

纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及其催化合成乙酸乙酯

王绍艳 张志强* 吕玉珍 侯鑫

(鞍山钢铁学院化工学院, 鞍山 114002)

将 Fe_2O_3 纳米粉体经一定浓度的 H_2SO_4 浸泡活化后制成纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 将其用于催化合成乙酸乙酯以考察其活性。利用均匀设计分析了超强酸制备过程及酯化反应过程中各因素的影响, 研究结果表明较好的制备条件是: H_2SO_4 浓度: $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 浸泡时间: 1h; 活化温度: 167°C ; 活化时间: 1h, 此时获得的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的粒径小于 50 nm 。当催化剂用量为冰乙酸质量的 5%, $n(\text{乙醇}): n(\text{冰乙酸})$ 为 3:1, 反应 3.5h 后乙酸的转化率高于 80%。该催化剂经 H_2SO_4 溶液浸泡、活化再生后可重新使用, 推断出其酸强度 $H_0 < -14.5$ 。

关键词: 制备 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化合成 乙酸乙酯
分类号: O614.81+1

普通固体超强酸因在以氢氧化物沉淀为前驱体的制备过程中, 处理液 H_2SO_4 浓度低, 焙烧活化温度高, 存在比表面积小和酸密度低的问题^[1]。而比表面积大, 表面活性中心多是制备高效催化剂的前提。本文采用纳米 Fe_2O_3 为前驱体, 制备纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 通过催化合成乙酸乙酯, 考察其催化活性。研究结果表明: 纳米 Fe_2O_3 经较高浓度 H_2SO_4 溶液浸泡, 低温烘干活化即可制得催化活性高并可再生使用的纳米固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

所用试剂无水乙醇、冰乙酸、浓 H_2SO_4 、 NaOH 均为分析纯。

用 Philips EM420 型分析透射电子显微镜测定催化剂粒径; 用上海科创色谱仪器公司生产 GC-900 型气相色谱分析酯化产物; 用日立 270-30 型红外光谱仪鉴定提纯后产品。

1.2 催化剂的制备

将自制的纳米 Fe_2O_3 粉体 (见图 1, 粒径范围是 $9 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$), 经一定浓度的 H_2SO_4 溶液浸泡, 过滤, 烘干, 在一定温度下活化制得纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

1.3 乙酸乙酯的合成反应

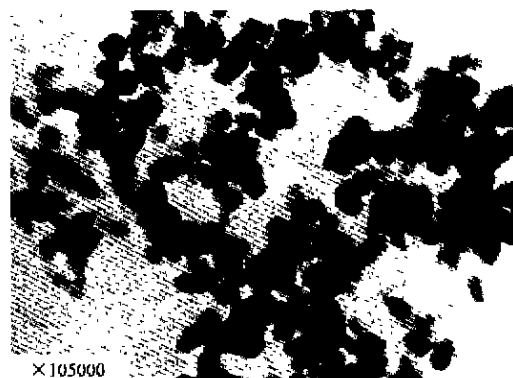


图 1 纳米颗粒 Fe_2O_3 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of Fe_2O_3 nanoparticles

在带有搅拌器的三口瓶中, 按 3:1 的摩尔比加入无水乙醇和冰乙酸, 按冰乙酸质量的 5% 加入催化剂, 在水浴装置上加热回流进行酯化反应, 自回流后每半小时取 0.3 mL 反应液, 用 NaOH 溶液滴定, 计算乙酸的转化率。

乙酸转化率计算公式为: 转化率 = $(1 - V_t/V_0) \times 100\%$ 。式中 V_0 : 反应起始所消耗 NaOH 溶液体积; V_t : 该点所消耗 NaOH 溶液体积。

过滤除去催化剂的反应液经气相色谱分析表明反应体系无副产物存在; 提纯后产品的红外光谱图与乙酸乙酯标准红外光谱图相同, 故可用乙酸的转化率来表示酯化程度。

收稿日期: 2001-07-13。收修改稿日期: 2001-08-27。

* 通讯联系人。E-mail: zhiqiang_zhang@hotmail.com

第一作者: 王绍艳, 女, 37 岁, 副教授; 研究方向: 超细粉体的制备与应用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的选择

