

凹凸棒石负载磷钨酸催化合成乙酸正丁酯

李贵贤¹, 王晓宁¹, 司海娟¹, 汪孔照¹, 胡东成²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 用凹凸棒石为载体制备了负载型磷钨酸催化剂, 以乙酸和正丁醇为原料合成了乙酸正丁酯. 考察了催化剂的制备条件(负载量, 焙烧温度, 酸浸泡浓度)及反应时间、反应温度、醇酸比和催化剂用量对反应的影响. 最优的反应条件为: 反应温度 115 °C, 反应时间 150 min, 醇酸比 2.5: 1, 催化剂用量 3% (按反应体系总质量计算), 在此条件下, 酯化率可达 94.0%.

关键词: 凹凸棒石; 负载杂多酸; 乙酸正丁酯; 酯化反应

中图分类号: O64332

文献标识码: A

乙酸正丁酯^[1]是一种重要的化工原料, 是制药, 制革, 化工, 香料等行业广泛应用的原料. 目前工业上大多以硫酸作催化剂, 其缺点是硫酸具有氧化, 磺化, 脱水和异构化作用, 会导致一些副反应发生, 反应后产物处理复杂, 并有大量的废液污染环境, 腐蚀设备. 杂多酸(HPA)作为一种新型环保的绿色催化材料一直受到催化领域的广泛重视^[2~3], 而且其“准液相行为”和多功能(强酸性, 强氧化性, 光电催化)催化等优点, 对环境污染小, 使其具有非常重要的应用价值. 但是, 杂多酸比表面积小($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), 且存在催化剂回收困难等问题. 因此, 在实际应用中应将杂多酸负载在合适的载体上, 大大提高其比表面积, 进行非均相催化反应.

目前已研究过的载体主要有活性炭, SiO_2 , Al_2O_3 , 分子筛, TiO_2 , 膨润土和离子交换树脂等^[4~7]. 制备的方法有浸渍法, 溶胶—凝胶法和水分散法等. 凹凸棒土又名坡缕石^[8] (Palygorskite, 以下简称为 PAL), 是层链状分子结构的含水镁铝硅酸盐矿物. 因其具有独特的晶体结构和优异的催化性能, 近年来被广泛的用于各工业领域. 但目前对 PAL 材料用作催化剂载体的研究较少. 我们以 PAL 材料为载体, 用浸渍法制成了负载型杂多酸催化剂, 并考察其在乙酸正丁酯合成中的催化活性.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

傅立叶变换红外光谱分析仪 (FT-IR) (美国 Nicolet 公司 550 红外仪); DZ3320A 差热分析仪 (北京恒久科学仪器厂); ASAP-2010 比表面积和孔径分布仪 (美国 Micromeritics 公司).

所有试剂为分析纯.

1.2 催化剂的制备

十二磷钨酸 (PW_{12}) 参考文献^[9] 制备, 天然 PAL 材料在用作催化剂载体前, 先进行酸改性和热处理, 即在一定浓度的硫酸中搅拌 1 h, 然后过滤洗涤至中性, 在 80 °C 下烘干研细, 再用马弗炉在一定温度下焙烧 2h, 备用. 将自制的 PW_{12} 溶于一定量蒸馏水中, 再加入一定量的改性 PAL, 搅拌均匀, 然后 65 °C 烘干, 备用.

1.3 乙酸正丁酯的合成

反应在配有磁力搅拌, 分水器, 回流装置的 10 mL 的两颈烧瓶中进行, 加入正丁醇 5 mL (0.0536 mol), 1.25 mL 冰乙酸 (0.0214 mol), 0.1580 g 催化剂, 1 mL 环己烷, 分水器内也加入 1 mL 环己烷, 摇均后测其酸值. 然后, 加热回流, 分水, 在分水过程中保持分水器中有机层液面能返回反应器中, 使其反应充分. 反应一定时间后, 停止加热, 冷却

收稿日期: 2007-05-21; 修回日期: 2007-11-20.

基金项目: 甘肃省教育厅科研基金 (2005GJ0281)、兰州理工大学优秀青年教师资助计划 (Q200208) 资助.

作者简介: 李贵贤, 男, 生于 1966 年, 博士, 教授.

