文章编号：1001-3555(2008)06-0519-07

固体超强酸 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 的制备、表征及催化合成 D, L-丙交酯

刘文明[1*]，黄小强[1]，肖　青[2]，李凤仪[1]
(1. 南昌大学 应用化学研究所 江西 南昌 330031；
2. 江西省科学院 应用化学研究所 江西 南昌 330029)

摘　要：采用沉淀法在不同工艺条件下制备了稀土改性的新型固体超强酸 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 催化剂，考察了其对 D, L-乳酸合成 D, L-丙交酯的催化活性，并通过 Hammett 指示剂法测定了催化剂的酸强度，用 FT-IR 和 FT-Raman 技术考察了焙烧温度、硫酸浸渍液浓度和浸渍时间以及 La_2O_3 的负载量对该固体超强酸结构和性能的影响. 研究结果表明：SnO_2 的存在促进了金红石相 TiO_2 的形成，在 600 ℃ 焙烧 3 h、3.0 mol/L H_2SO_4 溶液浸渍 12 h、n(Ti^{4+})：n(Sn^{4+})：n(La^{3+}) = 1:1:0.05 条件下制备的 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 的酸强度最大，达-13.75 以上，催化合成丙交酯的产率最高(78.4%). 并且考察了催化剂用量对 D, L-丙交酯粗产率的影响和催化剂重复使用的性能.

关　键　词：固体超强酸；D, L-乳酸；D, L-丙交酯；指示剂；催化剂
中图分类号：O643.3　　**文献标识码**：A

硫酸促进型固体超强酸具有很强的酸强度，最大可达 100% H_2SO_4 一万倍以上. 它对大部分有机合成反应(如脱水及酯化，酰基化等)具有较高的催化活性[1~2]，而且易与产物分离，减少提纯分离步骤，具有不腐蚀设备及不污染环境等优点，是一类具有广阔应用前景的环境友好型催化材料，但在单组分固体超强酸催化剂的应用中，人们发现 SO_4^{2-}/M_xO_y 存在酸性难以调节、表面的酸中心数目少、硫酸根易流失、耐水性较差等问题[3]，使得这类催化剂虽然有较好的起始催化活性，但单程寿命较短，人们常采用在 SO_4^{2-}/M_xO_y 超强酸中引入第二组分、或将 SO_4^{2-}/M_xO_y 负载在高比表面的载体或添加稀土元素等方法来改善超强酸的性能[4~6]，特别是复合型的固体超强酸已成为催化工作者研究的热点之一[7-9]. R. Sakthivel 等[10]对 $SO_4^{2-}/Zr_{1-x}Sn_xO_2$ 固体超强酸催化剂进行了研究，Sn 和 Zr 之间形成的复合氧化物结构大大增加了催化剂的表面积，改善了其酸性质；Reddy 等[11]制得一种新型催化剂 $SO_4^{2-}/Ce_xZr_{1-x}O_2$，在 913 K 时仍表现出较好的结构稳定性，研究表明，随着 $Ce_{0.16}Zr_{0.84}O_2$ 四方晶相的形成，SO_4^{2-} 与导致表面酸性形成的 ZrO_2 之间产生了强烈相互作用，稀土元素的加入改善了固体酸催化剂的活性，同时又提高合成反应的稳定性.

聚乳酸(PLA)是一种具有良好的生物相容性和生物降解性的合成高分子材料，它在体内代谢的最终产物是二氧化碳和水，目前广泛应用于医疗植入、药物控释体系、骨科固定、组织工程等领域[12~13]. 在实际应用中，通常对聚乳酸的性能有一定要求，尤其是相对分子质量. 为了获得高相对分子质量的聚乳酸，人们常用乳酸先合成丙交酯(3,6-二甲基-1,4 二氧杂环己烷-2,5-二酮)，再由丙交酯开环聚合成聚乳酸的方法，故丙交酯在聚乳酸的生产中起着关键性的作用. 本文用沉淀法在不同工艺条件下制备了二元复合固体超强酸 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2，并用 La_2O_3 进行改性，用于以乳酸为原料制备丙交酯的反应中，制得了高产率的丙交酯. 并采用了 FT-IR、FT-Raman 等手段对催化剂进行了表征分析.

1 实验部分

1.1 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 催化剂的制备

将一定量的 SnO_2 溶于 C_{HCl} = 3.0 mol/L 的稀盐酸中，配成 Sn^{4+} 溶液. 按 n(Ti^{4+})：n(Sn^{4+}) = 1：1(摩尔比)量取 $TiCl_4$ 与 Sn^{4+} 溶液混合，用 NH_3 ·

收稿日期：2008-03-14；**修回日期**：2008-06-03.
基金项目：江西省自然科学基金资助项目(项目编号:2008G2H0065)，江西省教育厅科研基金资助项目(项目编号:GJJ09039).
作者简介：刘文明，男，1969 年生，博士，副教授. 电话：0791-2885685，E-mail：wmliu@ncu.edu.cn.

