

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 的制备、表征及其 催化合成丙酸正丁酯

董成,王刚,侯鑫,徐骏,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-浸渍法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂,并应用于催化合成丙酸正丁酯。利用单因素实验得出催化剂最优制备条件:Zr/Ti 原子比 1:1、 H_2SO_4 浸渍溶液浓度 1.0 mol/L、焙烧温度 600 °C。利用正交实验得出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化合成丙酸正丁酯的最优条件:反应时间 2.5 h,催化剂用量 1.0 g,醇酸摩尔比 1:1,收率为 77.36%。通过 Hammett 指示剂法、BET 法、IR、TEM 及 XRD 对催化剂进行表征,结果表明,该催化剂 $H_0 < -11.93$,比表面适中,呈无定形态存在。焙烧过程形成了 Zr-O-Ti 结构,且 SO_4^{2-} 以螯合双配位式结合,反应前后催化剂形态结构变化较大。

关键词: 丙酸正丁酯;正交实验;催化合成;表征

中图分类号: TQ225.241;O643.32

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2013)06-0419-06

Preparation and characterization of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ and its catalytic synthesis of n-butyl propionate

DONG Cheng, WANG Gang, HOU Xing, XU Jun, ZHANG Liqing

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

Abstract: The n-butyl propionate was synthesized by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ prepared by dip-impregnation method. Under the conditions that $n(\text{Zr}) : n(\text{Ti}) = 1 : 1$, H_2SO_4 solution was 1.0 mol/L, calcination temperature was 600 °C, the catalyst had high activity. And the optimum synthesized conditions were reaction time 2.5 h, the amount of catalyst 1.0 g, molar ratio of acid to alcohol 1:1, the yield of ester 77.36%. Then the catalyst was characterized by methods of Hammett indicator, BET, FT-IR, TEM and XRD. Results showed that the catalyst had suitable specific area and its $H_0 < -11.93$. Structure of Zr-O-Ti and chelating

收稿日期: 2013-07-25

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: 董成(1990—),男,浙江省德清人,2009级化学工程与工艺专业本科生。

通信作者: 张立庆,教授,主要从事物理化学的教学与研究。

SO_4^{2-} were formed during calcination and no crystal was found. The surface structure changed obviously after reaction.

Key words: n-butyl propionate; orthogonal experiment; catalytic synthesis; characterization

丙酸正丁酯^[1]为无色液体,有甜润的杏子和菠萝的水果香气,主要用于食用香精配方中,可调配桃、杏、菠萝、草莓、香蕉、苹果、樱桃、葡萄等果香型香气,还可用于酒类香精配方中。通常它是在浓硫酸作催化剂条件下由丙酸和醇进行酯化反应而得。但这种方法并不理想,因为浓硫酸易使有机物炭化、氧化,故副反应增多,酯产物色泽深,收率受影响;此外,硫酸会腐蚀设备,大量废酸排放会污染环境。为此,人们希望选用更佳的催化剂取代硫酸,而固体酸和固体超强酸^[2]具有绿色、环保、可回收等优点,因此越来越受到人们的关注。固体超强酸是比 100% 的 H_2SO_4 还强的固体酸,其 $H_0 < -11.93$ 。许多重要的工业催化反应都是酸催化反应^[3],而固体酸与液体酸相比,具有活性高、无腐蚀性、无污染及与催化反应产物易分离等优点,因此,被广泛地用于石油炼制和有机合成工业^[4]。

1 实验部分

1.1 沉淀-浸渍法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸催化剂

称取 7.98 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于 252 mL 去离子水中,在均匀搅拌下将 13.6 mL 的 TiCl_4 缓慢滴入,搅拌约 5 min。以氨水为沉淀剂,在均匀搅拌下缓慢滴入,直至反应液 pH 值为 9,继续搅拌约 10 min。沉淀液在低温下陈化约 24 h,减压抽滤、洗涤滤饼直至滤液中无 Cl^- 检出(用 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液检测滤液至无沉淀产生)。将滤饼于 110 °C 下干燥约 12 h,研磨,过 120 目实验筛,用 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液浸渍 4 h 后减压抽滤,滤饼干燥约 6 h,稍加研磨后在马弗炉中于 600 °C 焙烧 3 h,得到固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂^[5]。

