

$S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸微波辐射 催化合成乙酸正戊酯

陶利燕, 候鑫, 王刚, 徐骏, 董成, 聂沃, 曹汉迪, 张立庆

(浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要: 采用沉淀-浸渍法制得 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸, 在微波辐射下催化合成乙酸正戊酯。通过单因素实验和正交实验优化了合成的反应条件; 采用 Hammett 指示剂法、BET 法、红外光谱、电子透镜技术和 X-射线衍射对其进行了表征。实验结果表明, 采用最佳制备条件下得到的催化剂在微波辐射下催化合成乙酸正戊酯的最优合成条件为: 醇酸摩尔比 1.9 : 1, 反应温度 135 °C, 反应时间 25 min, 催化剂用量 1.2 g, 功率 500 W, 收率为 97.8%。该工艺具有绿色、安全、操作简单和收率高等优点。

关键词: 固体超强酸; 乙酸正戊酯; 催化酯化; 微波合成; 正交设计; 表征

中图分类号: O643.32; TQ225.241

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2013)05-0329-06

Research on $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ solid superacid in synthesis of n-amyl acetate under microwave radiation

TAO Liyan, HOU Xin, WANG Gang, XU Jun, DONG Cheng, NIE Wo, CAO Handi, ZHANG Liqing

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The synthesis of n-amyl acetate catalyzed by solid superacid catalyst $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$, which was prepared by method of precipitation and impregnation. The single factor experiment and orthogonal experiment was used to optimize the reaction conditions of synthesis. The catalyst were characterized by using Hammett, BET, IR, TEM and XRD. The optimal condition for synthesis of n-amyl acetate by using the best catalyst under microwave radiation are n-pentanol/acetic acid 1.9 : 1, reaction temperature 135 °C, reaction time 25 min, amount of catalyst 1.2 g, radiation power 550 W, yield 97.8%. This approach is green, safe, high yield and easy to operate for production of n-amyl acetate.

收稿日期: 2013-06-22

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y404082); 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)(2011R415025)

作者简介: 陶利燕(1991—), 女, 浙江省绍兴人, 2009 级制药工程专业本科生。

通信作者: 张立庆, 教授, 主要从事物理化学的教学与研究。

Key words: solid superacid; n-amyl acetate; catalytic esterification; microwave synthesis; orthogonal design; characterization

1979 年 Hino 等报道了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸,30 多年来各国学者对其进行了广泛的研究,开发了一系列 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸,其具有催化活性高、选择性好、不腐蚀设备、易与产物分离、可反复使用等特点^[1-4]。近几年文献报道用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浸渍无定形 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 可制备出超强酸性和催化活性比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 更强的新型固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ ^[5-6]。乙酸正戊酯是重要的合成香料和有机溶剂,广泛应用于食品、医药、涂料、印染等领域,在国内外有广阔的市场。传统合成方法主要是以乙酸和正戊醇为原料,以浓硫酸为催化剂,进行常规加热合成,此法副反应多,产品质量差,而且严重腐蚀生产设备。本研究主要探讨了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂在微波辐射下催化合成乙酸正戊酯,并对催化剂进行了一系列的表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在搅拌下将浓氨水缓慢滴入到配制好的 ZrOCl_2 溶液中,得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,用去离子水洗涤至无 Cl^- 。将沉淀物于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干约 6 h,并研磨至 100 目以下,用 0.75 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浸渍 10.5 h,过滤后于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥约 6 h,再在马弗炉中于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温焙烧 3 h,得到固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂。

1.2 微波辐射下合成乙酸正戊酯

催化剂催化乙酸和正戊醇合成反应在微波反应器中进行,设定好反应温度、反应时间、微波功率、搅拌速度等参数后启动反应装置,反应过程中及时将生成的水分离。将得到到达设定反应时间后过滤出固体超强酸催化剂,滤出液用去离子水、饱和碳酸钠溶液洗涤至中性,加入无水硫酸镁干燥,过滤后进行蒸馏收集 $138\sim 146\text{ }^\circ\text{C}$ 的馏分,得到无色透明液体产物。