H_2O(Wt_{NH_3}=14%)水解至溶液呈碱性，控制 pH 为 8～9，沉淀完全后，静置 20 h 后抽滤，用去离子水洗涤滤饼至无 Cl^-存在，将滤饼烘干，研成粉末. 将该粉末浸泡于一定浓度的稀 H_2SO_4中一段时间，然后抽滤，放入干燥箱中于 120 ℃下烘干，于一定温度下焙烧活化，制得 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2催化剂，简写为 STS.

将一定量的 La_2O_3溶于 C_{HCl}=3.0 mol/L 的稀盐酸中，配成 La^{3+}溶液. 按一定比例量取 $TiCl_4$、Sn^{4+}溶液和 La^{3+}溶液混合，以上述方法制得催化剂 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2(-La_2O_3-X)，简写为 STS(L-X)，(L-X)代表 La^{3+}的负载量为 X，即 n(Ti^{4+})：n(Sn^{4+})：n(La^{3+})=1：1：X.

SO_4^{2-}/TiO_2(简写为 ST)、SO_4^{2-}/ SnO_2(简写为 SS)和 SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3(简写为 STL)的制备与上相同.

1.2 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2催化剂的表征、酸强度测试

采用美国 Thermo Electron 公司的 NICOLET 5700 型傅立叶红外光谱仪测定 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2催化剂的 IR 谱图，按一定比例精确称量 KBr 和催化剂，仔细研磨混合均匀后固体压片，扫描次数为 32 次，分辨率取 4 cm^{-1}；采用美国 Thermo Electron 公司的 NXR 型傅立叶拉曼光谱仪测定催化剂样品的拉曼光谱，激发波长 1 064 nm，InGaAs 检测器，宽程 CaF_2分束器，扫描次数为 64 次，分辨率 8 cm^{-1}，波长范围 900～100 cm^{-1}.

将少量催化剂样品置于样品管中，200 ℃下加热抽空 2 h，冷至室温后加入少量指示剂蒸气，通过观察样品的颜色变化确定催化剂的酸强度. 指示剂为间硝基甲苯(H_o = -11. 99)，对硝基氯化苯(H_o = -12. 70)，二硝基甲苯(H_o = -13. 75)和 2，4-二硝基氟化苯(H_o = -14. 52).

1.3 D，L-丙交酯的合成反应

在 250 mL 三颈烧瓶中加入 50 mL D，L-乳酸和一定量的催化剂，减压至 2.0～3.0 kPa，在 58～82 ℃保持脱自由水 1.5 h，再缓慢升温至 138～142 ℃，脱水 2.5 h，生成 D，L-乳酸低聚物. 然后恢复常压加入 10 mL 乙二醇(稀释剂)，重新减压至 2.0～3.0 kPa，脱水 30 min 后迅速升温至 221～230 ℃，再减压至 0.6～1.5 kPa，D，L-乳酸低聚物解聚生成 D，L-丙交酯，收集溶有 D，L-丙交酯的馏分，该馏分静置后析出白色粉末状结晶.

2 结果与讨论

2.1 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2系列催化剂的红外分析

在不同工艺条件下制备了一系列固体超强酸 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2催化剂，并通过红外光谱分析 SO_4^{2-}在金属氧化物表面分散并与之键合产生的特征峰，从而得出最佳的制备条件.

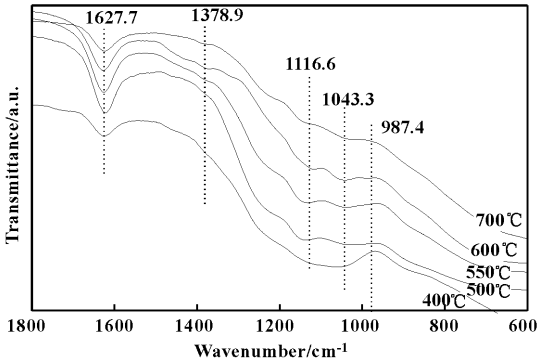


图 1 不同焙烧温度下制备的 STS(L-0.05)的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of STS(L-0.05) calcined at different temperature

