维普资讯 http://www.cqvip.com



# 纳米复合固体超强酸 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 的制备与催化合成癸二酸二乙酯的研究

金华峰*,[1] 李文戈[2]
([1] 安康师范专科学校化学系,安康 725000)
([2] 清华大学材料科学与工程系,北京 100084)

以硫酸盐为原料,添加 NaOH 和 $NaHCO_3$ 以制备出碱式碳酸盐前驱体、合成出新型的纳米固体超强酸催化剂 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$,经 XRD、BET、IR 等检测,粒径为 35nm,比表面积很大($137m^2 \cdot g^{-1}$),粒度均匀。首次以该固体酸为催化剂,癸二酸和无水乙醇为原料合成癸二酸二乙酯,考察了影响反应的因素。结果表明,醇酸摩尔比为 4.0:1,催化剂用量为 1.0g(癸二酸 0.1mol),带水剂苯 15mL,反应时间 2.5h 是最佳反应条件,酯化率可达 91%,并推断出该催化剂的酸强度 $-16.02 < H_0 < -14.52$.

关键词: 纳米复合固体超强酸 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 癸二酸二乙酯 催化 合成
分类号: O641.81 TQ655 O625.21

固体超强酸催化剂作为一类新型的绿色工业催化材料,已成为化工、环保、食品等工业关注的焦点之一,其中 $SO_4^{2-}/M_nO_m$ 型的超强酸催化剂由于制备方法简单、热稳定性好、高酸催化活性、易分离和不腐蚀设备等优点。在酯化、裂解、烷基化、聚合等合成工业有着广泛的应用前景[1-3]。但常规多相催化过程的量子效率较低(约4%),使该技术的广泛工业应用受到一定的制约。许多研究工作表明,$SO_4^{2-}/Fe_2O_3$ 的酸强度较低($H_0 = -13.0$),过渡金属离子掺杂、表面螯合等改性技术的引入,能改善量子效率偏低的状况,若再把纳米技术用于 $SO_4^{2-}/M_nO_m$ 型固体超强酸的制备将可以大大提高超强酸的表面活性及催化能力,鉴于此,本文采用了共沉淀、加入表面活性剂(PEG-600)、醇洗涤及慢速退火等联合手段,以减小所制催化剂的粒径,增大其比表面积,拟合成出纳米复合固体超强酸催化剂 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$,并用合成的纳米固体酸催化合成癸二酸二乙酯的反应,酯化率达91%。癸二酸二乙酯是无色或淡黄色液体,有水果香气,主要用于配制葡萄、梨等香精及香精溶剂,也作为有机合成中间体。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用共沉淀和浸渍法制备纳米复合固体超强酸 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$。以 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 为原料,按 $(Fe^{2+})/(Zn^{2+})$ 的摩尔比为 2.0:1 称量,混合后研细,按 $(NaOH)/(Fe^{2+})$ 摩尔比为 1.8:1 加入 NaOH 溶液,并加入一定量分散剂 PEG-600,电磁搅拌数分钟。再按 $(NaHCO_3)/(Fe^{2+})$ 摩尔比为 2.0:1 加入 $NaHCO_3$ 粉末,调节 pH = 9.0,搅拌 10min。沉淀经 10h 陈化,抽滤后用有机醇洗涤至中性,以除去杂质离子,将沉淀物 100℃烘干,得纳米铁酸锌前驱体 $ZnFeO(OH)_2$,把前驱体分成两份,一份加入 0.5 $mol \cdot L^{-1}(NH_4)_2SO_4$(按 15 $mL \cdot g^{-1}$ 前驱体)浸泡 1 天,红外烘干后研磨至少小于 100 目粉粒,与另一份分别放入马弗炉内,在 $N_2$ 气氛及 500℃下焙烧 2h 后,采用慢速退火方法降低温度,取出冷却至室温,得所需的纳米固体超强酸 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 和纳米粉末 $ZnFe_2O_4$ 样品。所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

### 1.2 测 试

收稿日期:2001-08-07。收修改稿日期:2001-09-17。
中国石油天然气集团公司科学研究与开发项目(No. 990816-13),陕西省教育厅自然科学专项(No. 01JK203)。
*通讯联系人。
第一作者:金华峰,男,35岁,讲师,理学学士;研究方向:纳米材料制备及应用研究。