1.2 催化剂的表征

用 Hammett 指示剂法测定催化剂样品的酸强度。用 JW-00 型氮气表面吸附仪检测催化剂的比表面。采用溴化钾压片法,用 AVATAR370 型傅立叶红外光谱仪检测,对所得的图谱进行分析,并与标准数据进行对照。采用日立公司生产的 H-7650 型透射电镜来观察催化剂样品的形貌及颗粒大小等。用荷兰 PANalytical(帕纳科)公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)分析。X 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$),电压 40 kV,电流 40 mA。

1.3 催化合成丙酸正丁酯

在带有分水器的 250 mL 三口圆底烧瓶中依次加入计算量的丙酸、正丁醇和一定量的催化剂,搅拌下加热至回流状态并保持反应温度在 120~130 °C,反应中及时将反应生成的水分出。反应后,停止加热,将分水器中的酯层并入反应液中,静置冷却至室温,减压抽滤除去催化剂,滤液倾入分液漏斗中,用适量去离子水洗涤,分去水层。酯层用饱和碳酸钠溶液洗涤至 pH 值为 7,再分去水层。将酯层再用适量去离子水洗涤,分去水层。酯层用无水硫酸镁干燥。将干燥后的丙酸正丁酯粗品加热蒸馏,收集 140~145 °C 的馏分,对该馏分进行分析后称取质量,计算收率。

1.4 产品分析

采用薄膜法将所得产品进行红外光谱测定,对所得的图谱进行分析,并与标准红外图谱作比较^[6]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件对催化活性的影响

2.1.1 Zr/Ti 原子比对催化活性的影响

在催化剂其他制备条件不变的情况下,仅改变 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 TiCl_4 用量之间的比例,利用探针反应考察 Zr/Ti 原子比对催化剂催化活性的影响,实验结果见表 1。

表1 Zr/Ti 原子比对催化剂活性的影响

Table 1 Effects of atomic ratio on catalytic activity

催化剂编号	V(TiCl ₄)/mL	m(ZrOCl ₂ · 8H ₂ O)/g	n(Zr)/n(Ti)	收率/%
S-A1	1.1	9.67	3 : 1	35.06
S-A2	1.1	6.44	2 : 1	35.22
S-A3	2.2	6.44	1 : 1	37.76
S-A4	4.4	6.44	1 : 2	37.42
S-A5	5.5	6.44	1 : 2.5	31.98
S-A6	8.8	6.44	1 : 4	30.03
S-A7	5.5	3.22	1 : 5	28.96

由表1可见,要获得活性良好的催化剂,需要适宜的 Zr/Ti 原子比,其过小或过大均不利于催化剂活性的提高;S-A3 催化剂的催化活性相对最高,这表明最适宜的 Zr/Ti 原子比为 1 : 1。

2.1.2 H₂SO₄ 溶液浓度对催化活性的影响

在催化剂其他制备条件不变的情况下,仅改变 H₂SO₄ 浸渍溶液的浓度,利用探针反应考察浸渍溶液浓度变化对催化剂催化活性的影响,实验结果见表2。

由表2可见,H₂SO₄ 溶液的浓度对催化剂活性影响较大,其过小或过大均会造成催化剂活性的下降,在 0.5~1.5 mol/L 范围内,所浸渍的催化剂具有相对较高的催化活性;其中 S-B3 催化剂的催化活性最高,这表明最佳 H₂SO₄ 浸渍溶液浓度为 1.0 mol/L。

2.1.3 焙烧温度对催化活性的影响

在催化剂其他制备条件不变的情况下,仅改变催化剂的焙烧温度,利用探针反应考察焙烧温度对催化剂催化活性的影响,实验结果见表3。

由表3可知,焙烧温度对催化剂活性影响比较大,其过高或过低都会使催化剂的活性下降,在 550~650 °C 下焙烧的催化剂具有相对较高的催化活性;其中 S-C3 催化剂的催化活性最高,这表明最佳焙烧温度为 600 °C。

综合上述实验分析的结果,可以确定固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化剂的最佳制备条件为: Zr/Ti 原子比 1 : 1; H₂SO₄ 浸渍溶液浓度 1.0 mol/L;焙烧温度 600 °C。