2.1.1 制备条件初选

以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (或无定形 Fe_2O_3) 为前驱体制备固体超强酸时, 通常用浓度为 $0.25 \sim 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液浸泡, 浸泡一定时间后, 过滤, 在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧活化制成^[2]。

本实验以纳米 Fe_2O_3 为前驱体制备固体超强酸时, 参考上述条件, 确定主要考察因素为 H_2SO_4 溶液的浓度、浸泡时间、活化温度和活化时间。

此外, 有文献^[3,4]报道, 在硫酸处理液中引入 La^{3+} , Co^{3+} 等离子能增加固体酸催化剂活性。所以本实验也考察了处理液中引入 La^{3+} 离子的影响。

上述考察因素的取值范围如下: H_2SO_4 浓度 (X_1): $0.2 \sim 1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; La^{3+} 浓度 (X_2): $0.00 \sim 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 浸泡时间 (X_3): $6 \sim 18 \text{ h}$; 活化时间 (X_4): $1 \sim 4 \text{ h}$; 活化温度 (X_5): $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

(1) 初选实验条件及实验结果

为合理安排实验, 更有效的利用实验数据, 本实验采用均匀设计方法安排实验和优化条件。

按均匀设计安排 5 因素 5 水平实验, 各组条件及相应的实验结果见表 1, 乙酸转化率为反应进行 2h 后的转化率 (用 Y 表示, 下同)。

(2) 各因素影响分析

由上述各条件及相应的实验结果, 经多元逐步回归建立数学模型, 得出考察指标与各考察因素关

系的回归方程为:

$$Y = 0.0374 + 0.902 X_1 + 0.373 X_4 - 0.244 X_1 X_2 - 0.526 X_1 X_4 - 0.177 X_3 X_5 - 0.681 X_4 X_5$$

回归方程中各自变量的数据已进行 0、1 标准化, 即将自变量中的最小值当作 0, 最大值当作 1, 其余的按比例换算, 进行各种统计计算时, 其性质不变。这样处理后, 回归系数具有直接可比性 (下同)。

回归方程的方差分析结果显示, 复相关系数 $R = 0.980216817$, 剩余标准差 $S = 8.4825 \times 10^{-2}$, 在置信限 $\alpha \leq 0.01$ 时, F 统计量值 $= 3.2702 \times 10$, $F_{(6, 8)} = 6.3707$, F 统计量值 $> F_{(6, 8)}$, 所以此回归方程有效, 故它能正确反映实验结果。

由回归方程分析各因素对考察指标的影响, 分析结果表明: Y 值随 X_1 的增大而增大, 随 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 的增大而减小, 回归方程还显示 X_1 、 X_4 、 X_5 为主要影响因素。由此可见: 处理液 H_2SO_4 浓度大、浸泡时间短、活化温度低以及活化时间短, 无 La^{3+} 离子存在时催化剂催化活性高, 所以实验条件需进一步优化。

2.1.2 制备条件进一步优化

控制活化时间 1.0h, 处理液中不加 La^{3+} 离子, 其它各因素取值范围为: H_2SO_4 浓度 (X_1): $1.4 \sim 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 浸泡时间 (X_3): $1.0 \sim 6.0 \text{ h}$; 活化温度 (X_5): $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 。

(1) 进一步优化实验条件及实验结果

按均匀设计安排实验, 各组条件及相应的实验结果见表 2。

表 1 初选实验条件及结果

Table 1 Preliminarily Selective Experimental Conditions and Results

No.	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{La}^{3+}}$ / $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	immersing time/h	activating time/h	activating temperature/ $^\circ\text{C}$	conversion of acetic acid/%
1	0.2	0.00	9	2.5	600	27.68
2	0.2	0.05	12	4.0	525	32.75
3	0.2	0.05	15	1.8	450	32.33
4	0.5	0.10	6	4.0	450	42.91
5	0.5	0.15	9	1.8	375	51.24
6	0.5	0.15	12	3.3	300	49.35
7	0.8	0.20	18	1.8	300	56.52
8	0.8	0.00	6	3.3	600	35.29
9	0.8	0.00	9	1.0	525	58.80
10	1.1	0.05	15	3.3	525	45.66
11	1.1	0.10	18	1.0	450	60.07
12	1.1	0.10	6	2.5	375	62.07
13	1.4	0.15	12	1.0	375	66.39
14	1.4	0.20	15	2.5	300	65.79
15	1.4	0.20	18	4.0	600	21.30

