

负载型硫酸锆催化剂催化合成乙二醇单乙醚乙酸酯

傅鹏远, 杨 春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以活性炭为载体, 采用浸渍法制备了系列负载型硫酸锆催化剂 ZS/AC, 用 FT-IR、XRD、N₂ 吸附-脱附、EDS 等技术对催化剂进行了表征. 结果表明, 负载量较低时, 硫酸锆能很好地分散在载体上; 负载量 ≥ 40% 时, 有四水硫酸锆晶相出现. 该系列催化剂对乙二醇单乙醚与乙酸的酯化反应有很高的催化活性, 且对目标产物乙二醇单乙醚乙酸酯的选择性为 100%. 在最佳的负载量和反应条件下, 乙二醇单乙醚的转化率高达 97%, 极具工业应用价值.

[关键词] 硫酸锆, 活性炭, 乙二醇单乙醚乙酸酯, 酯化

[中图分类号] O 643 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)03-0071-05

Synthesis of 2-ethoxyethanol Acetate Catalyzed by Supported Zirconium Sulfate Catalysts

Fu Pengyuan, Yang Chun

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract A series of activated carbon-supported zirconium sulfate catalysts ZS/AC, were prepared by impregnation. The catalysts were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption and X-ray energy dispersive spectrometry (EDS). It was found that zirconium sulfate could be well dispersed on the support at lower loading level, but existed partially as small agglomerate crystalline particles at loading higher than 40%. These catalysts exhibited excellent catalytic performance for esterification of 2-ethoxyethanol with acetic acid, and the selectivity to 2-ethoxyethanol acetate was 100%. Under optimal loading level and reaction conditions, the conversion of 2-ethoxyethanol is as high as 97%, promising for industrial application.

Key words zirconium sulfate, activated carbon, 2-ethoxyethanol acetate, esterification

乙二醇单乙醚乙酸酯是新一代万能溶剂, 由于其分子内部存在双官能团, 因此对纤维素、树脂等多种高分子材料有良好的溶解能力, 有着十分广泛的用途. 目前国内乙二醇单乙醚乙酸酯的生产, 一般采用浓硫酸为催化剂, 尽管以浓硫酸催化此反应有着较高的催化活性, 但是也存在着诸如副反应多, 设备腐蚀严重, 易造成环境污染等种种弊端. 为克服以浓硫酸为催化剂带来的这些弊端, 人们一直在探索以新型的催化剂取代硫酸. 使用杂多酸^[1]、粘土^[2]、强酸性阳离子交换树脂^[3]等作为催化剂都是一些较为成功的尝试.

近年来, 硫酸锆作为一种新型催化剂引起了人们的关注. 它具有低毒、催化活性高、廉价、易处理等一系列优点, 是一种很有潜力的“绿色”催化剂. Juan 等^[4]将硫酸锆作为催化剂用于油酸和正丁醇的酯化反应中, 获得了比较好的结果. 但是, 硫酸锆的比表面积较小, 单位质量催化剂上可供利用的活性中心数目不多, 解决问题的方法是将其负载在各种高表面积的载体上^[5,6], 形成单分散状表面相, 使活性中心充分暴露出来, 最大限度地发挥其催化效能.

活性炭具有较高的比表面积, 良好的疏水性和丰富的微孔结构, 被广泛用作催化剂的载体^[7,8]. 本文制备了 ZS/AC 催化剂, 应用于乙二醇单乙醚和乙酸的酯化反应. 结果表明, 此催化剂不仅有很高的催化活

收稿日期: 2008-10-15

通讯联系人: 杨春, 研究员, 研究方向: 多相催化. E-mail: yangchun@njjnu.edu.cn

性,而且对目标产物乙二醇单乙醚乙酸酯有 100% 的选择性.

1 实验部分

1.1 活性炭的预处理

按文献 [9] 的方法对商品活性炭进行预处理,以除去其中的酸、碱性杂质.具体过程如下:称取一些活性炭,先后用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液和 0.1 mol/L 的盐酸溶液各浸泡 1 h,抽滤,然后将活性炭置于 30% (体积分数) 的硝酸溶液中回流 2 h,抽滤,用水洗至中性,干燥备用.

