffraction (XRD), NH<sub>3</sub>-temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD), transmission electron microscope (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic performance was evaluated for the dehydrofluorination of 1,1-difluoroethane (HFC-152a, CH<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>) to vinyl fluoride (VF, CH<sub>2</sub>=CHF). Results show that the doping amount of SiO<sub>2</sub> template plays a major role in the specific surface area, crystal size and acidity of MgF<sub>2</sub>. With the presence of 14 mol% SiO<sub>2</sub> template in the Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>F solution, the derived MgF<sub>2</sub> possesses a specific surface area as high as 304 m<sup>2</sup>/g, which is almost 2.5 times higher than that of MgF<sub>2</sub> prepared without SiO<sub>2</sub> template. In addition, with suitable doping amounts of SiO<sub>2</sub> template, smaller crystal sizes and under-coordinated sites (five-fold and four-fold coordination Mg species) are derived. Consequently, with enhanced amounts of under-coordinated sites, acidic sites (Lewis acid) of MgF<sub>2</sub> are improved significantly. As the dehydrofluorination of 1,1-difluoroethane catalyzed by Lewis acid, as a result, the conversion of 1,1-difluoroethane is increased dramatically.

收稿日期: 2018-02-09; 收到修改稿日期: 2018-04-10

作者简介: 丁珊珊(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: 15958111303@163.com

通讯作者: 唐浩东, 副教授. E-mail: tanghd@zjut.edu.cn

In summary, it is confirmed that template method with  $\text{SiO}_2$  as the template is an effective route for the fabrication of  $\text{MgF}_2$  catalyst.

**Key words:** template method; magnesium fluoride; solid acid catalyst; dehydrofluorination of HFC-152a

氟化镁是一种无色四方晶体, 主要被用作光学仪器中镜头及滤光器的涂层, 氟化镁晶体具有金红石结构, 每个氟离子周围有 3 个镁离子, 每个镁离子被 6 个氟离子包围<sup>[1-2]</sup>。如果氟离子缺位, 材料会呈现出中等强度的 L 酸性特性, 可以将它作为固体酸催化剂或载体<sup>[3-9]</sup>, 广泛应用于催化反应中, 特别是含有氟化氢等腐蚀性氟化物体系。要使材料产生氟离子缺位, 通常的做法是提高氟化镁的比表面积, 使其表面产生更多的不饱和配位镁离子, 进而调节材料 L 酸的强度和数量, 提高材料的催化性能<sup>[1,10]</sup>。

聚氟乙烯(PVF)因其优越的防湿热性, 良好的耐腐蚀、耐磨、耐污染性, 以及很高的机械强度和低廉的价格, 而被广泛应用于航空、电子工业、食品加工等领域。氟乙烯(VF,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ )是制备聚氟乙烯单体, 由 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)脱 HF 来制备氟乙烯, 目前最为常用的是 Cr 基和 Al 基催化剂, 其主要优点是活性高, 反应速率快, 但 Cr 是重金属, 已经被列入环保重点控制目录, 逐渐会被禁止使用; Al 酸性太强, 反应过程易积碳, 催化剂寿命较短。而氟化镁是一种中等强度的酸, 可以有效避免积碳, 但一般沉淀法制备的氟化镁比表面积较小, 酸性位数量太少, 造成催化剂活性较差, 故制备具有高比表面积的氟化镁是其推广应用的关键。

微乳法<sup>[5-6,11]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[12-16]</sup>是制备高比表面积氟化镁的主要方法, 但由于制备过程繁琐, 反应条件苛刻, 所以应用受到限制。硬模板法<sup>[17-20]</sup>是制备高比表面纳米材料的一种常用方法, 它以纳米材料为模板, 在其表面或孔道中浸渍或沉积目标产物, 后经固化和去除模板等步骤得到纯净的目标产物。此法利用了模板的空间限域作用和结构导向作用, 可对合成材料的尺寸、形貌、结构和排列等进行有效调制。 $\text{SiO}_2$ <sup>[16,20-21]</sup>是一种常用的模板剂, 具有以下优点: (1)  $\text{SiO}_2$  纳米粒子的大小可控, 可根据孔结构大小来选择  $\text{SiO}_2$  模板剂的粒径; (2)  $\text{SiO}_2$ -OH 表面高度亲水, 有助于表面吸附前驱体溶液; (3)  $\text{SiO}_2$  在高温下表现出良好的热稳定性, 从而在材料焙烧成型过程中可以保持孔结构不被破坏; (4) 在金属氟化物(如氟化镁)的制备过程中,  $\text{SiO}_2$  可用 HF 溶液除去, 保持孔结构的完整性, 且易除尽。本工作采用纳米  $\text{SiO}_2$  球为模板剂制备氟化镁, 详细考察了模板剂用

量对氟化镁比表面积的影响, 并对其酸性和反应活性进行了关联。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂的制备