1.3 催化剂的表征

采用 Hammett 指示剂测定催化剂的酸强度(H_0)^[7-8],用美国尼高力公司 AVATAR370 型红外光谱仪对催化剂的官能团进行表征(KBr 压片),用北京精微高博科学技术有限公司 JW-004 型全自动氮吸附比表面仪测定催化剂比表面,用日本日立公司 H-7650 型透射电镜观察反应前后催化剂的形态、形貌变化,采用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线,电压 40 kV ,电流 40 mA)表征催化剂的晶相。

1.4 产物的表征

采用阿贝折光仪(上海精密科学仪器有限公司 2WAJ 单筒)和傅里叶红外光谱(美国尼高力公司 AVATAR370)对产物进行表征。

2 结果与讨论

2.1 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂制备条件的优化

固定 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 用量为 10 g ,设计单因素实验,探讨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浓度、焙烧温度、焙烧时间对催化活性的影响,实验结果见表 1~3。

由实验结果可得催化剂的最佳制备条件为: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浸渍溶液浓度 0.75 mol/L ,焙烧温度 $650\text{ }^\circ\text{C}$,焙烧时间 3 h。

表 1 浸渍溶液浓度对催化活性的影响

Table 1 Effects of impregnating solution concentration on catalytic activity

催化剂 编号	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	收率/%
A1	0.5	73.8
A2	0.6	75.2
A3	0.75	85.1
A4	1.0	83.8
A5	1.25	73.6

表2 焙烧温度对催化活性的影响

Table 2 Effects of calcination temperature on catalytic activity

催化剂编号	焙烧温度/°C	收率/%
B1	450	55.9
B2	550	72.0
B3	600	85.1
B4	650	90.1
B5	700	65.3
B6	750	51.5

表3 焙烧时间对催化活性的影响

Table 3 Effects of calcination time on catalytic activity

催化剂编号	焙烧时间/h	收率/%
C1	1	83.3
C2	2	83.8
C3	3	91.0
C4	4	87.5
C5	5	42.6

2.2 微波加热催化合成乙酸正戊酯条件的优化

以最佳制备条件下得到的固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 为催化剂,在微波辐射下催化合成乙酸正戊酯。固定冰醋酸用量为 11.5 mL,微波功率 500 W,通过单因素实验探究醇酸摩尔比、反应温度、反应时间和催化剂用量对收率的影响,得到醇酸摩尔比为 1.3 : 1~1.9 : 1、反应温度在 125~140 °C、反应时间在 25~40 min、催化剂用量在 1.0~1.3 g 范围内为宜,进而设计 $L_{16}(4^4)$ 正交试验对合成实验进行了优化,实验结果见表 4。

表4 微波加热合成乙酸正戊酯的 $L_{16}(4^4)$ 正交实验结果

Table 4 Results of orthogonal experiment for synthesis of n-amyl acetate under microwave radiation

实验号	醇酸摩尔比 A	反应温度 B	反应时间 C	催化剂用量 D	收率/%
1	1.3 : 1	125	25	1.0	73.4
2	1.3 : 1	130	30	1.1	81.5
3	1.3 : 1	135	35	1.2	81.8
4	1.3 : 1	140	40	1.3	70.4
5	1.5 : 1	125	30	1.2	85.4
6	1.5 : 1	130	25	1.3	87.4
7	1.5 : 1	135	40	1.0	92.1
8	1.5 : 1	140	35	1.1	67.6
9	1.7 : 1	125	35	1.3	89.7
10	1.7 : 1	130	40	1.2	81.7
11	1.7 : 1	135	25	1.1	87.4
12	1.7 : 1	140	30	1.0	79.8
13	1.9 : 1	125	40	1.1	93.9
14	1.9 : 1	130	35	1.0	86.6
15	1.9 : 1	135	30	1.3	96.0
16	1.9 : 1	140	25	1.2	95.2
K1	307.1	342.4	343.4	331.9	
K2	332.5	337.2	342.7	330.4	
K3	338.6	357.3	325.7	344.1	
K4	371.7	313.0	338.1	343.5	
J1	76.8	85.6	85.8	83.0	
J2	83.1	84.3	85.7	82.6	
J3	84.6	89.3	81.4	86.0	
J4	92.9	78.2	84.5	85.9	
R	16.1	11.1	4.4	3.4	

由表 4 可见,各因素对合成乙酸正戊酯影响的大小顺序为: $A>B>C>D$,通过正交直观分析得到最优条件为 $A_4B_3C_1D_3$ 。即醇酸摩尔比 1.9:1,反应温度 135 °C,反应时间 25 min,催化剂用量 1.2 g(占原料乙酸质量的 9.9%)。在最优反应条件下进行 3 次重复实验,平均收率为 97.8%。