至室温,测其酸值,用来确定转化率.将有机层依次用蒸馏水,10 % Na_2CO_3 洗至无酸性,再水洗一次,用无水硫酸镁干燥后,倒入干燥的蒸馏烧瓶中,蒸馏收集 118 ~ 126 $^{\circ}\text{C}$ 馏分,产品用红外光谱分析.

按下式计算酯化率:酯化率 = (1-反应后体系的酸值/反应前体系的酸值) $\times$ 100 %

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 红外光谱分析(IR) PW_{12} 、PAL 和 $\text{PW}_{12}/\text{PAL}$ 的红外光谱如图 1 所示.由图 1 可知: PW_{12} 在

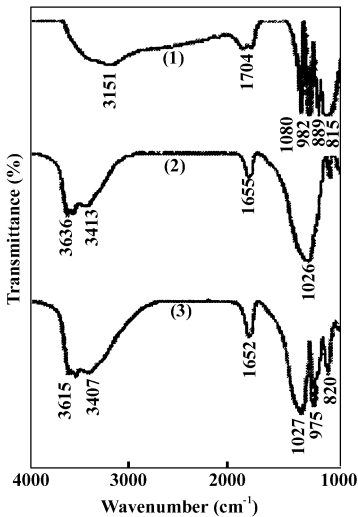


图 1 固体样品的红外光谱图
Fig. 1 Infrared spectra of the HPA samples
(1) PW_{12} ; (2) PAL; (3) $\text{PW}_{12}/\text{PAL}$

1 100 ~ 700 cm^{-1} 范围内有四条比较强且窄的吸收谱带,它们是 Keggin 结构杂多酸的特征吸收峰.在负载型催化剂中, PW_{12} 负载后,由于受载体影响,IR 谱图有所变化,但 PW_{12} 的特征峰仍出现于 IR 的指纹区 700 ~ 1 200 cm^{-1} 之间,说明其 Keggin 结构未遭破坏, PW_{12} 阴离子已被固载.

2.1.2 差热分析(DTA) PW_{12} 和 $\text{PW}_{12}/\text{PAL}$ 的 DTA 曲线如图 2 所示. DTA(1) 和 DTA(2) 中 80 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 区间有一吸热峰为杂多酸的脱水峰.在 620 $^{\circ}\text{C}$ 附近有一个很窄的放热峰,两条曲线的放热峰温度基本相同. $\text{PW}_{12}/\text{PAL}$ 催化剂的红外光谱和差热谱表明,在负载催化剂中, PW_{12} 仍具有 Keggin 结构.

2.1.3 N_2 吸脱附分析(BET 法) N_2 吸脱附(BET 法)用 ASAP-2010 比表面积和孔径分布仪进行检

测,样品在 250 $^{\circ}\text{C}$ 及 $1.66 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 下处理 12 h,然后在 77 K 平衡温度下 N_2 吸脱附.实验结果见表 1.

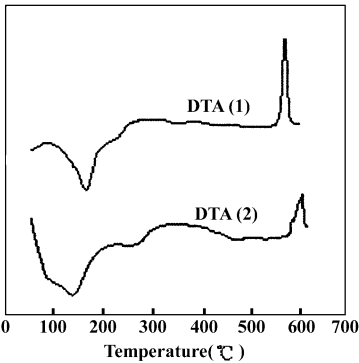


图 2 杂多酸样品的 DTA 曲线
Fig. 2 DAT curves of the HPA samples
(1) PW_{12} ; (2) $\text{PW}_{12}/\text{PAL}$

表 1 催化剂的比表面积和孔径分析

Table 1 Surface area and pore size analysis of $\text{PW}_{12}/\text{PAL}$			
Entry	PW_{12}	PAL	$\text{PW}_{12}/\text{PAL}$
BET Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	9.0	166.99	163.87
Pore Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	—	0.41	0.39
Pore Size (nm)	—	0.38	0.36

可见,经酸化和热处理后的 PAL 材料具有较大的比表面积(166.99 m^2/g),负载 PW_{12} 后比表面、孔径和孔体积虽有所降低,但相对于 PW_{12} (9.0 m^2/g),其比表面仍然很大.因此负载后催化剂的比表面积明显提高.

