

硫酸钛的催化活性

廖德仲

(岳阳师范学院化工系 岳阳 414000)

关键词 硫酸钛, 焙烧, 环己酮缩酮, 丁二酸二丁酯, 催化活性

中图分类号: O624.42⁺1; TQ244.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)04-0403-03

传统化学工业中酸催化过程不少, 如缩酮化反应, 酯化反应等。缩酮和羧酸酯的品种多, 产量大, 应用广泛。传统生产工艺中, 大多采用液体 H_2SO_4 作催化剂, 由于 H_2SO_4 的酸性强, 且具有脱水性能和氧化性能, 导致生产中的副反应多, “三废”的排放量大, 给环境保护造成很大压力。要缓解或消除这种压力, 应采用温和的固体酸, 已有不少新的尝试, 应用在环己酮缩酮合成中的有: 分子筛^[1]、杂多酸^[2]、铈酸^[3]等; 应用在酯化反应中的有: 水合氧化锆^[4]、硫酸铁^[5]、硫酸锆^[6]等。作者在前文中报道硫酸钛具有较好的催化酯化性能^[7], 但该化合物易潮解。有文献报道^[8], 一些无机盐经焙烧后, 催化活性也较好。本文中硫酸钛焙烧, 使其部分分解, 目的在于既保持原有的活性结构, 又消除吸湿性, 提高稳定性。用吸附吡啶的 IR 谱表征其表面的酸性质, 用环己酮与 1, 2-丙二醇的反应和丁二酸二丁酯的合成来考察其酸催化性能。关于本文的研究结果, 目前, 尚未见有相同的报道。

试剂和仪器: 实验中所用环己酮、1, 2-丙二醇、丁醇和甲苯均为分析纯, 含量 > 99% (湖北大学化学试剂厂); 丁二酸为化学纯, 含量 99.5% (上海化学试剂总公司)。Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), GS122 型气相色谱仪(上海分析仪器总厂)。

催化剂制备及表征: 取一定量的硫酸钛, 研细后, 置于坩锅中, 在马福炉中分别于 400、450 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h, 冷却后研磨, 过 0.149 mm 筛, 干燥保存备用, 制得样品分别记为 T-400、T-450、T-500。

测定催化剂吸附吡啶的红外光谱, 考察催化剂表面的酸性质, 样品制备方法参见文献[8]。

催化缩酮化反应活性测定: 将一定摩尔比的酮、醇、催化剂和带水剂甲苯加入反应瓶中, 加热回流分水, 至无水分出时, 停止反应。反应混合物经水洗、干燥, 蒸馏收集沸点处的馏分, 气相色谱测含量, 计算产率。

催化酯化活性测定: 将一定摩尔比的酸、醇和催化剂加入反应瓶中, 一定温度下加热回流分水, 至无水分出时, 取样测定混合物的酸值, 根据酸值的变化^[6]计算转化率。

结果与讨论

催化剂表面酸性分析: 利用催化剂表面吸附的吡啶作探针, 测定其 IR 谱图, 可知其表面酸性^[9]。一般情况下, IR 谱图中 1450 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Lewis 酸点的特征吸收峰, 1540 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Brönsted 酸点的特征峰, L 酸和 B 酸均可产生 1490 cm^{-1} 处的吸收峰。图 1 是 T-400、T-450 和 T-500 吸附吡啶的 IR 谱图。从图中可以看出, 3 种催化剂在 1538 cm^{-1} 处有中强吸收峰, 另外在 1487 cm^{-1} 处均有吸收峰, 2 峰面积基本相当, 在 1450 cm^{-1} 附近未见明显吸收峰, 可见该类催化剂表面存在单纯的 Brönsted 酸中心。而且随着焙烧温度的升高, 1487 和 1538 cm^{-1} 处的峰强度均相应减弱。

硫酸钛分子中含有结晶水, 其结构不稳定, 在空气中易潮解, 其同族的 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有 Brönsted 酸性, 其 B 酸是由分子中的结晶水产生的^[6]。作者认为, 含结晶水的硫酸钛应与之类似, 分子中的结晶水也可以产生 B 酸酸性。有人认为, 对 B 酸来说, 结晶水含量越多, B 酸酸性越强^[8]。但本文认为, 结晶

水多, B 酸的酸性位就多, 酸量就大。吸收峰的高度应对应于表面酸量。焙烧后, 硫酸钛的 B 酸性质是由剩余的结晶水产生的, 焙烧温度高, 剩余的结晶水少, B 酸的酸量就小, 吸附吡啶的量就减少, 在红外谱图中吸收峰减弱。这是 3 种催化剂随焙烧温度的升高 IR 谱图中吡啶的吸收峰依次减弱的原因。