维普资讯 http://www.cqvip.com



X 射线衍射分析（XRD）用 D/max-ⅢC 型 X 射线粉末衍射仪（日本理学），Cu 靶 $K\alpha$（$\lambda=0.154$ nm），管压 40kV，管流 50mA，录取样品的 XRD 谱以确定物相和样品的平均粒径 $d$；用 GEMINI2360 型氮气吸附全自动表面分析仪测定样品的比表面积，测定方法：双气路法（$N_2$ 为吸附质，$H_2$ 作载气），液氮温度；用 FTIR M1730 傅立叶变换红外分析仪（德国 Perkin-Elmer 公司）测定 IR 谱，KBr 压片；上海产 WZS-1 型阿贝折射仪测定合成酯的折光率。

### 1.3 癸二酸二乙酯的合成

在装有温度计、分水器和回流冷凝器的四颈烧瓶中，加入一定量的癸二酸、无水乙醇、苯和纳米复合 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 催化剂，摇匀后，取样测定其酸值，然后加热回流分水，至几乎无水分出为止，将带水剂苯蒸出，反应物冷却后过滤分离催化剂，按酸值法测定反应酯化率。

$$\text{酯化率}(\%)=\left(1-\frac{\text{反应后体系的酸值}}{\text{反应前体系的酸值}}\right)\times 100\%$$

减压蒸馏收集沸点 136～138℃/400Pa 的馏分为产品。其含量大于 98%，产品的红外谱图与标准谱图一致，折光率与文献值相符合[5]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析结果

催化剂 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 在 500℃焙烧 2h 下的 XRD 谱图（图 1）可以看出，未加入 $SO_4^{2-}$ 的样品有很好的晶相，符合 $ZnFe_2O_4$ 反尖晶石结构[6]，而经 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液处理后，$SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 与 $ZnFe_2O_4$ 的 XRD 谱图有所不同，除显示出焙烧后残余 $(NH_4)_2SO_4$ 成份的衍射峰外，衍射峰强度均有所减弱，$ZnFe_2O_4$ 衍射峰的位置出现宽化现象，这说明样品为不太完整的晶态超微粒子，$SO_4^{2-}$ 的存在可阻止晶相的成长，使粒度细化，并可使比表面积增加。样品的平均粒径 $d$ 可由最强衍射峰（101）面的半高宽 $\beta$，运用 Scherrer 公式求得[7]：

$$d=K\lambda/(\beta\cos\theta)$$

式中 $K$ 为 Scherrer 常数，$\beta$ 为半高宽（rad）时，$K=0.89$，$\lambda$ 为 X-射线的波长，$\theta$ 是晶体半衍射角，$2\theta$ 在 20～80℃之间的衍射数据。$SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 粒径 $d=35$nm，$ZnFe_2O_4$ 粒径 $d=60$nm；均属于纳米材料。

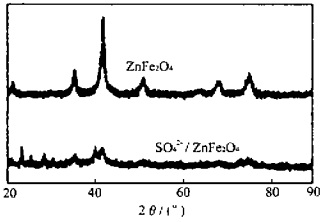



图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of catalyst

#### 2.1.2 BET 分析结果

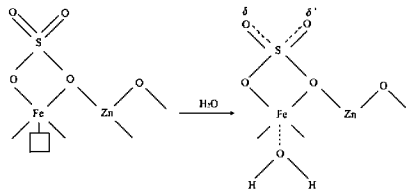
利用全自动表面分析仪对两种样品的比表面积进行了测试，结果见表 1：

表 1 催化剂微粒的比表面积

Table 1 Specific Surface Area of the Particles

| catalyst | $ZnFe_2O_4$ | $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ |
|---|---|---|
| $\sigma/(m^2\cdot g^{-1})$ | 41.5 | 137.0 |

由此可进一步说明，$SO_4^{2-}$ 的加入引起催化剂颗粒的细化和比面积的显著增大，这样大的比表面积极有利于量子效率的提高，催化活性将显著提高。文献[2]报道了 $SO_4^{2-}/Fe_2O_3$ 的表面结合形式为无机双齿螯合状，其 S=O 的振动频率对应的 IR 振动峰出现在 900～1400cm$^{-1}$，即 1240，1140，1020 和 924 cm$^{-1}$，而该纳米复合样品的 IR 分析显示正好存在这四个峰，峰值数据为 1247，1121，1064，968cm$^{-1}$，说明合成的 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 的表面与 $SO_4^{2-}$ 的结合构型也是无机双齿螯合状配位型，由于双配位中的 S=O 有很强的吸电子诱导效应，强烈地增强了金属离子的 Lewis 酸性，这种强 Lewis 酸位吸附水分子后，对水分子中的电子有强的相互作用，产生强的 Brönsted 酸位，增强了样品的酸性，从而表现出超强