2.3 催化剂表征

2.3.1 催化剂的酸强度

用 Hammett 指示剂法测定催化剂的酸强度 H_0 ,结果表明制得的催化剂的 $H_0 \leq -13.16$,为固体超强酸。

2.3.2 催化剂比表面测试

$S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 催化剂在不同放置时间和反应前后的比表面测试结果见表 5。由表 5 可知,新制的催化剂比放置一段时间后的比表面大,但随放置时间的延长比表面相差不明显,比表面减小的原因可能是催化剂吸附空气中的少量水分而导致孔径缩小。对比反应前后催化剂的比表面可以发现,反应后催化剂比表面明显减小,其主要原因是反应加热时微波辐射导致催化剂表面部分烧结,反应后的催化剂开始聚集,这与下文(2.3.4)的电镜分析结果基本一致。

2.3.3 催化剂红外分析

$S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 催化剂的红外光谱图见图 1。

图 1 中在低波数 900~1 300 cm^{-1} 及高波数 1 300~1 400 cm^{-1} 两处存在特征吸收峰,表明样品为 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 型固体超强酸;1 635.16 cm^{-1} 处的吸收峰为吸附 H_2O 的 O—H 键弯曲振动吸收峰;1 401.86,1 147.07 cm^{-1} 均为 S=O 键

的伸缩振动吸收峰,1 147.07 cm^{-1} 处的吸收峰表明 S=O 具有部分双键性质,类似无机双配位螯合物;850~1 200 cm^{-1} 为 S—O 离子键的特征吸收;500~1 000 cm^{-1} 处的宽峰为 ZrO_2 中 Zr—O 键的伸缩振动吸收峰。3 572.70 cm^{-1} 处有一小尖锐的 O—H 键伸缩振动吸收峰,可能是 Zr—OH 中 O—H 键的伸缩振动峰^[6,9-10]。

表 5 催化剂比表面测试结果

Table 5 Results of catalyst specific surface test ($m^2 \cdot g^{-1}$)

反应前后	放置时间	比表面
反应前	2 个月后	33.13
反应前	半个月后	35.38
反应前	新制	45.94
反应后	新制	34.36

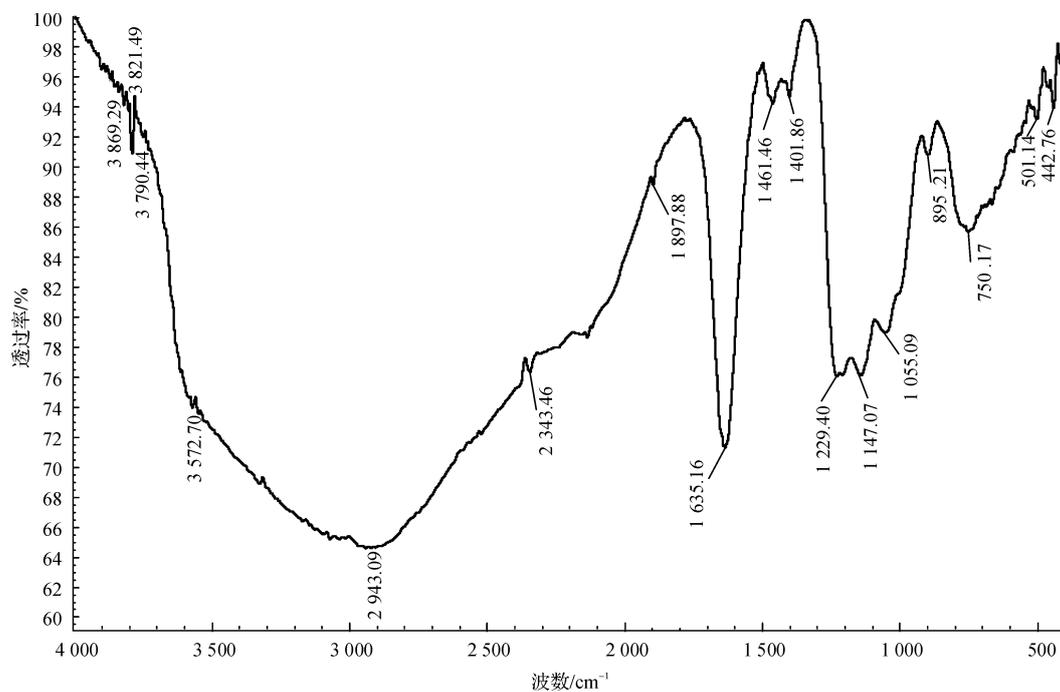


图 1 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸催化剂红外图谱

Fig. 1 Infrared spectrogram of $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ solid superacid catalyst