催化缩酮合成活性: 以环己酮缩 1, 2-丙二醇的反应为探针, 考察催化剂的活性。环己酮及 1, 2-丙二醇用前经 4A 分子筛干燥, 重蒸。反应条件如下: 环己酮 0.20 mol, 1, 2-丙二醇 0.26 mol, 甲苯 20 mL, 反应温度 140 °C, 3 种催化剂 T-400、T-450、T-500 的用量均为 0.8 g, 至无水分出时停止反应, 所需时间分别为 50、60 和 75 min, 产率分别为 89%、89% 和 88%。经测定产物的 $n_D^{20} = 1.449\ 1$ (文献值^[1]

1.449 0), 含量 99%, IR 谱中主要吸收峰有: 2 936、2 863、1 447、1 363、1 280 和 1 108 cm^{-1} , 与文献报道的基本相符^[3]。说明 3 种催化剂均有较好的活性, 最后的产率无差异, 但催化活性的差异表现在反应时间上。焙烧温度较低的, 反应时间较短, 催化活性较好; 焙烧温度较高的, 反应时间较长, 催化活性较差。这种差异正好对应于催化剂表面 B 酸量的变化。

催化酯化活性: 以丁二酸二丁酯的合成作为探针反应, 考察催化剂的催化酯化活性, 反应中为了保证充分的回流, 丁醇过量较多。3 种催化剂 T-400、T-450 和 T-500 的用量均为 1.0 g, 其它反应条件如下: 丁二酸 0.2 mol, 丁醇 0.7 mol, 油浴加热温度 145 ~ 148 °C, 至无水分出时停止反应, 所需时间分别为 80、100 和 120 min, 相应的转化率分别为 96.9%、97.0% 和 96.7%。所得混合物经碱洗、水洗、干燥、脱醇、减压蒸馏, 收集 130 ~ 132 °C/2 kPa 的馏分, 气相色谱测得含量为 99%, IR 谱图中在 1 743 cm^{-1} 处有酯羰基的特征吸收峰, 与结构相符。因此, 3 种催化剂均有较好的催化酯化活性, 最后的产率无差异, 差异同样体现在反应时间上, 且与上述催化缩酮化反应的活性顺序一致。

催化剂重复使用性能: 选择 T-450 作催化剂, 考察其在丁二酸二丁酯合成中的重复使用性能, 每次反应完后过滤回收的催化剂直接用于下次反应中, 反应条件同前。6 次实验的转化率为: 97%、96%、95%、95%、95% 和 95%, 使用 6 次后催化剂未变色, 仍可继续使用, 可见催化剂具有极好的重复使用性能。

硫酸钛经高温焙烧后, 其表面存在明显的 Brönsted 酸点, 在环己酮缩 1, 2-丙二醇和丁二酸二丁酯的合成中催化活性好, 反应时间短, 产率高, 重复使用性能好, 是一类新型固体酸, 具有工业应用的价值。

参 考 文 献

- 1 WANG Cun-De(王存德), QIAN Wen-Yuan(钱文元). *Chem World*(化学世界)[J], 1993, (1): 20
- 2 ZHANG Min(张敏), WANG Xiao-Yong(王小勇), CHEN Ai-Min(陈爱民). *Petrochem Tech*(石油化工)[J], 2000, 29(11): 853
- 3 ZHANG Liang-Bing(张良兵), TIAN Zhi-Xin(田志新), GONG Jian(龚健), et al. *Fine Chem*(精细化工)[J], 2000, 17(1): 30
- 4 Kyoto T, Makoto S, Hajime M. *Bull Chem Soc Jpn*[J], 1989, (62): 2 353
- 5 Zhang G S. *Synth Commun*[J], 1998, 28(7): 1 159
- 6 LI Feng(李峰), HE Jing(何静), DU Yi-Bo(杜以波), et al. *Chin J Catal*(催化学报)[J], 1998, 19(6): 583
- 7 LIAO De-Zhong(廖德仲), HE Jie-Yu(何节玉). *Chemistry*(化学通报), 2001, 63(2): W01 012
- 8 TANG Dong-Yan(唐冬雁), ZHOU Yu-Hong(周育红), LIU Zhi-Gang(刘志刚), et al. *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 1999, 16(4): 37
- 9 SHE Li-Qin(余励勤), LI Xuan-Wen(李宣文). *Petrochem Tech*(石油化工)[J], 2000, 29(8): 621