2.1.1 不同焙烧温度下制备的催化剂红外谱图

图 1 是用 0.8 mol/L 硫酸溶液浸渍 12 h，烘干后分别于马弗炉中在不同温度焙烧 3 h 制备的 STS(L-0.05)的红外谱图. 从图 1 可以看出，所有的谱图在 1627.7 cm^{-1}处有一吸收峰，该峰为 TiO_2上吸附的-OH 弯曲振动峰，400 ℃时，谱图上只在 1043.3 cm^{-1}处有一个吸收峰，随着温度上升，该吸收峰增强，并且产生了更多的 S=O 吸收峰，这是由于在升温失水过程中，SO_4^{2-} 逐渐和表面 Ti 产生强结合效应，结合数目增多，从而使 SO_4^{2-} 吸收峰强度增大，特征吸收峰增多. 当焙烧温度为 600 ℃时，在 1378.9，1116.6，1043.3 和 987.4 cm^{-1}处附近有 4 个吸收峰，其中 1378.9 cm^{-1}处峰是 SO_4^{2-} 与强脱水的 TiO_2表面作用引起 S=O 伸缩振动升高而引起的，属于 S=O 的不对称伸缩峰，此 S=O 键具有高度的共价双键性质，诱导产生超强酸性[14]；1116.6，1043.3 和 987.4 cm^{-1}处附近的三个谱峰是 SO_4^{2-} 在 TiO_2上双配位吸附结构所引起[15]，表明 SO_4^{2-} 在 TiO_2表面是以螯合和桥式双配位两种形式和 Ti 结合. 而 700 ℃时，987.4 cm^{-1}处吸收峰消失，和 600 ℃焙烧的样品对比，其它 SO_4^{2-} 吸收峰强度均减弱，说明样品表面 SO_4^{2-} 量减少.

图 1 结果显示，600℃焙烧制备的 STS(L-0.05)

酸中心数目最多，由表 1 可见，相对于其它温度焙烧制备的 STS(L-0.05)，其催化效果最好，丙交酯粗产率最高.

2.1.2 不同酸浸渍浓度制备的催化剂红外谱图

图 2 是用不同浓度 H_2SO_4溶液浸渍不同时间，烘干后分别于马弗炉中在 600 ℃焙烧 3 h 制备的 STS 的红外谱图.（a）和（b）分别是用 0.8 mol/L H_2SO_4溶液浸渍 1 h、12 h 的谱图；（c）和（d）分别是用 3.0 mol/L H_2SO_4溶液浸渍 1 h、12 h 的谱图. 从图 2 可以看出，（a）、（b）、（c）和（d）中在 1 382.7,1 222.7, 1 145.5 和 1 033.7 cm^{-1}附近有 4 个 SO_4^{2-} 特征吸收峰，（b）上的峰强度大于（a），（d）上的峰强度大于（c），这说明相同浓度的 H_2SO_4溶液浸渍时间长有利于超强酸性的形成，而且，（d）上的特征吸收峰强度最大，说明样品表面结合的 SO_4^{2-} 最多，酸量最大，催化活性较好（见表 1）.

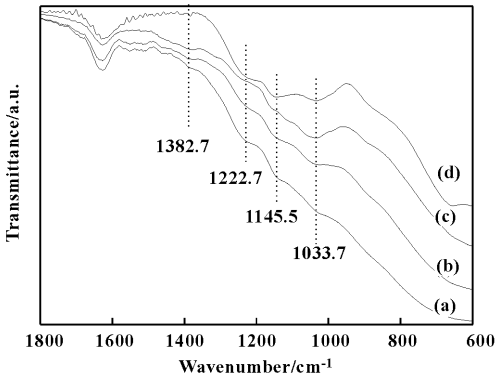


图 2 不同浓度硫酸浸渍不同时间制备的 STS 的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of STS used H_2SO_4 of different concentration and different soaking time

2.1.3 负载不同量 La_2O_3的催化剂红外谱图　图 3 给出了引入不同量的 La_2O_3后的 STS 的红外谱图，催化剂的焙烧温度均为 600 ℃，用 3.0 mol/L H_2SO_4溶液浸渍 12 h. 由图 3 可以看出，引入La_2O_3后，对 STS 的影响在以下几方面：1 382.7cm^{-1}处吸收峰强度随着 La_2O_3含量增大而增大；1 222.7 cm^{-1}处吸收峰随着 La_2O_3含量增大也增大，并且发生了蓝移，当 $n(Ti^{4+}):n(Sn^{4+}):n(La^{3+})=1:1:0.05$，在 1 209.2 cm^{-1}处附近产生了一个小肩峰；1 145.5 cm^{-1}处吸收峰变化不大；1 033.7 cm^{-1}处峰随着 La_2O_3含量增大逐渐分裂成了 1 016.3 和 987.4 cm^{-1}处的两个吸收峰. 以上结果说明引入 La_2O_3的含量增多，催化剂酸中心数目增多，这是因为 La^{3+}会改变催化剂表面原子的化学状态，增加 Ti^{4+}吸电子能力，从而使催化剂表面 Lewis 酸中心密度增加，但是 La_2O_3的含量不能过多，因为 La^{3+}起着助催化剂的作用，它可以使 TiO_2-SnO_2的活性增加，但其本身活性很低，用量过多时反而减少了单位表面积上的 SO_4^{2-} 数量，使酸中心减少[16].