将一定量的纳米  $\text{SiO}_2$  小球 SP-15(杭州万景新材料有限公司购买,  $d=15\text{ nm}$ )分散在  $1\text{ mol/L}$  的  $\text{MgAc}_2$  溶液中, 再加入  $2\text{ mol/L}$  的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液, 同时开启磁力搅拌反应  $1\text{ h}$  (调节 SP-15 添加量  $0$ 、 $9\text{ mol\%}$ 、 $14\text{ mol\%}$ 、 $20\text{ mol\%}$ 、 $50\text{ mol\%}$ )。反应结束后, 老化  $1\sim 3\text{ h}$  后, 再抽滤去除溶剂, 用去离子水洗涤数次, 取其滤饼。将制备的  $\text{SP@MgF}_2$  前体在  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥后, 再放置在马弗炉中在空气气氛下  $300^\circ\text{C}$  焙烧  $4\text{ h}$ 。制得的样品在  $40\%$  的 HF 中去除 SP-15 模板, 洗涤数次后在  $100^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥, 得到介孔氟化镁固体酸催化剂, 命名为  $x\%\text{SP-MgF}_2$  (如添加  $14\text{ mol\%}$  的 SP-15 为模板制备的氟化镁命名为  $14\%\text{SP-MgF}_2$ )。特别需要注意的是, SP-15 的添加量为  $0$  时, 即为沉淀法制备  $\text{MgF}_2$ 。

### 1.2 催化剂的表征

采用 XRD(X 射线粉末衍射), Rigaku D/Max3400 型 X 射线衍射仪表征材料的晶相。在 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 型物理吸附仪上进行比表面积及孔结构的表征。采用日本 JEOL 公司 JEM-1200EX 型透射电子显微镜观察样品形貌。在实验室自建  $\text{NH}_3$ -TPD 仪器上测试样品表面酸量和酸强度。采用英国 VG 公司 ESCALAB210 光电子能谱仪测试 X 射线光电子能谱。在 Netzsch STA 409 thermoanalyzer 上测定热重 TG/DTG 曲线。

### 1.3 催化剂的活性评价

实验使用固定床反应装置进行 HFC-152a 裂解反应, 选用铬镍铁合金(直径  $9.0\text{ mm}$ )作为反应管。HFC-152a 和  $\text{N}_2$  的总流量控制在  $45\text{ mL/min}$ 。反应条件为  $573\text{ K}$ 、标准大气压下。反应产物经过色谱(捷岛 GC1690, 填充柱, TCD 检测)分析。

## 2 结果与讨论

表 1 为不同 SP-15 添加量制备的氟化镁和模板剂 SP-15 小球的结构性质, 图 1 是不同 SP-15 添加

量制备的氟化镁的  $N_2$  吸附-脱附等温线图谱和孔径分布图。由表 1 和图 1 可知, 所制备氟化镁的吸附等温线都具有典型 V 型吸附等温线特征, 说明材料具有孔径分布均匀的中孔结构。不添加模板剂制备的氟化镁在相对压力 0.8 处有 H1 型滞后环, 添加不同量模板剂的四个样品在相对压力 0.4~0.8 之间有 H1 型滞后环, 说明不添加模板剂制备的氟化镁孔径较大, 而添加模板剂制备的氟化镁明显孔径变小。调节 SP-15 的添加量(9mol%~50mol%), 可以分别得到孔径为 3~7 nm 的介孔材料, 其比表面积随着 SP-15 的添加量的增加先增大后减小, 制备的 14%SP-MgF<sub>2</sub> 的比表面积最大, 达到 304 m<sup>2</sup>/g。

图 2 是以 SP-15 为模板制备的  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 的 XRD 图谱, 由谢乐公式计算得到的材料晶粒度见表 1, 随着 SP-15 添加量的增加,  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 晶体的晶粒度均呈现先减小后增大的趋势, 其中 14%SP-MgF<sub>2</sub> 晶粒度最小, 只有 5.8 nm, 说明模板剂阻碍了晶体形成过程中粒子聚集, 起到了良好的阻隔作用。

图 3 为氟化镁和  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 的 TEM 照片,  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 粒子形貌与不添加模板剂的氟化镁相似,

表 1  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 的晶体结构及孔结构  
Table 1 Crystal structures and pore structures of  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub>

Samples	Surface area / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume / (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore size/nm	Crystal size/nm
SP-15	111	0.31	34	—
MgF <sub>2</sub>	120	0.16	10.0	7.6
9%SP-MgF <sub>2</sub>	261	0.17	3.4	6.4
14%SP-MgF <sub>2</sub>	304	0.22	3.6	5.8
20%SP-MgF <sub>2</sub>	295	0.22	3.6	6.2
50%SP-MgF <sub>2</sub>	296	0.23	3.0	7.6