2.2 空白对比实验

空白实验对比结果如表 2 所示.结果表明处理

表 2 空白实验

Table 2 Blank experiment	
Catalysts	Yield (%)
PAL	25.37
Without catalysts	22.59
PW_{12}	63.18
$\text{PW}_{12}/\text{PAL}$	90.75

The quantity of PW_{12} before and after supported is the same. 后的载体与空白实验相比酯化率略有增加,说明载体本身的酸性对反应有催化效果,适合做载体.负载后的催化剂催化效果大大提高,说明该负载型催化剂催化性能良好,载体 PAL 起到了协同增效的作用.

2.3 催化剂制备条件对反应的影响

2.3.1 催化剂负载量对酯化率的影响 催化剂负

载量对酯化率的影响见图 3，由图 3 可知：负载量在15% ~30% 之间酯化率随着负载量的增大而升

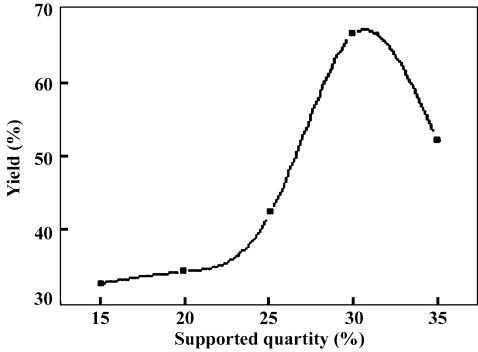


图 3 负载量对酯化率的影响

Fig. 3 Effect of the supported quantity on yield
高，但高于 30/% 时，酯化率反而降低。故选取适宜的负载量 30%。

2.3.2 PAL 酸处理浓度对酯化率的影响 对 PAL 的酸处理浓度对酯化率的影响见图 4，由图可知：

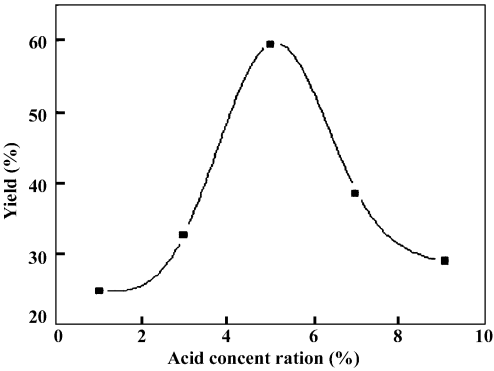


图 4 PAL 的酸浸泡浓度对酯化率的影响

Fig. 4 Effect of the acid concentration on yield

酸浓度在 1% ~9% 之间酯化率随着酸浓度的增加而增大，但浓度达到 5% 以后，酯化率反而随着酸浓度的增大而降低。故选取适宜的酸浓度 5% 来处理 PAL。

2.3.3 PAL 焙烧温度对酯化率的影响 焙烧温度对酯化率的影响如图5 所示。可见：焙烧温度在

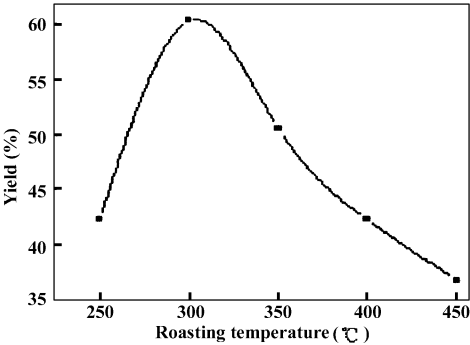


图 5 PAL 焙烧温度对酯化率的影响

Fig. 5 Effect of the roast temperature on yield
250 °C ~300 °C，随焙烧温度的升高，酯化率逐渐增加，当温度达到 300 °C 后，继续升高焙烧温度，酯化率逐渐降低，故选取适宜的焙烧温度 300 °C 来处理 PAL。

2.4 最佳酯化条件的选择

影响酯化的主要因素有反应温度，反应时间，醇酸比和催化剂用量等。为了得到优化的酯化条件，选取 L₁₆(4⁵) 正交实验方案进行研究，实验的因素及水平见表 3，实验结果见表 4。

从表 4 极差 R 的大小可知，各因素对反应的影响程度的顺序是：反应时间 > 醇酸摩尔比 > 反应温度 > 催化剂用量，即 C > A > D > B，筛选出最优的实验方案：C₄A₄D₂B₄，即醇酸摩尔比为2.5: 1，催