Lewis acid site　　Brönted acid site

维普资讯 http://www.cqvip.com



表 2　酯化率的影响因素

Table 2　Effect of Different Factors on Conversion

| effects | alcohol amount/mol | catalyst amount/g | reaction time/h | benzene amount/mL | conversion/% |
|---|---|---|---|---|---|
| reaction time/h | 0.4 | 1.0 | 1.0 | 15 | 83.6 |
| | 0.4 | 1.0 | 2.0 | 15 | 88.2 |
| | 0.4 | 1.0 | 2.50 | 15 | 91.0 |
| | 0.4 | 1.0 | 3.0 | 15 | 89.7 |
| catalyst amount/g | 0.4 | 0.5 | 2.5 | 15 | 83.4 |
| | 0.4 | 0.8 | 2.5 | 15 | 89.2 |
| | 0.4 | 1.0 | 2.5 | 15 | 91.0 |
| | 0.4 | 1.2 | 2.5 | 15 | 89.3 |
| alcohol amount/mol | 0.2 | 1.0 | 2.5 | 15 | 82.1 |
| | 0.3 | 1.0 | 2.5 | 15 | 85.0 |
| | 0.4 | 1.0 | 2.5 | 15 | 91.0 |
| | 0.45 | 1.0 | 2.5 | 15 | 89.4 |
| benzene amount/mL | 0.4 | 1.0 | 2.5 | 10 | 89.5 |
| | 0.4 | 1.0 | 2.5 | 15 | 91.0 |
| | 0.4 | 1.0 | 2.5 | 20 | 89.7 |

酸的性质, 这与催化结果 2.2 相一致。Lewis 酸位和 Brönsted 酸位产生的机理可简单地表示为:

2.1.3　催化剂酸强度测定

已知 100% 的硫酸的强度用 Hammett 酸函数 $H_o$ 表示为: $H_o = -11.94$[1], 固体超强酸的酸度应为 $H_o < -11.94$。本实验合成的纳米复合固体酸 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 的酸强度用 Hammett 指示剂 2, 4- 二硝基甲苯 ($H_o = -13.75$)、2, 4- 二硝基氟苯 ($H_o = -14.52$)、1, 3, 5- 三硝基苯 ($H_o = -16.02$) 变色反应测定[2]。测试结果表明, 该催化剂能使 2, 4- 二硝基甲苯指示剂显著变色, 使 2, 4- 二硝基氟苯变色, 使 1, 3, 5- 三硝基苯变色不明显, 所以该催化剂的酸强度为 $-16.02 < H_o < -14.52$, 具很强的酸性。

## 2.2　反应条件筛选及催化剂活性评价

催化酯化反应中癸二酸的用量固定为 0.1mol。将不同因素对酯化率的影响结果列于表 2。结果表明, 随时间的延长, 酯化率逐渐提高, 最佳反应时间为 2.5h。随着催化剂用量的增加, 酯化率提高, 且催化剂用量很少即可起到较高催化效率, 理想的催化剂用量为 1.0g。增加乙醇用量有利于酯化率提高, 这是有利于平衡反应向右 (产物) 进行的原因, 当然, 乙醇还是溶剂, 而且共溶脱水也要消耗少量的乙醇, 因此, 乙醇的用量应大于理论的醇酸摩尔比 (2∶1), 但提高到一定程度时酯化率将下降, 这是由于醇用量的增加在一定程度上降低了酸和催化剂的相对浓度, 使酯化率下降, 故最佳的醇酸比为 4.0∶1。

酯化反应是一个可逆反应, 加入苯作带水剂有利于酯化反应的进行。但其用量要适宜, 减少带水剂或不加带水剂, 均使酯化率降低, 酯化反应温度也不易控制, 若加入过多的带水剂, 一方面可降低醇和酸的浓度, 另一方面还使反应温度降低, 当酯化反应总速率由生成水排出速率控制转为酯化反应动力学控制后, 继续增加带水剂量, 也使酯化率降低。结果表明, 该反应的带水剂最佳用量为 15mL。

由表 2 结果可见: 在最佳反应条件下, 酯化率可高达 91%。

## 2.3　催化剂再生性能考察

为了考察催化剂的重复使用效果, 催化剂的第二次使用是将使用一次后的试样蒸干, 再加入反应体系, 而后反复之。表 3 是不同使用次数的纳米复合 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 催化剂的酯化反应结果, 可见, 催化剂经再生后反复使用, 对酯化率影响不大, 所以催化剂具有相当的稳定性, 可重复使用。