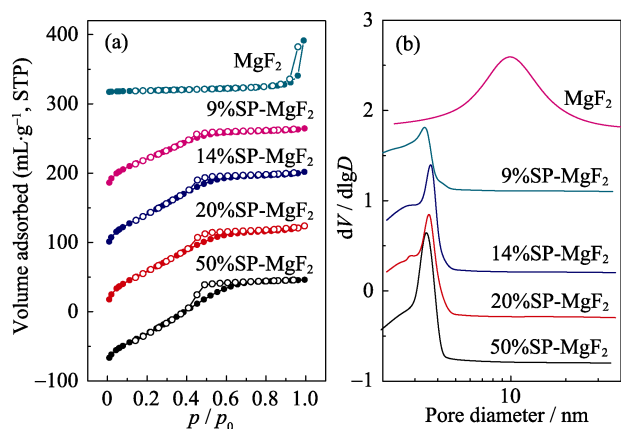


图 1  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 的  $N_2$  物理吸附-脱附等温线(a)及孔径分布(b)  
Fig. 1  $N_2$  physical sorption isotherms (a) and the pore-size distribution (b) of  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub>

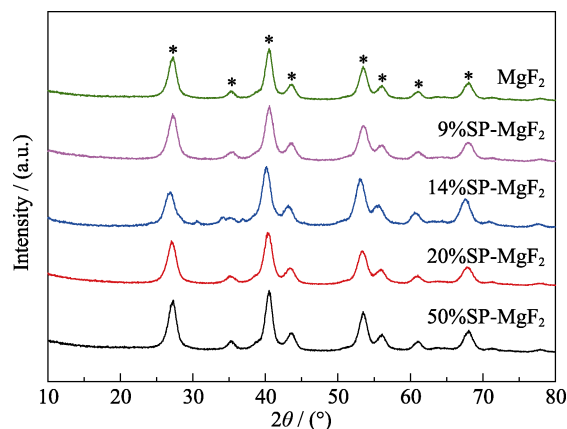


图 2  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub>

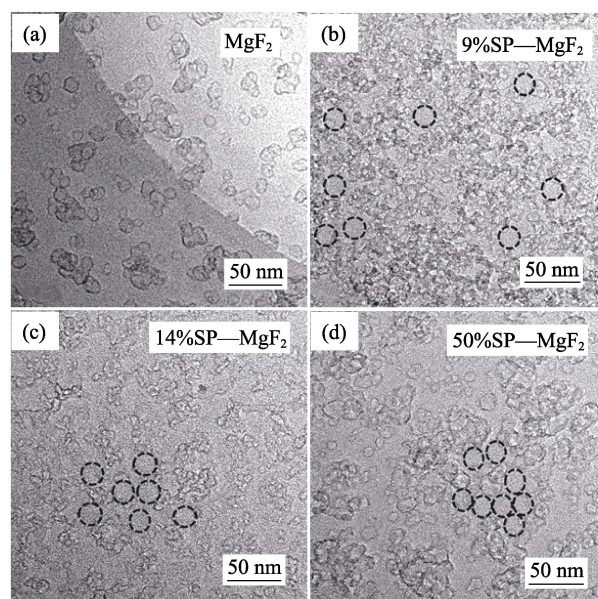


图 3 MgF<sub>2</sub> 和  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 的 TEM 照片  
Fig. 3 TEM images of MgF<sub>2</sub> and  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub>  
Dotted spheres emphasize the formation of pores following the removal of SP-15 sphere

均呈现出类似空心结构, 孔径为 3~7 nm, 说明这些空心结构并不是由模板剂造成的, 它们可能是原料中的醋酸根和铵根离子在焙烧过程中放出气体留下的孔。随着模板剂添加量的增加,  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 粒子直径先减小再增大。不添加模板剂的氟化镁粒子直径一般在 20 nm 左右,  $x\%$ SP-MgF<sub>2</sub> 粒子直径均明显减小, 在 3~10 nm 之间, 其中 9%SP-MgF<sub>2</sub> 粒子之间空隙较少, 排布比较紧密; 而 50%SP-MgF<sub>2</sub> 粒子空隙较大, 可能是模板剂用量过多, 模板剂自身聚集造成的。氟化镁粒子直径大小也不均匀, 其中 14%SP-MgF<sub>2</sub> 粒子直径最小, 在 3~6 nm 左右, 而且比较均匀, 也没有明显大于 20 nm 的空隙, 说明模板剂在制备过程中自身没有聚集, 可以较好地分散

在氟化镁溶胶中, 充分发挥了其造孔作用。

图 4 是不同 SP-15 添加量制备的  $x\%\text{SP-MgF}_2$  的  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱, 经分峰拟合后可以得到  $x\%\text{SP-MgF}_2$  的酸强度和酸量, 如表 2 所示(低于  $300^\circ\text{C}$  的  $\text{NH}_3$  脱附峰对应中等强度的酸性中心, 高于  $300^\circ\text{C}$  的  $\text{NH}_3$  脱附峰对应较强酸性的酸性中心, 以沉淀法制备的  $\text{MgF}_2$  酸量为基准 1, 其他以此为基准计算)。由表 2 可知, 不同 SP-15 添加量制备的  $x\%\text{SP-MgF}_2$  的酸性与  $\text{MgF}_2$  有很大差别, 未添加模板剂制备的氟化镁中, 只有一个  $430^\circ\text{C}$  附近的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 对应着酸性较强的酸性位, 酸量为 1.09; 添加模板剂制备的  $x\%\text{SP-MgF}_2$  中, 在  $200\sim 250^\circ\text{C}$  及  $300^\circ\text{C}$  以上出现了对应着中等强度和酸性较强的两类酸强度的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 而且随着模板剂添加量的增加,  $x\%\text{SP-MgF}_2$  的中等强度酸性及强酸性的酸量均呈现先增大后减小, 在  $14\%\text{SP-MgF}_2$  中达到最大, 酸量分别为 4.38 和 4.29。