表 3 实验因素水平表

Table 3 Level and factors

Factors levels	A n(alcohol): n(acid)	B amount of catalysts (%)	C reaction time (min)	D reaction temperature (°C)
1	1.2: 1	1.5	60	105
2	1.5: 1	2	90	115
3	2: 1	2.5	120	125
4	2.5: 1	3	150	130

化剂用量占反应体系质量的 3%，反应时间 150 min，反应温度 115 °C。在此条件下，做三次平行实验，平均酯化率为 94.0/%，说明所确定的最优条件可行。

2.5 催化剂重复使用效果

酯化反应结束后，将有机相与水相分离，分离出催化剂。催化剂经过适当处理和活化后可重新使用。表 5 反映了催化剂重复使用次数对酯化率的影响。

响. 催化剂连续使用5次, 酯化率有所下降, 说明由于杂多酸的溶脱, 使催化剂的活性降低. 催化剂

在使用两次后酯化率变化不明显, 说明该催化剂有比较稳定的活性.

表 4 $L_{16}(4^5)$ 实验结果分析表

Table 4 The $L_{16}(4^5)$ Orthoigonal test results

Experimental number	A	B	C	D	E	Yield (%)
1	1	1	1	1	1	55.75
2	1	2	2	2	2	57.03
3	1	3	3	3	3	60.50
4	1	4	4	4	4	77.65
5	2	1	2	3	4	61.36
6	2	2	1	4	3	61.48
7	2	3	4	1	2	78.00
8	2	4	3	2	1	76.75
9	3	1	3	4	2	66.63
10	3	2	4	3	1	76.63
11	3	3	1	2	4	65.40
12	3	4	2	1	3	51.63
13	4	1	4	2	3	90.75
14	4	2	3	1	4	87.50
15	4	3	2	4	1	71.88
16	4	4	1	3	2	78.13
K_1	250.93	274.49	260.76	272.88	281.01	
K_2	277.59	282.64	241.90	289.93	279.79	
K_3	260.29	275.78	291.38	276.62	264.36	
K_4	328.26	284.16	323.03	277.64	303.14	
k_1	62.73	68.62	65.19	68.22	70.25	
k_2	69.39	70.66	60.48	72.48	69.95	
k_3	65.07	68.95	72.85	69.16	66.09	
k_4	82.07	71.04	80.76	69.41	75.79	
R	19.34	2.42	20.28	4.26	9.7	

表 5 催化剂重复使用性能

Table 5 The performance for reuse of catalysts

Reuse times	Yield (%)
1	90.75
2	81.23
3	79.12
4	78.81
5	77.98

2.6 产品分析

对制备的样品进行红外光谱(见图 6)定性分析. 由图可见, 主要特征峰: 在 $1\,743\text{ cm}^{-1}$ (强)为 $C=O$ 的伸缩振动吸收峰, 在 $1\,245\text{ cm}^{-1}$ (强)为 $C-O-C$ 伸缩振动吸收峰. 与乙酸正丁酯标准谱图基本吻合, 证明所得产品是乙酸正丁酯.

2.7 反应机理的推测

由于磷钨酸是一种典型的质子酸催化剂^[10], 其提供的氢离子先和羧酸中的羧基形成烺盐, 即羧酸的羰基质子化(i); 使羧基的碳原子带有更高的正电性, 有利于亲核试剂醇的进攻, 形成一个四面

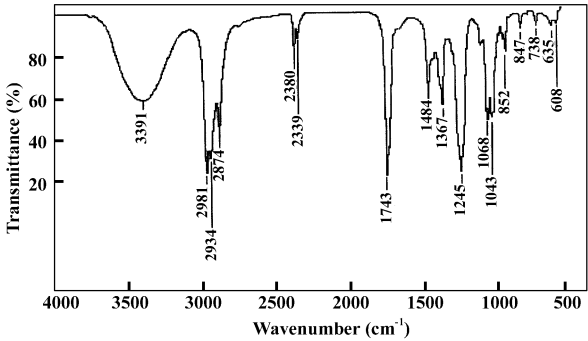


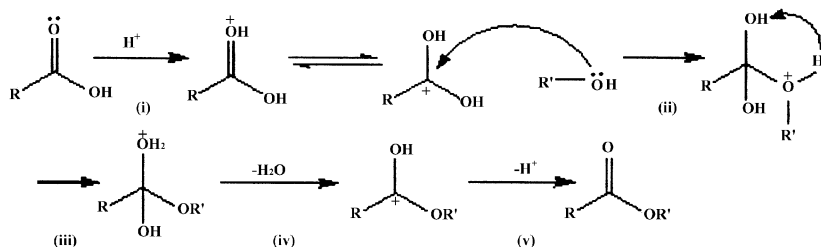
图 6 乙酸正丁酯的红外光谱

Fig. 6 Infrared Spectrum of the N - Butyl acetate

体中间物(ii); 然后质子转移(iii); 再失去一份子水(iv); 再失去氢离子, 即成酯(v). 反应过程是羰基发生亲核加成, 再消除, 是羧基的亲核取代反应^[11]. 反应机理如下所示.