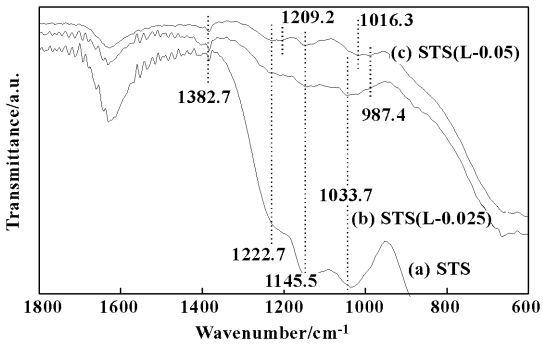


图 3 不同 La_2O_3负载量的 STS 的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of STS with different loading amount of La_2O_3

2.2 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2系列催化剂的拉曼分析

自然界中的 TiO_2主要以锐钛矿，金红石及板钛矿三种晶型存在，并且金红石和锐钛矿混晶的 TiO_2活性最高[17]. 锐钛矿相 TiO_2结构属 $D_{4h}^{19}=I4_1/amd$ 空间群，每个晶胞中含有两个 TiO_2分子，拉曼振动模为 $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$；金红石相 TiO_2结构属 $D_{4h}^{14}=P4_2/mnm$ 空间群，每个晶胞中也含有两个 TiO_2分子，其拉曼振动模为 $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$. 据文献[18]报道，锐钛矿相 TiO_2的拉曼振动模分别在 147.0(E_g)、198.0(E_g)、398.0(B_{1g})、515.0(A_{1g}, B_{1g})、640.0(E_g)；144.0、448.0 和 612.0 分别属于金红石相 TiO_2的 B_{1g}、E_g、A_{1g}，而 827.0(B_{2g})因强度很小，较难分辨.

2.2.1 不同焙烧温度下制备的催化剂的拉曼谱图

图 4 为不同焙烧温度下制备的 SO_4^{2-}/TiO_2(ST)的拉曼谱图. 图中，（a）是 ST 干凝胶的拉曼谱图，干凝胶中 TiO_2属无定型态，但已经出现锐钛矿相的拉曼谱峰，说明经过 100℃干燥后，会有少量 TiO_2结晶. 随着温度升高，ST 中 TiO_2由无定型向锐钛矿相转变，500 ℃时，（b）中可看出归属于锐钛矿的 5 个振动模，即 144.6(E_g)、194.7(E_g)、395.3(B_{1g})、514.8(A_{1g}, B_{1g})、638.3(E_g)均已出现，温度升至 600℃时，（c）中锐钛矿的 5 个振动模强度最大，这说明随着温度升高，结晶度提高.