2.2 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 固体超强酸催化剂的表征

2.2.1 酸强度测试

Hammett 指示剂法^[7]测定结果显示,所制 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化剂 $H_0 \leq -11.93$,由此证明 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 为固体超强酸。

2.2.2 比表面测试

BET 法测定结果显示,按最佳制备条件所制 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化剂样品比表面积为 58.23 m²/g,这说明采用沉淀-浸渍法制备的固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 虽具有良好的催化活性,但其表面积并不是很大。

表2 浸渍溶液浓度对催化剂活性的影响

Table 2 Effects of impregnating solution concentration on catalytic activity

催化剂编号	H ₂ SO ₄ 溶液浓度/(mol · L ⁻¹)	收率/%
S-B1	0.25	45.06
S-B2	0.5	62.30
S-B3	1.0	64.08
S-B4	1.5	51.94
S-B5	2.0	34.92
S-B6	2.5	28.84

表3 焙烧温度对催化剂活性的影响

Table 3 Effects of calcination temperature on catalytic activity

催化剂编号	焙烧温度/°C	收率/%
S-C1	500	56.77
S-C2	550	57.10
S-C3	600	66.20
S-C4	650	47.57
S-C5	700	44.82

2.2.3 红外图谱分析

由图 1 可知, $3\,329.15\text{ cm}^{-1}$ 为 H_2O 的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰; $1\,399.93\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{S}=\text{O}$ 键振动吸收峰, $\text{S}=\text{O}$ 键具有高度共价键特性, $1\,112.00\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Ti}$ 结构振动吸收峰, 706.82 cm^{-1} 为 $\text{Ti}-\text{O}$ 弯曲振动吸收峰。 $1\,628.71\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为 $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 反对称伸缩振动吸收峰, 表明催化剂表面 SO_4^{2-} 以螯合双配位方式与金属原子结合^[8], 由于 SO_4^{2-} 对电子的强烈吸引作用, 使 Zr 和 Ti 具有相对多的正电荷而形成 Lewis 酸位, 强 Lewis 酸在吸附水分子后, 与水分子中的电子发生较强的相互作用, 产生强 Bronsted 酸位, 增强了酸性, 从而产生超强酸^[9-11]。

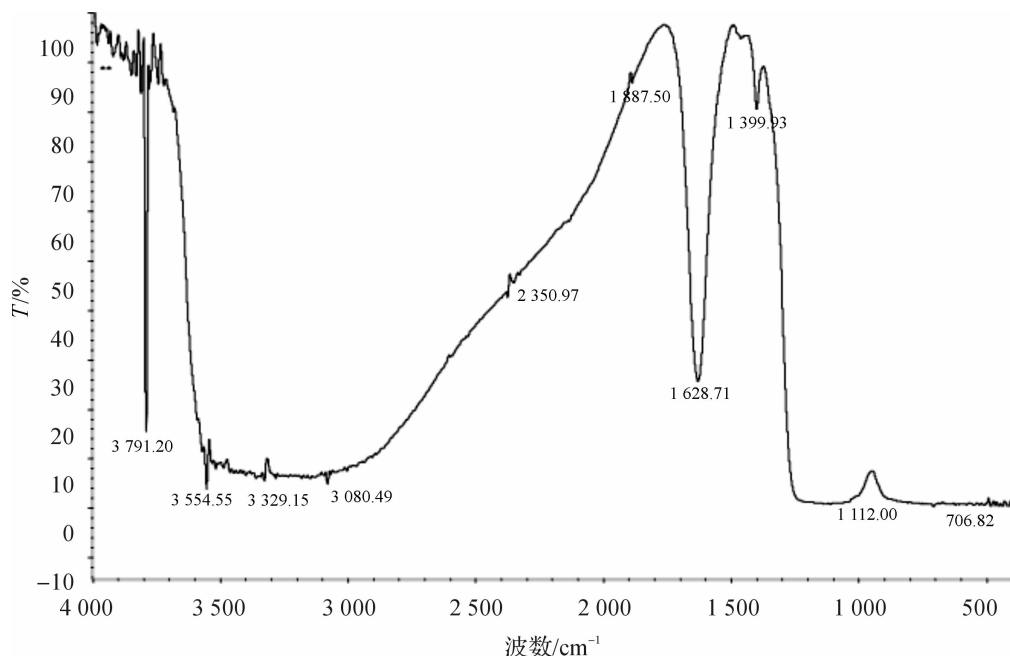


图 1 催化剂红外图谱

Fig. 1 Infrared spectrogram of catalyst

2.2.4 TEM 图谱分析

为了考察反应对催化剂形态形貌的影响, 分别取反应前和反应后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 催化剂样品做 TEM 分析。结果见图 2。