2.3.4 催化剂 TEM 表征

$S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 催化剂的 TEM 图谱见图 2。从反应前后催化剂的 TEM 结果可直观地看到催化剂的形态、形貌变化,反应前催化剂晶体颗粒清晰,有明显的边界, ZrO_2 呈有规则的紧密排列,有较大孔状的蜂窝结构,使反应物能与催化剂充分接触;反应后催化剂晶体透明度不高,颗粒重叠,排列较疏散,出现烧结,降低了催化剂的比表面,减少了反应活性点。

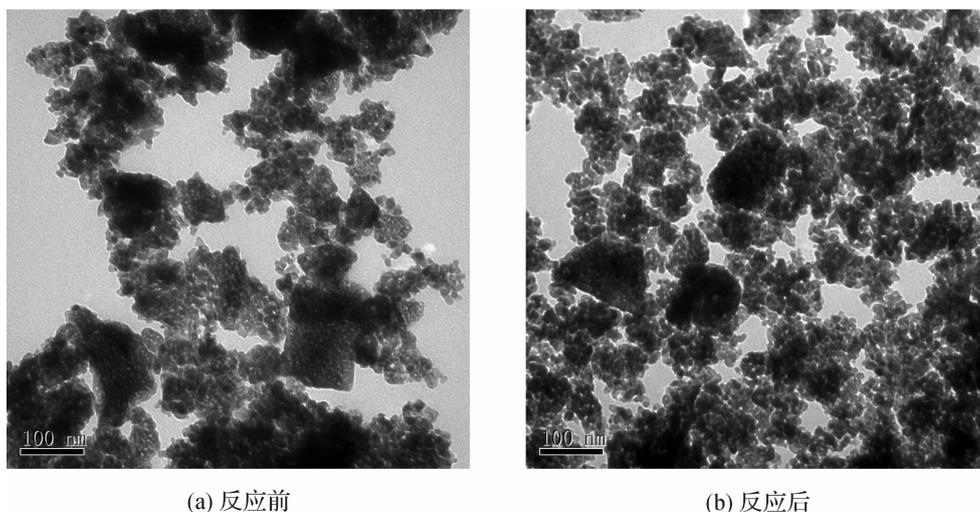


图 2 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸催化剂 TEM 图

Fig. 2 TEM figure of $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ solid superacid catalyst before and after reaction

2.3.5 催化剂 XRD 分析

$S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 催化剂的 XRD 图谱见图 3。XRD 表征结果显示,催化剂中 ZrO_2 的 T 型(四方晶型)的含量高于 M 型(单斜晶型),T 型是产生超强酸的活性相, ZrO_2 主要以 T 型存在并开始出现少量 M 型时, $S_2O_8^{2-}$ 能更好地与 ZrO_2 结合且产生更多的酸中心^[6,10-11]。反应后催化剂中的 ZrO_2 主要为 M 型,且活性下降。由此说明催化剂活性与 ZrO_2 的晶相密切相关^[6,9]。