2.2.2 不同焙烧温度下制备的催化剂的拉曼谱图

图 5 为不同焙烧温度下制备的 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2(-

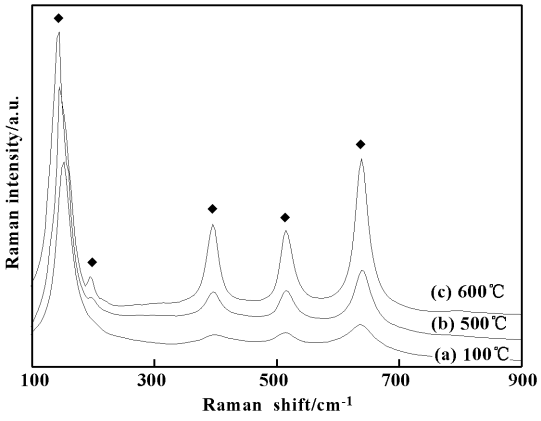


图 4 不同焙烧温度下制备的 SO_4^{2-}/TiO_2(ST)的拉曼谱图

Fig. 4 Raman spectra of ST calcined at different temperature

◆: Raman peak of anatase TiO_2

La_2O_3-0.05)的拉曼谱图，由图 5 可见，随着 SnO_2

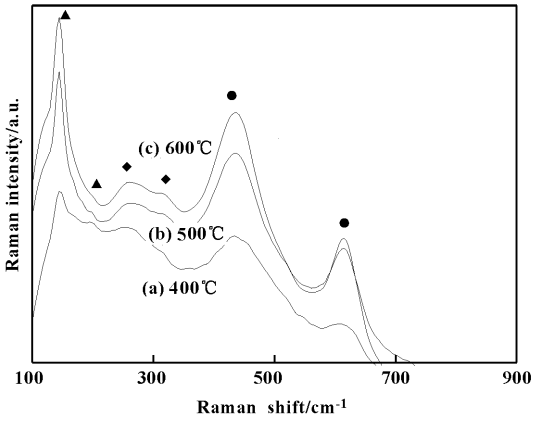


图 5 不同焙烧温度下制备的 STS(L-0.05)的拉曼谱图

Fig. 5 Raman spectra of STS(L-0.05) calcined at different temperature

●: Raman peak of rutile TiO_2.

▲: Raman peak of anatase TiO_2.

◆: Raman peak of SnO_2.

的掺入，在 400 ℃时，就出现了金红石相 TiO_2的弱宽峰，即 433.8(E_g)、615.1(A_{1g})，随温度升高，该两峰逐渐增强，形成了金红石相 TiO_2的特征峰，表明 SnO_2(含 La_2O_3)的掺入，TiO_2的晶相改变显著，但观察到的 SnO_2的晶相谱峰不明显. 和图 4 对比可知，SnO_2(含 La_2O_3)的掺入促进了金红石结构的形成，这是由于 Sn^{4+} 和 TiO_2中的 Ti 为同价态，它易于和 O^{2-}结合沉淀出金红石结构的 SnO_2，并且在溶胶沉淀过程中，SnO_2的化学沉降速度比 TiO_2快，它先析出作为子晶，促使 TiO_2晶体在其表面包覆生成金红石结构的 TiO_2[19]. 图 5 中，400 ℃时，STS(L-0.05)在 144.6、194.7 cm^{-1}处出现了两个谱峰，分别对应锐钛矿相 TiO_2的 E_g、E_g振动模，随着温度升高到 600 ℃，144.6 cm^{-1}处峰强度增加，而 194.7 cm^{-1}处谱峰逐渐小时，这说明温度的升高促进了金红石相 TiO_2的生成. 600℃时，(c)中可观察到 256.4 和 314.3 cm^{-1}处的两个 SnO_2晶相的弱宽峰，但不明显，这也是由于生成的 SnO_2晶体被 TiO_2包覆所造成.

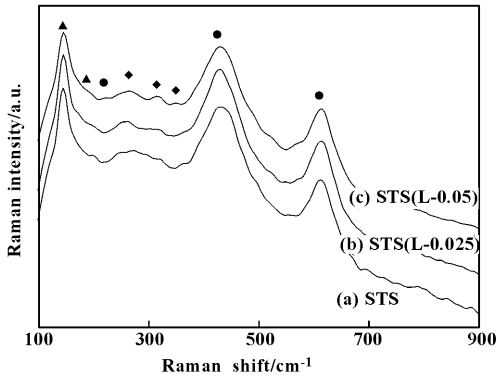


图 6 不同 La_2O_3负载量的 STS 的拉曼谱图

Fig. 6 Raman spectra of STS with different loading amount of La_2O_3

●: Raman peak of rutile TiO_2.

▲: Raman peak of anatase TiO_2.

◆: Raman peak of SnO_2.

2.2.3 负载不同量 La_2O_3的催化剂拉曼谱图　图 6 是不同的 La^{3+} 掺杂量，在 600 ℃焙烧，3.0 mol/L H_2SO_4浸渍 12 h 条件下制备的催化剂 STS 的谱图，在拉曼谱图中未观察到 La_2O_3的谱峰. 由图 6 可见，未掺杂的 STS(a)在 194.7 cm^{-1}处有锐钛矿型 TiO_2特征峰，但随着 La_2O_3掺杂量的增多，峰强度变弱，当 $n(Ti^{4+}):n(Sn^{4+}):n(La^{3+})=1:1:0.05$ 时，该峰消失，并且在 221.7 cm^{-1}处出现了一个弱峰，强度很小，是复合谱峰，亦被认为是金红石相 TiO_2特征拉曼峰，Hara 等[20]认为它是由于金红石的晶格无序性较大而诱导产生的，也有可能是多级散射或畸变引起的. 这说明 La_2O_3掺杂促进了 TiO_2由锐钛矿相转为金红石相. 从图中还可见，La_2O_3掺杂量的增多使得在 260.3、314.3 cm^{-1}处的 SnO_2晶相特征峰强度增加，在(c)中强度最大. (c)中，在 349.0 cm^{-1}处有一个微弱的“鼓包”，归属于 SnO_2晶相特征峰，说明 La_2O_3掺杂也促进了 SnO_2晶相的生成. 这可能是由于 La^{3+}的半径与 Ti^{4+}相近，掺入少量的 La^{3+}会渗入 TiO_2的晶格之中，与 O^{2-}结合生成

La_2O_3，替代了部分 SnO_2 作为子晶，从而少量的 SnO_2 可以在催化剂表面形成晶相.