表 3　催化剂重复使用反应结果

Table 3　Effect of Repeatedly Used Catalysts

| time | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| conversion/% | 91.0 | 90.4 | 88.7 | 87.4 | 86.8 | 86.2 | 85.4 |

## 2.4　与浓硫酸做催化剂的比较

在相同的条件下, 用硫酸做催化剂催化合成癸二酸二乙酯, 浓 $H_2SO_4$ 反应 12h 后, 酯化率为 83%, 选择性为 91.2%。而用纳米复合 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ 做催化剂时, 酯化率为 91.0%, 选择性为 99.4%, 反应时间为 2.5h, 并且产品色泽好 (无色透明液体), 纯

维普资讯 http://www.cqvip.com



度高(≥98%,气相色谱分析),平均酯化率为88%,反应时间短,可重复使用7次,不腐蚀设备。

## 3 结 论

(1) 合成了新型纳米复合固体超强酸 $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$,粒径为35nm,比表面为137.0$m^2 \cdot g^{-1}$,酸强度为 $-16.02 < H_o < -14.52$。

(2) 在最佳反应条件为:醇酸物质的量比为4.0∶1;催化剂用量1.0g(癸二酸为0.1mol情况下);带水剂苯用量为15mL;反应时间为2.5h;酯化率高达91%,催化剂反复使用七次酯化率仍在85%以上,优于浓 $H_2SO_4$ 催化剂。

(3) 该催化剂活性高,后处理方便,成本低廉,不产生"三废"污染,便于工业化生产。

## 参 考 文 献


[1] JIANG Wen-Wei(蒋文伟) *Jingxi Huagong(Fine Chemicals)*, **1997**, **14**(1), 46.

[2] ZHANG Li(张 黎), WANG Lin(王 琳), CHENG Jian-Min(陈建民) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(1), 116.

[3] MAO Dong-Sen(毛东森), LU Guan-Zhong(卢冠忠), CHENG Qing-Ling(陈庆龄) et al *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **2001**, **64**(5), 278.

[4] ZHANG Si-Gui(章思规) *Hand Book of Fine Chemicals, Vol. 1*(精细有机化学品技术手册(上册)), Beijing: Science Press, **1992**, p706.

[5] LING Guan-Ting(凌关庭), WANG Yi-Yun(王亦云), TANG Shu-Chao(唐述潮) *Handbook of Food Additives, Vol. 1*(食品添加剂手册(上册)), Bengjing: Chemical Industrty Press, **1989**, p151.

[6] LI Xin-Yong(李新勇), FENG Liang-Bo(冯良波), LU Gong-Xuan(吕功煊) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese University)*, **1995**, **16**(10), 1495.

[7] HE Yu-Liang(何宇亮), CHENG Guang-Hua(陈光华), ZHANG Fang-Xiao(张仿肖) *Amorphous Semiconductor Physics*(非晶态半导体物理学), Beijing: China High Education Press, **1989**, p286.


# Preparation of Nano Solid Superacid $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ and Catalyzed Synthesis of Diethyl Sebacate


JIN Hua-Feng*[1] LI Wen-Ge[2]

([1] *Department of Chemistry, Ankang Teacher's College, Ankang* 725000)

([2] *Department of Material Science and Engineering of Tsinghua University, Beijing* 100084)



Ferrite nanocrystalline materials are prepared by roasting basic carbonate precursor synthesized with very fine crystalline grain by using sulfate, NaOH and $NaHCO_3$. The new nanosolid superacid $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ is prepared by using nanometer chemical technology. The structure of catalyst has been studied by XRD, BET and IR methods. The results show that $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ is superfine solid(35nm) belong to nanocrystal and has high specific surface area (137.0$m^2 \cdot g^{-1}$). The synthesis of diethyl sebacate from absolute ethanol and sebacic acid with solid superacid $SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$ as catalyst has been studied. The influence factors of the reaction had been investigated. The results showed that the optimum conditions are as follows. The weight of the catalyst was 1.0g (if the weight of sebacic acid was 0.1mol); molar ratio of absolute ethanol to sebacic acid was 4.0∶1; the reaction time was 2.5h; the taking water reagent(benzene) was 15mL. The yield of diethyl sebacate was about 91%. The catalytic activity and strength of acid ($-16.02 < H_o < -14.52$) were measured.



**Keywords:** **nanosolid superacid** **$SO_4^{2-}/ZnFe_2O_4$** **diethyl sebacate** **catalysis** **synthesis**