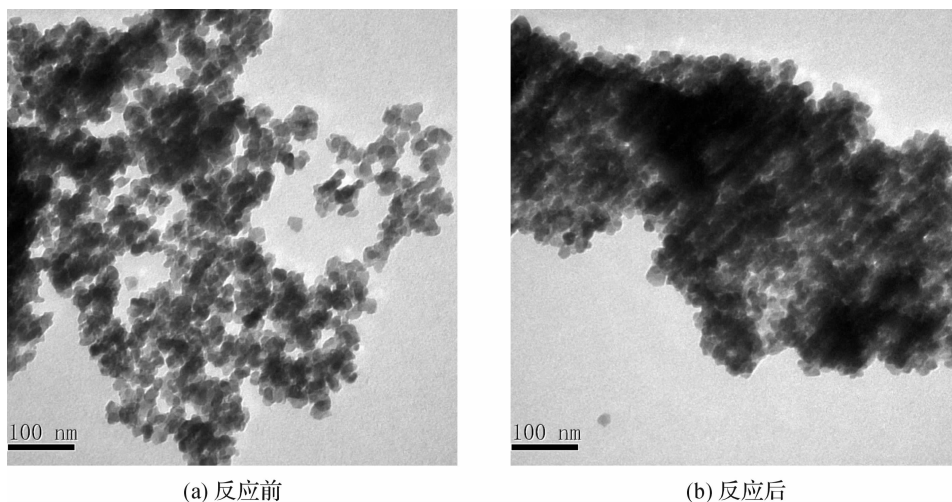


图 2 催化剂 TEM 图

Fig. 2 TEM spectrogram of catalyst before and after reaction

比较催化剂反应前后 TEM 图谱可知,反应前后催化剂的形态形貌发生了很大变化^[11]。反应前的 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 样品分布松散,呈现比较均匀的网状结构,具有明显的孔穴;反应后的 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 样品分布集中,出现团聚,这可能是因为反应后催化剂出现烧结、积炭等缘故。

2.2.5 XRD 图谱分析

从 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 的 XRD 谱图(图 3)可以看出,复合载体氧化物以无定形存在,几乎观察不到 ZrO₂ 和 TiO₂ 的晶相衍射峰。根据文献[12]的报道,这可能是由于 TiO₂ 与 ZrO₂ 发生了强相互作用,使其晶化过程受到了抑制,在 600 ℃焙烧后,ZrO₂ 与 TiO₂ 形成的复合氧化物以无定形态存在。

2.3 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化合成丙酸正丁酯正交实验

为综合考量反应时间、催化剂用量和醇酸摩尔比 3 个因素对丙酸正丁酯合成的影响,采用 L₉(3³)正交表,实验因素水平见表 4,正交实验结果与分析见表 5。

表 4 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ 催化合成
丙酸正丁酯实验因素水平表

Table 4 Levels and factors of catalytic synthesis of
n-butyl propionate by SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂

因素	A	B	C
水平	反应时间/h	催化剂用量/g	醇酸摩尔比
1	1.5	0.6	1.0 : 1
2	2.0	0.8	1.2 : 1
3	2.5	1.0	1.4 : 1

注:丙酸用量为 0.20 mol。

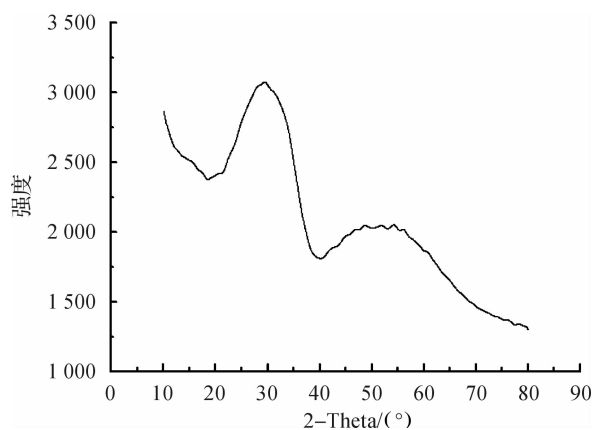


图 3 催化剂 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrogram of catalyst

表 5 正交实验结果与分析(L₉(3³))