2.3　催化剂酸性测试及合成丙交酯的催化活性

用 Hammett 指示剂法对不同条件下制备的催化剂进行了酸强度测定，结果列于表 1 中. 测试结果表明，除了 400 ℃焙烧温度下制备的催化剂 STS(L-0.05)外，其它条件下制备的 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 均能使指示剂间硝基甲苯(H_0 = -11.99)发生变色反应，说明它们具有超强酸中心，其酸强度普遍强于单组分固体酸，如 ST(SO_4^{2-}/TiO_2)、SS(SO_4^{2-}/SnO_2)和 STL(SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3).

表 1 催化剂的酸强度和催化活性

Table 1 Acidity strength and activity of catalysts

catalyst	concentration of H_2SO_4/soaking time/ mol · L^{-1}/h	calcination temperature /℃	H_0				crude yield of D,L-lactide /%	Reaction residue /g
			-11.99	-12.70	-13.75	-14.52		
ST	0.8/12	600	±	−	−	−	4.5	29.6
SS	0.8/12	550	−	−	−	−	56.7	9.6
STL	0.8/12	500	+	−	−	−	29.6	18.2
STS(L-0.05)	0.8/12	400	−	−	−	−	47.9	13.5
STS(L-0.05)	0.8/12	500	+	−	−	−	52.8	12.0
STS(L-0.05)	0.8/12	550	+	+	−	−	56.5	10.6
STS(L-0.05)	0.8/12	600	+	+	±	−	71.8	2.9
STS(L-0.05)	0.8/12	700	+	±	−	−	60.3	7.4
STS	0.8/1	600	+	±	−	−	61.8	7.4
STS	0.8/12	600	+	+	−	−	68.6	6.0
STS	3.0/1	600	+	+	±	−	67.5	5.1
STS	3.0/12	600	+	+	±	−	70.3	5.8
STS(L-0.025)	3.0/12	600	+	+	+	−	70.1	3.4
STS(L-0.05)	3.0/12	600	+	+	+	±	77.6	1.6

Note: +: color changed clearly; ±: color changed unclearly; -: color was unchanged

由表 1 可以发现，焙烧温度、硫酸浸渍浓度和时间及 La_2O_3 的掺杂量对催化剂 STS 的酸强度影响很大，这可从以下几方面得出结果：对比用 0.8 mol/L H_2SO_4 溶液浸渍 12 h，不同焙烧温度制备的 STS(L-0.05)可以发现，随着焙烧温度升高，样品的酸强度上升，600 ℃时，样品酸强度最高，达 -13.75，但温度进一步升高到 700 ℃时，样品的酸强度呈下降趋势；对比不同浓度 H_2SO_4 浸渍制备的 STS 可以看出，3.0 mol/L H_2SO_4 浸渍 12h 的样品的酸强度大于 0.8 mol/L H_2SO_4 浸渍制备的样品，而且浸渍时间达 12 h 时，性能更佳；通过对比表 1 的数据还可以看出，当 $n(Ti^{4+}):n(Sn^{4+}):n(La^{3+})=1:1:0.05$ 时，STS 的酸强度最高.

同时，表 1 中的数据显示了 STS 的酸强度和催化合成丙交酯活性的关系，样品的酸强度越大，其合成的丙交酯的催化活性越好，即反应残留物少，而丙交酯粗产率高.

2.4　催化剂用量对丙交酯粗产率的影响

D，L-丙交酯是由 D，L-乳酸低聚物解聚得到的环状交酯，而 D,L-乳酸低聚物则是由 D，L-乳酸间或 D,L-乳酸低聚物间的羧基和羟基发生酯化反应得到的. 采用 600 ℃焙烧，3.0 mol/L H_2SO_4 浸渍 12 h 条件下制备的催化剂 STS(L-0.05)作为该反应的催化剂，在一定反应条件下考察了催化剂用量对 D,L-丙交酯收率的影响，结果如图 7 所示.