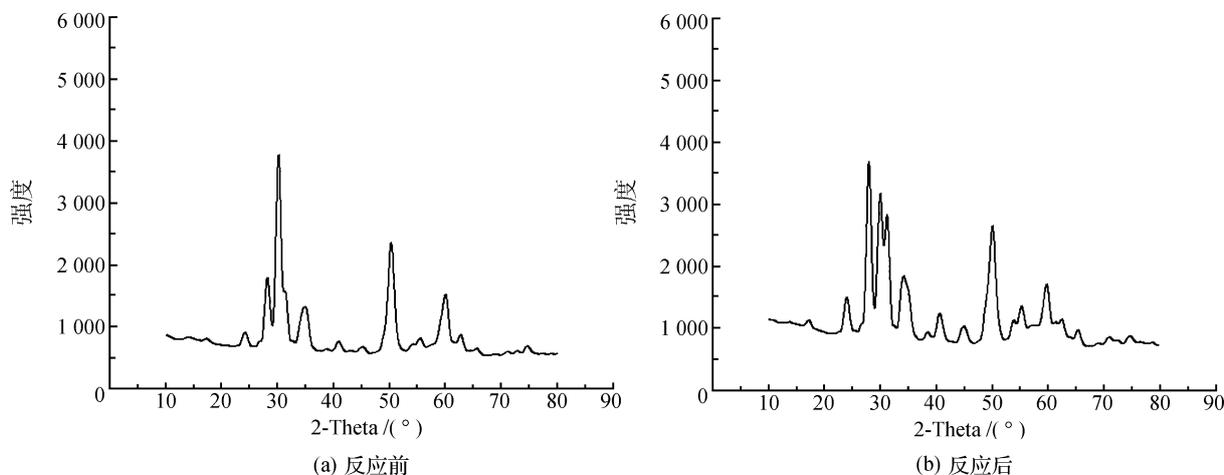


图 3 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸催化剂 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrogram of solid superacid catalyst before and after reaction

2.4 产物表征

产物的折光率 $n_D^{20} = 1.4020$, FTIR 表征结果(波数): $2959.38, 2935.18, 2873.37 \text{ cm}^{-1}$ (C—H 伸缩振动特征吸收峰), 1743.51 cm^{-1} (C=O), 1239.10 cm^{-1} (C—O), 1467.43 cm^{-1} 和 1365.84 cm^{-1} (C—H 弯曲振动特征吸收峰)处有吸收峰,均与文献值^[12]相符,证明产物是乙酸正戊酯。

3 结 语

1) 采用沉淀-浸渍法制备 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸催化剂的最佳制备条件为: $(NH_4)_2S_2O_8$ 浸渍液浓度 0.75 mol/L, 焙烧温度 650 °C, 焙烧时间 3 h。

2) 采用沉淀-浸渍法制备的 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸在微波辐射下催化合成乙酸正戊酯的最优合成条件为: 醇酸摩尔比 1.9 : 1, 反应温度 135 °C, 反应时间 25 min, 催化剂用量 1.2 g (占原料乙酸质量的 9.9%), 微波辐射功率 500 W, 收率为 97.8%。

3) $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸微波催化乙酸正戊酯合成的工艺具有反应条件温和、操作简单易控制、基本无污染、后处理简单安全、催化剂易分离、生产成本低等优点, 是一条既经济又绿色的合成途径。

参考文献:

- [1] Hino M, Arata K. Conversion of pentane to isopentane and isopentane to isobutane catalyzed by a solid superacid in the vapor phase[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1982, 19(1/2): 101-104.
- [2] Hino M, Arata K. Preparation of superacid of ruthenium-sulfated zirconia for reaction of butane to isobutane[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1999, 66(2): 331-336.
- [3] Arata K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes to pentanes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 146(1): 3-32.
- [4] 田部浩三, 御园生诚, 小野嘉夫, 等. 新固体酸和碱及其催化作用[M]. 郑禄彬, 王公慰, 张盈珍, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [5] 夏勇德, 华伟明, 高滋. $S_2O_8^{2-}$ 处理的固体超强酸上的正丁烷异构化反应[J]. *化学学报*, 1999, 57(12): 1235-1331.
- [6] 张黎, 王琳, 陈建民. $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(1): 116-119.
- [7] 储伟. 催化剂工程[M]. 成都: 四川大学出版社, 2006: 210.
- [8] 于世涛, 刘福胜. 固体酸与精细化工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-23.
- [9] 曹小华, 占昌朝, 任杰, 等. $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-WO_3$ 复合固体超强酸的制备和表征及其催化合成环己烯的性能[J]. *石油化工*, 2010, 39(1): 36-41.
- [10] 杜雅琴, 赵强, 贾淑梅, 等. 复合固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3/ZnO/ZrO_2$ 催化合成乙酸异戊酯[J]. *山西大同大学学报: 自然科学版*, 2012, 28(2): 36-39, 47.
- [11] 莫晓兰, 张昭, 王优, 等. SO_4^{2-}/ZrO_2 固体超强酸的制备及表征[J]. *钛工业进展*, 2011, 28(2): 14-18.
- [12] 章思规. 实用精细化学品手册: 有机卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 204.