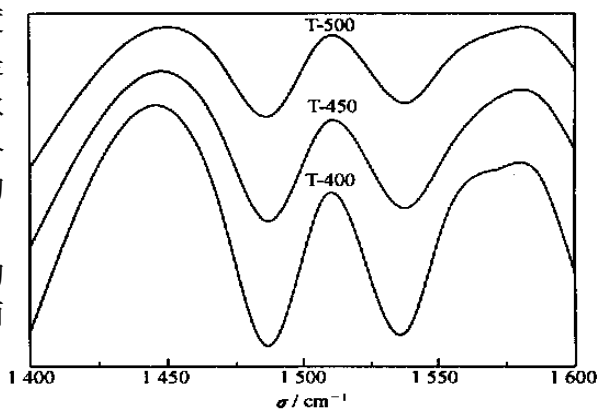


图 1 催化剂吸附吡啶的 IR 谱图

Fig. 1 The IR spectra of catalyst surface with adsorbed pyridine

The Catalytic Activity of Titanium Sulfate in Ketalization and Esterification

LIAO De-Zhong

(Department of Chemical Engineering, Yueyang Normal College, Yueyang 414000)

Abstract The titanium sulfate catalyst was prepared by calcination at 400 ~ 500 °C. IR spectra of pyridine adsorption showed the presence of Brønsted acid sites on its surface. The catalysts had good activity in ketalization between cyclohexanone and 1, 2-propanediol with yield being 89% in reaction conditions; molar ratio of cyclohexanone to 1, 2-propanediol 1:3, catalyst amount 4% based on the mass of cyclohexanone, 140 °C and 50 ~ 75 min. In esterification of succinic acid with butanol the yield of dibutyl succinate was 97%. The catalyst could be reused through regeneration.

Keywords titanium sulfate, calcination, cyclohexanone ketal, dibutyl succinate, catalytic activity

中国化学会第八届应用化学年会第一轮通知

受中国化学会委托, 2003 年第八届全国应用化学年会由陕西师范大学化学与材料科学学院和陕西师范大学应用化学研究所承办, 会议拟于 2003 年 9 月 21 日至 25 日在陕西师范大学召开。

本次会议得到了国家自然科学基金委员会的资助, 并受其委托对当前国际应用化学领域的研究动态、热点、发展趋势以及新的学科增长点进行评估、研讨, 提出国家自然科学基金委员会化学部在应用化学学科发展中应该优先资助的研究领域和方向, 以及需采取战略部署的建议或规划。

本次会议已特邀了两院院士及外籍、港台等国内外著名专家学者到会。会议期间还将安排组织新仪器、新产品发布活动, 欢迎从事应用化学科研、开发和教学的各类人士参加。

会议主题: 无处不在的应用化学, 走向绿色的应用化学

会议形式: 大会报告、分组报告、墙报展讲和座谈

会议内容: 1. 自然资源综合利用中的应用化学; 2. 新材料制备与开发中的应用化学; 3. 环境保护与监测中的应用化学; 4. 文物保护与修复中的应用化学; 5. 化学工业绿色化中的应用化学; 6. 应用化学学科发展与人才培养(座谈)。

稿件要求: 参会论文必须是未经公开发表的研究报告或综述(或摘要), 内容基本符合会议主题。论文(或摘要)务必于 2003 年 6 月 10 日前以电子邮件附件或激光打印稿(附软盘)形式寄交, 请注明会议论文; 论文审理印刷费须在寄交论文(或摘要)的同时寄出。论文经组委会审查通过后, 将收入会议论文集正式出版发行, 优秀论文将在《应用化学》、《化学通报》等刊物上发表。会议日程安排等具体内容, 将在第二轮会议通知(2003 年 7 月 10 日前发出)和陕西师范大学化学与材料科学学院主页(<http://www.chem.snnu.edu.cn>)上发布。

论文格式: A4(21 cm×29.7 cm)白色打印纸, 上、下、左、右各留 3 cm 空白; 标题用三号黑体字并居中; 作者另起一行, 用五号黑体字居中; 标题与作者行距为段前 6 磅; 与会作者用下划线标出; 单位用五号宋体居中; 正文用五号宋体, 单倍行距; 参考文献四字用五号黑体, 字间空一个字; 参考文献正文用小五号宋体, 英文用 10 号 Times New Roman 字体。论文审理印刷费: 80.00 元/页

会务费: 会议正式代表每人 800.00 元, 参会研究生每人 500.00 元; 会议期间食宿费用自理。

联系人: 刘少恒 王 晓 联系地址: 西安市长安南路 199 号 陕西师范大学化学与材料科学学院(710062)

联系电话: 029-5308442 传 真: 029-5307774 E-mail: yhyh@snnu.edu.cn

中国化学会第八届应用化学年会筹备组
陕西师范大学化学与材料科学学院(代章)

2002 年 10 月