从图 7 中可以看出，随着催化剂的用量的增加，D，L-丙交酯的产率逐渐增加，当催化剂用量达到乳酸的 Wt 0.75% 时，D，L-丙交酯的产率达最高

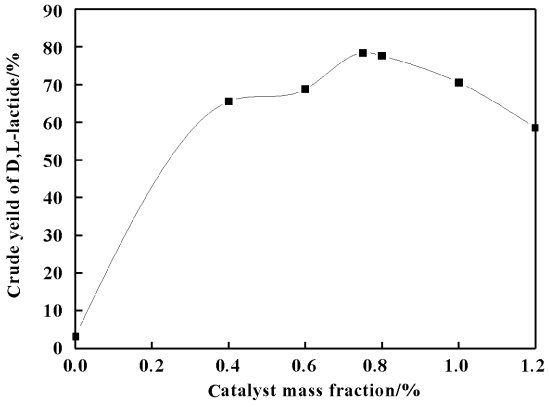


图7 催化剂用量对D, L-丙交酯的影响

Fig. 7 Effect of catalyst amount on crude yield of D, L-lactide

为78.4%. 再增加催化剂用量, D, L-丙交酯的产率反而下降. 这是因为D, L-乳酸低聚物裂解成D, L-丙交酯的反应对聚D, L-乳酸的相对分子量有一定的选择性, 文献[21]报道, 裂解成D, L-丙交酯所需的聚D, L-乳酸的适宜相对分子量是在500～2 000左右, 相对分子量过高或过低都会使裂解反应变得困难. 当催化剂用量较小时, 脱水速率小, 生成适宜裂解的聚D, L-乳酸较少, 使D, L-丙交酯收率降低; 而当催化剂用量过多时, 脱水速率过大, 生成的聚D, L-乳酸的相对分子质量超过适宜裂解范围, 使瓶中残留较多的D, L-乳酸低聚物, 故D, L-丙交酯收率也降低.

2.5 催化剂重复使用的活性考察

在丙交酯的合成反应结束后, 将催化剂从烧瓶底部分离出来, 用无水乙醇洗涤2～3次, 烘干备用. 一般来说, 固体超强酸催化剂失活的主要原因是反应过程中 SO_4^{2-} 流失和积炭引起的, 实验中可以观察到随着反应温度的升高, 催化剂由淡黄色逐渐变成了褐色, 可见催化剂表面积炭明显. 对反应后的催化剂采用两种方法再生: 一是将催化剂于马弗炉中焙烧2 h; 二是将催化剂浸渍于3.0 mol/L H_2SO_4中1 h, 再于马弗炉中焙烧2 h. 并将再生后的催化剂用于丙交酯的合成实验中, 实验结果见表2. 由表2可见, 采用两种方法处理后的催化剂的活性基本恢复, 并且活性相近, 这说明方法二中用 H_2SO_4处理来补充 SO_4^{2-} 几乎不起作用, 关键是在于通过焙烧除去催化剂表面的积炭.

表2是催化剂使用次数对丙交酯的粗产率的影响, 从表2可以看出随着重复使用次数的增加, 活性缓慢下降, 这主要是一方面催化剂表面积炭, 积炭覆盖了催化剂的活性中心, 另一方面也有可能是使用次数增多, 造成 SO_4^{2-} 流失, 但催化剂在重复使用6次后丙交酯的粗产率仍达70.5%, 催化剂的稳定性较好.

表2 重复使用次数对催化剂活性的影响

Table 2 The effect of using repeatedly on activity of catalyst

times of using	1	2*	2	3	4	5	6
crude yield of D, L-lactide/%	78.4	77.8	77.6	75.1	74.5	73.2	70.5

Note: * regenerate catalyst by the second method

3 结 论

(1) Hammett指示剂法和FT-IR的结果表明, 600 ℃焙烧3 h、3.0 mol/L H_2SO_4溶液浸渍12 h、n(Ti^{4+}): n(Sn^{4+}): n(La^{3+}) = 1 : 1 : 0.05条件下制备的 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2的酸强度最大, 催化活性最好.

(2) FT-Raman技术分析结果表明, 对于单组分的 SO_4^{2-}/TiO_2, 在600 ℃焙烧只存在明显的锐钛矿相 TiO_2; 而在二元组分的 SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2中, SnO_2的存在促进了金红石相 TiO_2的形成, 当焙烧温度为400 ℃时, 便出现了金红石和锐钛矿的混晶, 并且混晶性能更优越.

(3)催化D, L-乳酸合成D, L-丙交酯的反应中, SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2(L-0.05)催化剂的用量对丙交酯的产率有较大的影响, 催化剂用量为乳酸的Wt 0.75%时, 丙交酯的粗产率最高, 达78.4%; 催化剂重复使用后的活性较好, 重复使用6次后催化合成丙交酯的粗产率仍达70.5%.

参考文献:

[1] Ko E I, Chen J P, Weissmann J G. *J. Catal.* [J]. 1998, **105**: 511～517

[2] Furuta S, Matsuhashi H, Arata K. *Applied Catalysis A: General* [J], 2004, **269**: 187～191.