3 结 论

3.1 用凹凸棒石负载杂多酸催化合成乙酸正丁酯, 具有较好的催化活性, 且此催化剂无污染排



放,对环境友好,制作方便简单,是优良的新型催化剂,便于工业化.

3.2 探讨了凹凸棒石负载杂多酸催化剂催化合成乙酸正丁酯的可行性,经实验确定了适宜的合成条件: PAL 用 5% 硫酸处理, 300 °C 焙烧, 磷钨酸负载量(质量分数)30%, 醇酸摩尔比为 2.5: 1, 催化剂用量占反应体系总质量的 3%, 反应时间 150 min, 反应温度 115 °C. 在此条件下, 酯化率为 94.0/%.

参考文献:

- [1] Zhang Lian-wei(张连伟). *Contemporary Chem. Indus.* (当代化工)[J]. 2005, **34**(3): 173 ~ 175
- [2] a Wang En-Bo(王恩波), Hu Chang-Wen(胡长文), Xu Lin(许林). 杂多酸化学导论[M]. Beijing: Chemistry industry press, 1998
b Zhang Sheng-jun(张生军), Zhao Cong-da(赵公大), Gao Shuang(高爽), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 499 ~ 502
c Hu Dong-Cheng(胡东成), Li Gui-xian(李贵贤), Wang Xiao-ning(王晓东), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 324 ~ 328
- [3] Zhang Fu-min(张富民), Yuan Chao-shu(袁超树). *J. Chem. Indus. Engineer. (China)* (化工学报)[J],

2006, **57**(4): 762 ~ 768

- [4] Zhang Yan-hong(张艳红), Zhong Shun-he(钟顺和). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(4): 246 ~ 250
- [5] Zheng Shou-rong(郑寿荣), Yan Qi-jie(颜其洁), Fu Xian-cai(傅献彩). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 1995, **9**(2): 139
- [6] Song Wei-Ming(宋伟明), Li Jin-long(李金龙), Deng Qi-gang(邓启刚), Zhao De-feng(赵德丰). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(2) 104 ~ 108
- [7] Wu Yu(吴越), Ye Xing-kai(叶兴凯), Yang Xiang-guang(杨向光). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 1996, **10**(4): 299
- [8] Li Yong-wen(李永文), Sun Kun-peng(孙鲲鹏). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(5): 342 ~ 345
- [9] Claude R D, Michel F, Raymonde F, *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 1983, **22**(2): 207
- [10] Mao Xuan(毛萱), Yin Yuan Qi(殷元骐). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2000, **14**(6): 483 ~ 487
- [11] Xu Chang Long(徐常龙), Tao Chun Yuan(陶春元). *Chem. Intermed. (China)* (化工中间体)[J], 2006, **1**: 6 ~ 9

Catalytic Synthesis of n - Butyl Acetate with Attapulgite Supported Heteropolyacid

LI Gui-xian¹, WANG Xiao-ning¹, SI Hai-juan¹, WANG Kong-zhao¹, HU Dong-cheng²

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: N - Butyl acetate was prepared from acetic acid and n-butanol via supported heteropoly acid catalyst prepared by Attapulgite. The effects of preparation conditions(acid concentration, roast temperature, the supported quantity) and reaction time, reaction temperature, the ratio of alcohol and acid, and the dosage of catalyst on reaction were investigated. The optimized condition are as follows: the reaction temperature is 115 °C, the reaction time is 150 min, the ratio of alcohol and acid 2.5: 1, the amount of HAW/PAL is 3% (based on total mass of reaction substances). Under the optimum conditions, and the percentage of esterification reached 94.0%.

Key words: Attapulgite; Supported heteropoly acid; N butyl acetate; Esterification