图 5 是不同 SP-15 添加量制备的  $x\%\text{SP-MgF}_2$  的 XPS 图谱, 表 3 给出了  $x\%\text{SP-MgF}_2$  的饱和 Mg 和 F 含量以及配位 Mg 和 F 含量。如图 5(a)所示, Mg 1s 的核心能级可以解卷积成两个峰值, 结合能为  $1305\text{ eV}$  的大峰归属于饱和配位氟化镁<sup>[22-23]</sup>, 结合能较低( $1303.5\text{ eV}$ )的峰对应于氟化镁化合物中的不饱和配位 Mg<sup>[24]</sup>。随着模板剂添加量的增加, 不饱和配位 Mg 相对于饱和配位 Mg 的比例先增大后减少,  $14\%\text{SP-MgF}_2$  的不饱和配位 Mg 最多。同样从图 5(b)中可知, 结合能为  $685\text{ eV}$  的 F1s 的峰归属于饱和配位氟化镁,  $684.3\text{ eV}$  的结合能峰归属于与不饱和 Mg 结合的 F。随着模板剂添加量的增加, 不饱和配位 F 相对于饱和配位 F 的比例也是先增加后减少,  $14\%\text{SP-MgF}_2$  的不饱和配位 F 最多, 这与 Mg XPS 结果一致, 说明  $14\%\text{SP-MgF}_2$  的不饱和配体数量最多, 从而使其具有最多酸性位, 这也与  $\text{NH}_3$ -TPD、XRD、TEM 的分析数据相吻合。

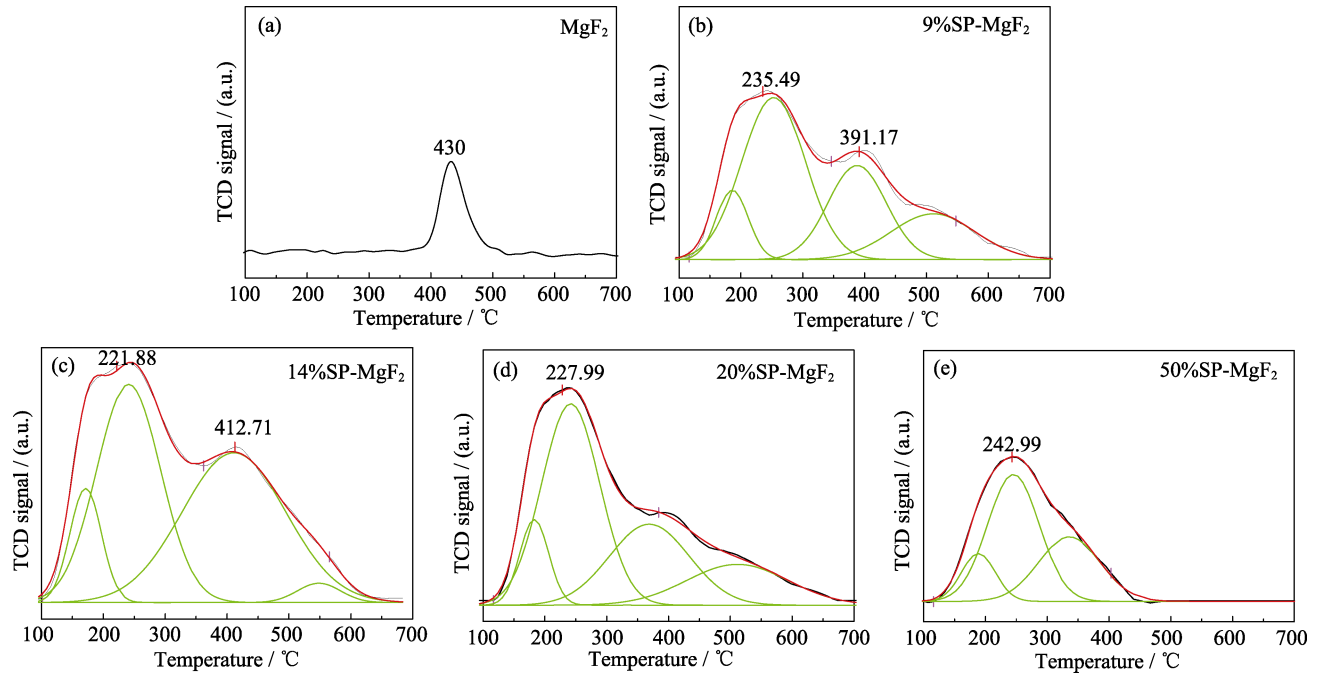


图 4  $x\%\text{SP-MgF}_2$  的  $\text{NH}_3$ -TPD 图谱  
Fig. 4  $\text{NH}_3$ -TPD curves of  $x\%\text{SP-MgF}_2$