[3] Yang H, Lu R, Zhao J Z, *et al. Materials Chemistry and Physics* [J]. 2003, **80**: 68～72

[4] Hua W M, Xia Y D, Yue Y H, *et al. Journal of Catalysis* [J], 2000, **196**: 104～114

[5] Yue-Xiu Jiang, Xiao-Mei Chen, Yun-Fen Mo, *et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [J]. 2004, **213**: 231 ~ 234

[6] Sohn J R, Lee S H, L im J S. *Catalysis Today* [J]. 2006, **116**: 143 ~ 150

[7] Li Xian-cai(黎先财), Li Ping(李　萍), Li Jing(李　静). *Fine Chemicals*(精细化工) [J]. 2006, **23**(2): 133 ~ 136

[8] Chen Tong-yun(陈同云). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J]. 2006, **20**(4): 311 ~ 315

[9] Peng Shao-hong(彭少洪), Zhong Li(钟　理). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J]. 2007, **21**(3): 245 ~ 248

[10] Sakthivel R, Prescott H A, Deutsch J, *et al. Applied Catalysis A: General* [J]. 2003, **253**: 237 ~ 247

[11] Reddy B M, Sreekanth P M, Lakshmanan P, *et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2006, **244**: 1 ~ 7

[12] Kim Y, Jnaneshwara G K, Verkade J G, *et al. Inorg Chem* [J]. 2003, **42**(5): 1 437 ~ 1 447

[13] Gendler S, Segal S, Goldberg I, *et al. Inorg Chem* [J]. 2006, **45**(12): 4 783 ~ 4 790

[14] Jan Pan-ming(菅盘铭), XU Lin(徐　林), ZHANG Jing-hui(张景辉). *Chinese Journal of Light Scattering*(光散射学报) [J]. 2004, **15**(4): 303 ~ 310

[15] Ye Zhao(叶　钊), Zhang Han-hui(张汉辉), Pan Hai-bo(潘海波). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析) [J]. 2004, **24**(3): 261 ~ 265

[16] Cui Xiu-lan(崔秀兰), Guo Hai-fu(郭海福), Lin Ming-li(林明丽). *Journal of Rare Earths*(中国稀土学报) [J]. 2003, **21**(4): 460 ~ 464

[17] Ma Li-jing(马利静), Guo Lie-jing(郭烈锦). *Acta Chimica Sinica*(化学学报) [J]. 2006, **64**(9): 863 ~ 867

[18] Ocana M, Garcia-Ramos J V, Serna C J. *J Am Ceram Soc*[J]. 1992, **75**(7): 2 010 ~ 2012

[19] Zhang Li(张　立), Luo Wei(罗　薇), Wang Xin(王欣), *et al. Chinese Journal of Light Scattering*(光散射学报) [J]. 2000, **11**(4): 365 ~ 367

[20] Hara Y, Nicol M. *Phys Status Solid B* [J]. 1979, **94**: 317 ~ 320

[21] Li Nan(李　南), Jiang Wen-fang(姜文芳), Zhao Jing-bo(赵京波), *et al. Petrochemical Technology*(石油化工) [J]. 2003, **32**(12): 1 073 ~ 1 076

Preparation and Characterization of Solid Superacid SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 and Study on Synthesis of D, L-lactide

LIU Wen-ming[1*], HUANG Xiao-qiang[1], XIAO Qing[2], LI Feng-yi[1]

(1. *Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang* 330047, *China*;
2. *Institute of Applied Chemistry, Academy of Science of Jiangxi Province, Nanchang* 330029, *China*)

Abstract: A new type of solid superacid catalyst SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 was prepared by titration precipitation under different conditions and used to catalyze the synthesis of D, L-lactide with D, L-lactic acid as feed stock. The acidity of catalysts was determined with Hammett indicator method, and the characterization of the samples was performed by FI-IR and FT-Raman to probe the effects of calcination temperature, concentration of soakage H_2SO_4 liquid and soaking time, loading amount of La_2O_3 on the superacids structure and performance. The results showed that SnO_2 accelerated the formation of rutile TiO_2, and SO_4^{2-}/TiO_2-SnO_2 prepared under the conditions of calcination temperature 600℃, calcination time 3h, soaking in 3.0 mol/L H_2SO_4 for 12h, $n(Ti^{4+})$: $n(Sn^{4+})$: $n(La^{3+})$ = 1: 1: 0.05 had the strongest acidity and was the best to the synthesis of D, L-lactide relatively. The effect of catalyst amount on crude yield of D, L-lactide and the activity of catalyst used repeatedly were studied.

Key words: solid superacid; D, L-lactic acid; D, L-lactide; indicator; catalyst