表2 进一步优化实验条件及结果

Table 2 Further Optimizing Experimental Conditions and Results

No.	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	immersing time/h	activating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	conversion of acetic acid/%
1	1.4	3.1	300	65.87
2	1.4	6.0	233	67.18
3	1.8	2.4	167	70.61
4	1.8	5.3	100	69.79
5	2.1	1.7	300	70.40
6	2.1	4.6	233	70.98
7	2.5	1.0	167	76.34
8	2.5	3.9	100	73.23

表3 酯化条件及实验结果

Table 3 Esterification Conditions and Experimental Conditions and Results

No.	the amount of catalyst/%	the molar ratio of ethanol to acetic acid	conversion of acetic acid/%
1	1.0	4.0	49.80
2	3.0	1.0	53.96
3	5.0	3.0	76.34
4	7.0	2.0	70.50
5	7.0	3.0	76.19
6	5.0	4.0	73.08

(2) 各因素影响分析

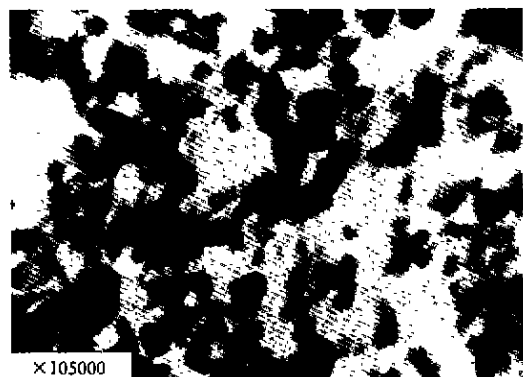
建立数学模型, 得出乙酸的转化率 (Y) 与其它变量关系的回归方程为:

$$Y = 0.189 + 0.766 X_1 + 0.242 X_3 - 0.383 X_1 X_3 - 0.442 X_3^2$$

该方程的方差分析结果显示: 复相关系数 $R = 0.997517652$, 剩余标准差 $S = 3.3573 \times 10^{-2}$, 在置信限 $\alpha \leq 0.01$ 时, $F_{\text{统计量}} = 1.5050 \times 10^2$, $F_{(4, 31)} = 2.8710 \times 10$, $F_{\text{统计量}} > F_{(4, 31)}$, 所以此回归方程有效故它能正确反映实验结果。由回归方程分析各因素对考察指标的影响, 分析结果表明: Y 值随 X_1 的增大而增大, 随 X_3 、 X_5 的增大而减小, 回归方程还显示 X_1 为主要影响因素。由此可见: 优化的制备条件为: H_2SO_4 浓度: $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 浸泡时间: 1h; 活化温度: 167°C ; 活化时间: 1h, 制得的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片见图 2, 粒径范围仍是 $9 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$, 比较图 1 和图 2, 图 2 的均匀性和分散性差些, 这与经 H_2SO_4 水溶液处理后引起的团聚现象有关。

为了验证均匀分析的可靠性, 选取两点进行实验, 结果证明实验值与预报值吻合的比较好。第一点的实验条件是: $X_1 = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $X_3 = 1 \text{ h}$; $X_5 = 100^{\circ}\text{C}$, $Y_{\text{预报值}} = 75.86$, $Y_{\text{实验值}} = 72.16$ 。第二点的实验条件是: $X_1 = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $X_3 = 1 \text{ h}$; $X_5 = 200^{\circ}\text{C}$, $Y_{\text{预报值}} = 75.98$, $Y_{\text{实验值}} = 73.53$ 。

2.2 催化剂活性评价

图2 纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ TEMFig. 2 TEM images of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nano solid superacid

2.2.1 酯化条件选择

考虑酯化反应中催化剂用量和醇酸比对乙酸的转化率的影响, 进行了第三次均匀设计。这两个因素取值范围是: 催化剂用量 (W_1): $1 \sim 7\%$; 乙醇与乙酸的配比 (W_2): $1 \sim 4:1$ 。