Table 5 Results and analysis of orthogonal experiment (L₉(3³))

因素实验组	A	B	C	实验结果收率/%
1	1	1	1	67.94
2	1	2	2	67.68
3	1	3	3	71.77
4	2	1	2	66.89
5	2	2	3	61.76
6	2	3	1	69.21
7	3	1	3	65.64
8	3	2	1	77.05
9	3	3	2	73.47
K ₁	207.39	200.47	214.20	
K ₂	197.86	206.49	208.04	
K ₃	216.16	214.45	199.17	
J ₁	69.13	66.82	71.40	
J ₂	65.95	68.83	69.35	
J ₃	72.05	71.48	66.39	
R	6.10	4.66	5.01	

经直观分析可以得到因素的主次顺序是 A>C>B,即反应时间>醇酸摩尔比>催化剂用量。丙酸正丁酯的合成最优条件为 A₃B₃C₁,即反应时间 2.5 h,催化剂用量 1.0 g,醇酸摩尔比 1 : 1。在此条件下进行催化合成,其平均收率为 77.36%。

3 结 语

1)沉淀-浸渍法制备 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂,用于催化合成丙酸正丁酯,进行正交实验,得出最优合成条件

为:反应时间 2 h, 催化剂用量 1.0 g, 醇酸摩尔比 1:1, 平均收率为 77.36%。

2) 通过 Hammett 指示剂法测定, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 使指示剂呈现酸性色, 说明为固体超强酸。经 BET 法测定, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 比表面为 $58.23 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3) 通过对催化剂样品的红外图谱分析得出, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸在焙烧过程中形成了 Zr—O—Ti 键; 催化剂表面的 SO_4^{2-} 以螯合双配位方式吸附在金属离子上。

4) 由 XRD 的表征结果可知, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸以无定形态存在。

参考文献:

- [1] 林世静, 孙阳昭, 佟拉嘎, 等. 微波辐射活性炭固载对甲苯磺酸催化合成丙酸丁酯[J]. 精细石油化工进展, 2006(7): 37-40.
- [2] 杨志旺, 洪伟, 王佳, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2/\text{SBA-15}$ 固体酸催化剂的制备及其在环酮缩合反应中的应用[J]. 催化学报, 2012, 33(5): 827-832.
- [3] Morales J, Mexico D F. Sulfated $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ superacid catalysts by sol-gel method[J]. Journal of Porous Materials, 1996, 14: 241-245.
- [4] 曾飞虎, 林玉香, 陈锦辉, 等. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体超强酸的合成及其催化合成硬脂酸正丁酯[J]. 石油化工, 2013, 42(2): 198-203.
- [5] 陈同云, 古绪鹏, 胡祥余. 低温陈化法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸及其催化性能的研究[J]. 无机化学学报, 2002, 19(4): 378-382.
- [6] 陈丹云, 何建英, 丁彦庭. 硫酸铈催化合成丙酸丁酯的研究[J]. 化工中间体, 2006(1): 26-27.
- [7] 施宇, 宋华. 固体超强酸催化剂改性的研究进展[J]. 当代化工, 2010, 4(2): 183-185.
- [8] 刘康强, 旷成秀, 张新华. 固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 的溶胶-凝胶法制备与表征[J]. 工业催化, 2007, 15(6): 48-51.
- [9] Lopez T, Navarrete J. Preparation of sol-gel sulfated $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and characterization of its surface acidity[J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 125: 217-232.
- [10] 崔波, 陈晓珍, 祁亚珍, 等. 钛超强酸催化剂的特征及对酯化反应的催化作用[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(6): 707-712.
- [11] 张亚平, 黎汉生, 甄彬, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 固体超强酸的制备、表征及其性能[J]. 化工进展, 2011, 30(增刊 1): 155-158.
- [12] 毛东森, 卢冠忠, 陈庆龄. 钛锆复合氧化物载体的制备、物化性质及在催化反应中的应用[J]. 催化学报, 2004, 25(6): 501-510.