表 2 $x\%\text{SP-MgF}_2$ 的酸强度和酸量			
Table 2 Acid intensity and acid amount of $x\%\text{SP-MgF}_2$			
Samples	Total acid	Medium acid	Strong acid
$\text{MgF}_2$	1.00	0	1.00
$9\%\text{SP-MgF}_2$	5.53	3.23	2.30
$14\%\text{SP-MgF}_2$	8.67	4.38	4.29
$20\%\text{SP-MgF}_2$	5.58	3.32	2.26
$50\%\text{SP-MgF}_2$	3.41	2.30	1.11

图 6 为  $x\%\text{SP-MgF}_2$  在 HFC-152a 脱 HF 反应中的活性, 具体反应方程式如下:  $\text{CH}_3\text{CHF}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHF} + \text{HF}$ 。在  $300^\circ\text{C}$  下, 无论添加多少模板剂, 氟乙烯选择性基本没有变化, 均为 99.5%。由图 6 可知, HFC-152a 的转化率随着 SP-15 添加量的增加先增大后减小, 不添加模板剂制备的氟化镁催化剂活性为 35%~40%之间,  $14\%\text{SP-MgF}_2$  催化剂的活性达到最大值, 其转化率约为 56%。图 7 是模板剂添加量与



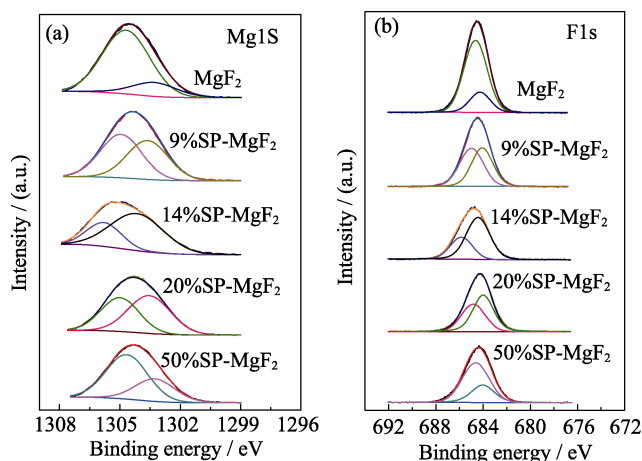


图 5  $x\%SP-MgF_2$  的  $Mg1s$  和  $F1s$  的 XPS 图谱  
Fig. 5  $Mg1s$  and  $F1s$  XPS spectra of  $x\%SP-MgF_2$

表 3  $x\%SP-MgF_2$  的饱和  $Mg$  和  $F$  含量  
以及配位  $Mg$  和  $F$  含量

Table 3 Content of saturated-coordination  $Mg$  (SCMg),  $F$  (SCF) and under-coordinated  $Mg$  (UCMg) and  $F$  (UCF) of  $x\%SP-MgF_2$

Samples	SCMg/%	UCMg/%	SCF/%	UCF/%
$MgF_2$	81.5	18.5	79.3	20.7
9%SP- $MgF_2$	53.1	46.9	51.1	48.9
14%SP- $MgF_2$	30.6	69.4	31.9	68.1
20%SP- $MgF_2$	55.5	44.5	56.5	43.5
50%SP- $MgF_2$	66.6	33.4	69.6	30.4

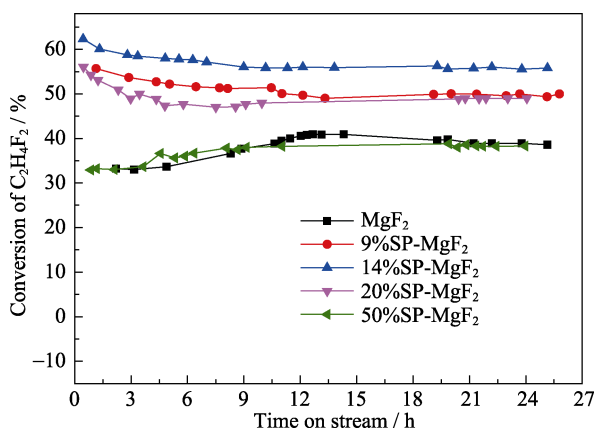


图 6  $x\%SP-MgF_2$  在  $300^\circ C$  下 HFC-152a 脱 HF 反应中的活性  
Fig. 6 Activity of  $x\%SP-MgF_2$  in the dehydrofluorination of HFC-152a at  $300^\circ C$

催化剂活性和酸量之间关系,发现模板剂添加量小于 14%时,随着模板剂量的增加,酸量呈线性增加,催化活性也线性增加,说明在模板剂添加量较少时,氟化镁有较多的配位缺陷,使催化剂酸量增大,活性升高。