(1) 实验方案及实验结果

按均匀设计安排 2 因素 4 水平实验, 为使之更准确反映实验结果, 补加两个实验 (No. 5 和 No. 6), 各组条件及相应的实验结果见表 3。

(2) 各因素影响分析

建立数学模型, 得出乙酸的转化率 (Y) 与其它变量关系的回归方程为:

$$Y = 0.1583 + 1.064 W_2 + 1.180 W_1 W_2 - 1.178 W_2^2$$

表 4 催化剂反复使用对转化率的影响

Table 4 Influences of Reutilization of Catalyst on the Conversion

time	1	2	3	4	5
conversion / %	76.34	76.63	77.27	76.90	77.82

该方程的方差分析结果显示, 复相关系数 $R = 0.979244775$, 剩余标准差 $S = 1.4144 \times 10^{-1}$, 在置信限 $\alpha \leq 0.07$ 时, $F_{\text{统计量值}} = 1.5562 \times 10$, $F_{(1, 2)} = 1.3449 \times 10$, $F_{\text{统计量值}} > F_{(1, 2)}$, 此回归方程有效、能正确反映实验结果。由回归方程分析各因素对考察指标的影响, 分析结果表明: Y 值随 W_1 、 W_2 的增大而增大, 到一定值后, 增加幅度不大。回归方程还显示 W_1 与 W_2 的交互作用即 $W_1 W_2$ 为主要影响因素。

在 $W_1 = 7\%$ 、 $W_2 = 4$ 的条件下进行验证实验, $Y_{\text{预测值}} = 82.29$, $Y_{\text{实验值}} = 78.91$, 可见实验值与预报值比较接近。

2.2.2 几种催化剂催化活性比较

图 3 中曲线 A 表明, 使用浓 H_2SO_4 作为催化剂合成乙酸乙酯, 乙酸的转化率先升高后又逐渐降低, 最大值为 47%。

曲线 B 表明, 使用纳米 Fe_2O_3 作为催化剂合成乙酸乙酯, 乙酸的转化率很低, 显然纳米 Fe_2O_3 需要

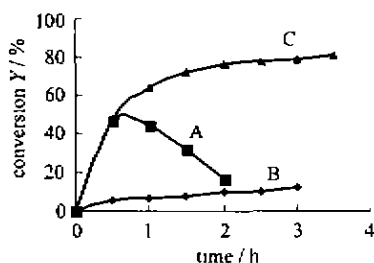


图 3 三种催化剂催化活性的比较

Fig. 3 Comparison of catalytic activities of three kinds of catalyst

(A) Concentrated H_2SO_4 ; (B) Nano solid Fe_2O_3 ;

(C) Nano solid superacid SO_4^{2-}/Fe_2O_3 prepared from the precursor nano Fe_2O_3

经过活化。

曲线 C 表明, 使用在优化条件下制备的纳米固体超强酸 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 作为催化剂合成乙酸乙酯, 乙酸的转化率高于前两者。当催化剂用量为冰乙酸质量的 5%, $n(\text{乙醇}):n(\text{冰乙酸})$ 为 3:1, 反应 3.5h 时乙酸转化率达 80.77%。

以乙酸乙酯的合成作为模型反应, 文献^[5]中 SO_4^{2-}/TiO_2 和 $SO_4^{2-}/(ZrO_2-TiO_2-SnO_2)$ 催化酯化反应的

转化率为 80% (反应 10h 后), 酸强度均为 $H_0 = -14.5$; 文献^[4] $SO_4^{2-}/CoFe_2O_4$ 催化酯化反应的转化率为 80% (反应 5h 后), 酸强度 $H_0 < -14.5$, SO_4^{2-}/Fe_2O_3 催化酯化反应的转化率为 71.68% (反应 10h 后), 其酸强度在 100% 硫酸和 SO_4^{2-}/TiO_2 之间, 即 $-11.93 < H_0 < -14.5$ 。上述文献中催化剂均以氢氧化物为前驱体。按相同方法评价, 本实验制得的 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 催化酯化反应的转化率超过 80% (反应 3.5h 后)。所以, 推测其酸强度 $H_0 < -14.5$, 这反映出由纳米 Fe_2O_3 制备的固体超强酸催化活性是比较高的。