图 8 是反应前后 14%SP- $MgF_2$  催化剂的 TG 曲

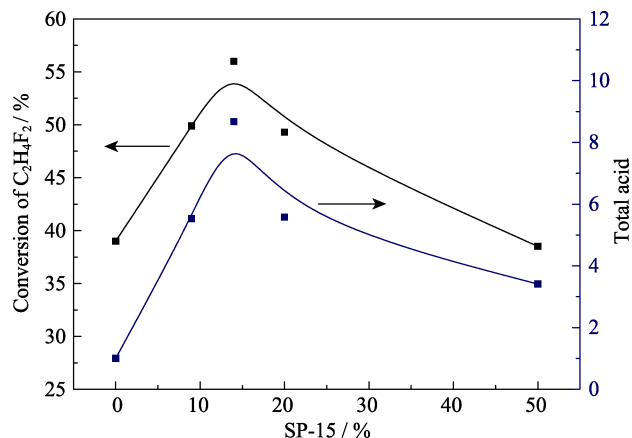


图 7 SP-15 添加量与催化剂的活性及酸量关系  
Fig. 7 The correlation between catalytic performance, acid amount of  $MgF_2$  and  $x\%$  SP-15

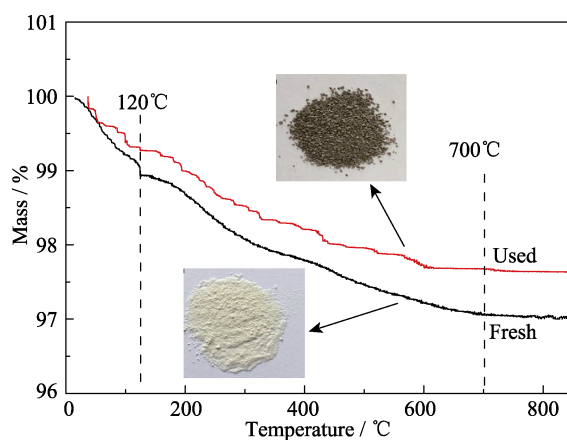
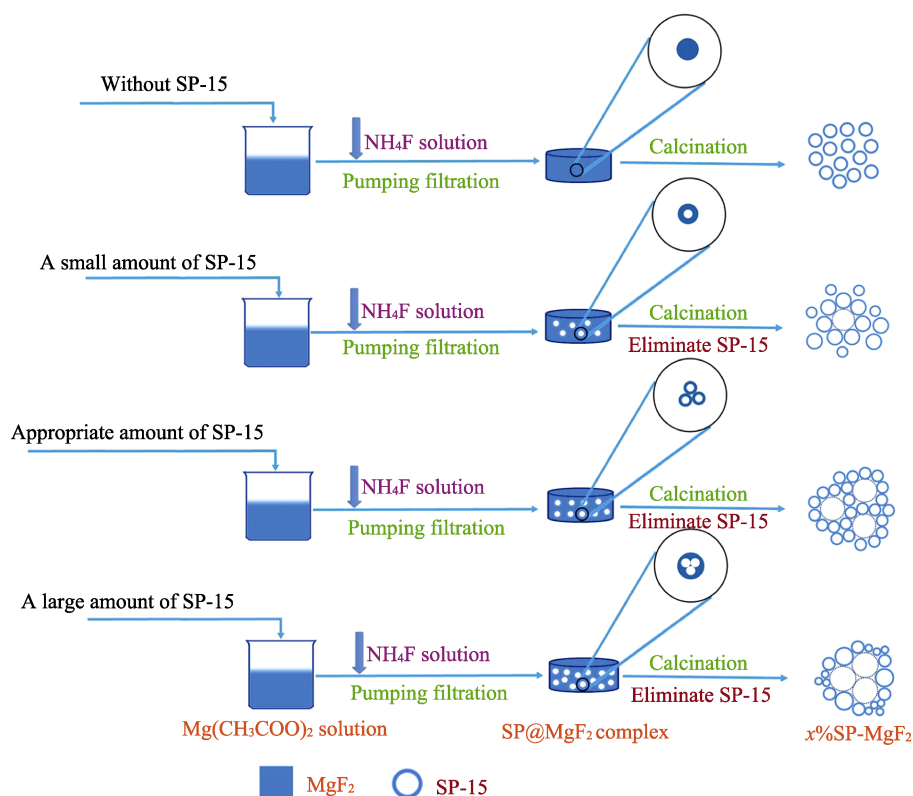


图 8 14%SP- $MgF_2$  反应前后热重曲线和宏观照片  
Fig. 8 TG curves and macro appearance of the fresh and used 14%SP- $MgF_2$

线和宏观照片,从图中结果可知,新鲜的催化剂在  $120^\circ C$  时出现水的失重峰,这是由于催化剂吸附水脱附造成的;在  $120\sim 700^\circ C$  之间,有较为缓慢的失重,失重量为 1.64%。反应后催化剂在  $120\sim 700^\circ C$  之间失重量为 2.02%,说明反应后的催化剂的实际积碳量仅为 0.38%。通过反应前后催化剂照片也可以发现,反应前催化剂表面为白色,反应后催化剂表面为灰色,说明镁基催化剂仅有少量积碳,较好地解决了 Al 基催化剂反应过程中的严重积碳导致催化剂失活的问题。

图 9 是以 SP-15 为模板制备  $x\%SP-MgF_2$  示意图。添加 SP-15 模板后,由于氧化硅表面具有丰富的羟基,氟化镁溶胶或小粒子生成沉淀时,优先沉积或吸附在氧化硅表面,当模板剂添加量小于最佳添加量时,由于 SP-15 分散度较大,SP-15 小球之间的空隙较宽,使 SP-15 表面沉积的氟化镁沉淀层较厚,没有起到完全的模板阻隔作用。在焙烧过程中,

图 9 以 SP-15 为模板制备  $x\%SP-MgF_2$  示意图Fig. 9 Illustration of the synthetic process of  $x\%SP-MgF_2$  using SP-15 as template

氟化镁易生成较大的颗粒。而且由于氟化镁表面的不饱和配位主要是由于焙烧过程中与模板剂相互作用形成的, 模板剂过少就会造成焙烧过程中与模板剂相互作用的氟化镁较少, 因此仅有少量的氟化镁表面形成了不饱和配位, 导致催化剂酸量较小, 酸强度较小, 活性较差。而当模板剂添加量大于最佳添加量时, SP-15 分散度较小且易聚集, SP-15 小球之间容易产生交联或聚集, 氟化镁溶胶或小粒子不能充分与模板剂接触, 仅包裹在交联或聚集的模板剂周围, 模板剂没有充分起到支撑作用, 造成部分孔结构坍塌, 从而使比表面积减少。同样模板剂的聚集也造成包裹在外层的氟化镁溶胶层变厚, 且厚度不均匀, 最终导致焙烧后的氟化镁晶粒大小不一。当模板剂添加量适中时, 制备过程中氟化镁沉淀比较均匀地涂敷在 SP-15 纳米球表面, 焙烧过程中氟化镁溶胶或沉淀被氧化硅小球分割成比较均匀的量, 故制备出的氟化镁粒径较为均匀, 而且粒径较小, 在气体自造孔作用下成单独的甜甜圈状空心粒子。同时, 模板剂与氟化镁溶胶或沉淀充分接触, 使焙烧过程中两者能有充分的相互作用, 使焙烧后的氟化镁具有较多的不饱和配位缺陷, 因而催化剂酸量增大, 活性增高。

在 HFC-152a 脱 HF 反应中, 酸性较强的催化剂如 Al 基催化剂容易积碳失活, 而普通商品化氟化镁

因比表面积小, 几乎没有活性。通过将模板法制备的  $x\%SP-MgF_2$  用于 HFC-152a 脱 HF 反应, 可以发现催化剂的酸强度与酸量是反应活性的主要影响因素, 而催化剂酸强度与酸量同氟化镁的比表面积、晶粒度、不饱和配位量等密切相关。商品化的氟化镁晶体中每个镁离子被 6 个氟离子包围, 由于饱和配位, 材料基本没有酸性, 要提高材料的酸性, 最佳方法就是提高材料的比表面积, 增加材料的表面缺陷。一般认为比表面积越大, 氟化镁表面 Mg 离子不饱和配位, 即 4-配位和 5-配位出现得越多, 其 L 酸位越多<sup>[1,10]</sup>。尽管沉淀法也能制备出较高比表面积的氟化镁<sup>[25]</sup>, 但由于氟化镁反应温度低, 在 200~250℃ 左右晶粒就开始明显长大, 使催化剂失活<sup>[24]</sup>。而模板法制备的催化剂不仅进一步扩大了催化剂的比表面积、晶粒度、酸性、Mg 的不饱和配位数, 且在制备过程中经历过高温焙烧, 催化剂的晶粒长大并不明显, 催化活性也较为稳定, 反应过程中活性较沉淀法更加稳定。

### 3 结论

实验通过模板法制备出高比表面积( $>300 \text{ m}^2/\text{g}$ )、较强酸性的氟化镁催化剂, 在 HFC-152a 脱 HF 反应中表现出优异的活性。SP-15 模板剂的添加量对氟

化镁的结构和酸性有较大的影响,随着添加量的增加,氟化镁的比表面积、晶粒度、酸性、Mg 的不饱和配位数和催化活性都呈现先增加后减小的趋势。SP-15 的最佳添加量为 14mol%, 此时氟化镁比表面积可达 304 m<sup>2</sup>/g, 同时具有优异的抗积碳性能。