以纳米 Fe_2O_3 为前驱体制备固体超强酸与用 $Fe(OH)_3$ (或无定形 Fe_2O_3) 为前驱体制备固体超强酸的条件不同。原因可能在于: 纳米 Fe_2O_3 可以在较高浓度的 H_2SO_4 溶液中浸泡, 浓度越高、吸附的 SO_4^{2-} 越多, 表面活性中心越多, 催化活性越高, 而 $Fe(OH)_3$ 则在较高浓度的 H_2SO_4 溶液中溶解成盐得不到固体超强酸; 纳米 Fe_2O_3 具有一定的晶型, 不必经高温焙烧转型, 只需低温烘干脱水即可, 而 $Fe(OH)_3$ (或无定形 Fe_2O_3) 不经高温焙烧转型则不具备催化活性^[1]。处理液 H_2SO_4 浓度低, 焙烧温度高, 会造成酸活性中心数目少, 催化活性低。所以前一种催化剂的催化效果好。

2.3 催化剂的再生

将前一次使用后的催化剂烘干, 按第一次制备催化剂条件再生, 以后反复如此。表 4 是不同使用次数对纳米 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 催化效果的影响。可见反复使用 5 次后, 转化率没有降低。

3 结 论

(1) 制备催化剂时, H_2SO_4 浓度高, 浸泡时间短, 活化温度低, 活化时间短, 则乙酸转化率高, 催化活性高。处理液中引入 La^{3+} 离子并没有达到提高催化活性的目的。进行酯化反应时, 增加催化剂用量以及提高醇酸比都能使转化率提高。

(2) 本实验催化剂较好的制备条件是: H_2SO_4 浓度: $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 浸泡时间: 1h; 活化温度: 167°C ; 活化时间: 1h。当催化剂用量为 5%, 醇酸比为 3:1 时,

反应 3.5h 后的酯化率为 80.77%。

(3) 纳米固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的催化性能高于浓硫酸的催化性能, 与其它固体超强酸催化剂比较, 推断出其酸强度 $H_0 < -14.5$ 。

(4) 该催化剂经 H_2SO_4 溶液浸泡、活化后再生, 可重复使用。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Shu-Hua(张术华), MAO You-An(毛友安)
Huaxue Yanjiu Yu Yingyong(Chemistry Research and Application), **1997**, *9*(4), 327.
- [2] CUI Bo(崔 波), JIN Qing(金 青) *Gongye Cuihua(Industry Catalysis)*, **2000**, *8*(2), 15.
- [3] LIN Jin(林 进), LIU Hua-Ting(刘华亭), ZHAO Ru-Qi(赵汝琪) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, *16*(5), 829.
- [4] LIN De-Juan(林德娟), SHEN Shui-Fa(沈水发), PAN Hai-Bo(潘海波) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, *16*(5), 761.
- [5] YIN Xi-Liu(尹喜林), HAN Huan-Mei(韩唤梅) *Shirou Huagong(Petrochemical Technology)*, **1994**, *23*(1), 22.

Study on Preparation of Nano Solid Superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ used as a Catalyst to Synthesize Acetic Ether

WANG Shao-Yan ZHANG Zhi-Qiang LU Yu-Zhen HOU Xin

(Anshan Institution of Iron and Steel Technology Chemical Engineering School, Anshan 114002)

Nano solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ has been prepared by immersing nano Fe_2O_3 powder into sulphuric acid and activating it. Its activity has been examined by acting as a catalyst to synthesize acetic ether. The effects of varied factors in superacid preparation and esterification have been analyzed by uniform design. The results of test indicate that the better reaction conditions are: $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: $2.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; immersing time: 1h; calcining temperature: 167°C and calcining time: 1h; The size of nano solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ attained under these conditions is less than 50nm. When the amount of catalyst is 5% (based on mass of acetic acid) and the molar ratio of ethanol to acetic acid is 3:1, the conversion of acetic acid was over 80% after 3.5hours. This catalyst can be regenerated by being immersed into sulphuric acid and activated. Its acidity(H_0) was deduced to be smaller than -14.5 .

Keywords: preparation nano $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ catalytic synthesis acetic ether