## 参考文献:

- [1] KEMNITZ E, WUTTKE S, COMAN S M. Tailor-made MgF<sub>2</sub>-based catalysts by Sol-Gel synthesis. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **2011(31)**: 4773–4794.
- [2] SKAPIN T, TAVČAR G, BENČAN A, *et al.* Recent developments in the preparation of high surface area metal fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, **130(12)**: 1086–1092.
- [3] GROHMANN I, HESS A, KEMNITZ E, *et al.* XANES investigations and catalytic properties of coprecipitated AlF<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub> phases. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, **8(6)**: 1453–1457.
- [4] TRENQUE I, MORNET S, DUGUET E, *et al.* Encapsulation of ZnO particles by metal fluorides: towards an application as transparent insulating coatings for windows. *Optical Materials*, 2013, **35(3)**: 661–667.
- [5] PIETROWSKI M, ZIELIŃSKI M, WOJCIECHOWSKA M. Nanocolloidal Ru/MgF<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation of chloronitrobenzene and toluene. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2014, **16(2)**: 63–68.
- [6] LIN JIN-TAI, PANG SHU-TING, WANG QIAN-MING. Ultrasonic-assisted microwave synthesis of luminescent V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> and its catalytic properties. *Materials Letters*, 2013, **98(5)**: 12–14.
- [7] NANDIYANTO A B D, OGI T, OKUYAMA K. Doughnut magnesium fluoride nanoparticles prepared by an electron-beam irradiation method. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, **14(10)**: 1182–1191.
- [8] NANDIYANTO A B D, ISKANDAR F, OGI T, *et al.* Nanometer to submicrometer magnesium fluoride particles with controllable morphology. *Langmuir*, 2010, **26(14)**: 12260–12266.
- [9] TRONCEA S B, WUTTKE S, KEMNITZ E, *et al.* Hydroxylated magnesium fluorides as environmentally friendly catalysts for glycerol acetylation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107(3/4)**: 260–267.
- [10] WUTTKE S, VIMONT A, LAVALLEY J, *et al.* Infrared investigation of the acid and basic properties of a Sol-Gel prepared MgF<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114(11)**: 5113–5120.
- [11] SABERI A, NEGAHDARI Z, BOUAZZA S, *et al.* Synthesis and characterization of crystalline nanosized MgF<sub>2</sub> powder via microemulsion route. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2010, **131(12)**: 1353–1355.
- [12] NOACK J, SCHEURELL K, KEMNITZ E, *et al.* MgF<sub>2</sub> antireflective coatings by Sol-Gel processing: film preparation and thermal densification. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(35)**: 18535–18541.
- [13] AGIRREZABAL-TELLERIA I, HEMMANN F, JÄGER C, *et al.* Functionalized partially hydroxylated MgF<sub>2</sub> as catalysts for the dehydration of d-xylose to furfural. *Journal of Catalysis*, 2013, **305(9)**: 81–91.
- [14] NOACK J, FRITZ C, FLÜGEL C, *et al.* Metal fluoride-based transparent nanocomposites with low refractive indices. *Dalton Trans*, 2013, **42(16)**: 5706–5710.
- [15] AGIRREZABAL-TELLERIA I, GUO Y, HEMMANN F, *et al.* Dehydration of xylose and glucose to furan derivatives using bi-functional partially hydroxylated MgF<sub>2</sub> catalysts and N<sub>2</sub>-stripping. *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4(5)**: 1357–1368.
- [16] TEINZ K, WUTTKE S, BÖRNO F, *et al.* Highly selective metal fluoride catalysts for the dehydrohalogenation of 3-chloro-1,1,1,3-tetrafluorobutane. *Journal of Catalysis*, 2011, **282(1)**: 175–182.
- [17] ZHENG XIAO-LI, LV YIN-YUN, KUANG QIN, *et al.* Close-packed colloidal SiO<sub>2</sub> as a nanoreactor: generalized synthesis of metal oxide mesoporous single crystals and mesocrystals. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(19)**: 5700–5709.
- [18] NANDIYANTO A B D, OGI T, OKUYAMA K. Control of the shell structural properties and cavity diameter of hollow magnesium fluoride particles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(6)**: 4418–4427.
- [19] KUSIOR A, WARCHAL A, KOMORNICKI S, *et al.* Hard-template synthesis of titanium dioxide hollow spheres. *Micro & Nano Letters*, 2014, **9(10)**: 721–725.
- [20] ROGGENBUCK J, TIEMANN M. Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127(4)**: 1096–1097.
- [21] CHEN MIAO, JIN JIA-MIN, LIN SHENG-DA, *et al.* SiO<sub>2</sub>-template synthesis of mesoporous MgF<sub>2</sub> highly effective for Cl/F exchange reaction. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, **150(6)**: 46–52.
- [22] VERDIER S, VAN DER LAAK N, DELALANDE S, *et al.* The surface reactivity of a magnesium–aluminium alloy in acidic fluoride solutions studied by electrochemical techniques and XPS. *Applied Surface Science*, 2004, **235(4)**: 513–524.
- [23] BÖSE O, KEMNITZ E, LIPPITZ A, *et al.* XPS analysis of β-AlF<sub>3</sub> phases with Al successively substituted by Mg to be used for heterogeneously catalyzed Cl/F exchange reactions. *Applied Surface Science*, 1997, **120(3)**: 181–190.
- [24] HAN WEN-FENG, ZHANG CHU-NPENG, WANG HAI-LI, *et al.* Sub-nano MgF<sub>2</sub> embedded in carbon nanofibers and electrospun MgF<sub>2</sub> nanofibers by one-step electrospinning as highly efficient catalysts for 1,1,1-trifluoroethane dehydrofluorination. *Catalysis Science & Technology*, 2017, **7(24)**: 6000–6012.
- [25] NIU HUAI-CHENG, LI LI-CHUN, LI YING, *et al.* Effect of Cr-doping on the acidity and pore structure of mesoporous magnesium fluoride. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, **34(2)**: 373–378.