1.2 制取不同负载量的 ZS/AC

采用浸渍法制备不同负载量的硫酸锆催化剂,具体过程如下:将一定量的四水硫酸锆 (ZS) 溶于 30 mL 去离子水中,加入一定量的经上述预处理的活性炭 (AC),搅拌 24 h,80°C 将水缓慢蒸干,湿润的样品继续于 80°C 的烘箱中干燥至干.所得样品以 x ZS/AC 表示,其中 x 代表 ZS 在催化剂中的质量百分数.

1.3 催化剂表征

红外光谱在 Bruker Tensor 27 型 FT-IR 光谱仪上进行, KBr 压片. 广角 XRD 分析在日本理学公司 D/max-rc 型转靶 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$. 低温 N_2 吸附-脱附数据在 Micromeritics ASAP 2020M 型吸附仪上获得, 样品于 300°C 预脱气 6 h. EDS 分析在 JSM-5610LV 型 X 射线能谱仪上进行, 加速电压 15 kV.

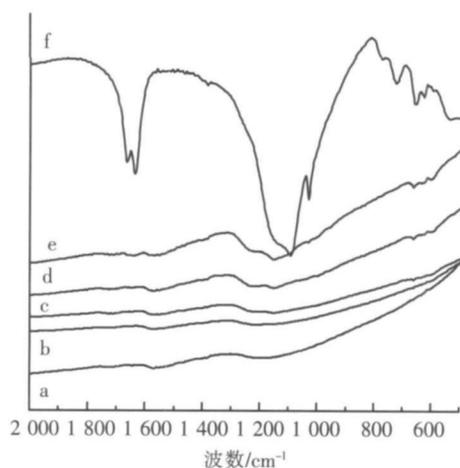
1.4 酯化反应

酯化反应在带有磁力搅拌器、分水器和回流冷凝管的三口烧瓶中进行. 将催化剂、乙二醇单乙醚、乙酸和带水剂甲苯一起加入, 缓慢升至反应温度, 并稳定在此温度持续搅拌反应 4 h. 除特别说明外, 反应温度为 120°C, 催化剂用量为醇质量的 5% (使用纯四水硫酸锆做催化剂时, 其用量为醇质量的 0.5%, 其中活性组分的用量与 10% ZS/AC 相当), 带水剂甲苯的用量为反应物总质量的 15%, 酸/醇摩尔比 = 1.3:1. 每隔一小时取样一次, 进行气相色谱分析. 反应活性用乙二醇单乙醚的转化率表示. 气相色谱采用 Varian 公司 SP3400 型色谱仪, 色谱柱为 30 m SPB-5 毛细管柱, 氢火焰离子检测器 (FID).

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

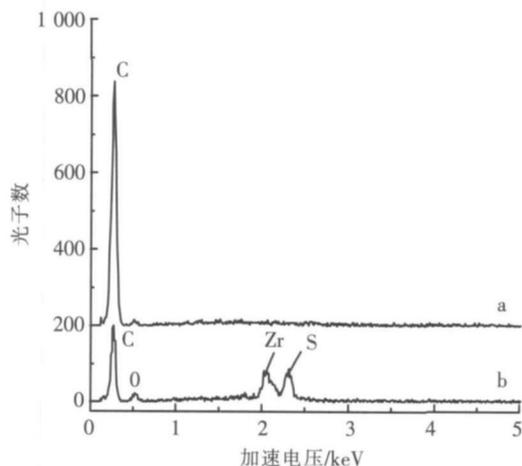
图 1 为不同硫酸锆负载量的 ZS/AC 的 FTIR 谱图. 通过比较可以看出负载样品在 594 cm^{-1} 、 626 cm^{-1} 、 660 cm^{-1} 和 1156 cm^{-1} 处出现硫酸锆的特征峰, 其中前 3 个峰为 SO_4^{2-} 离子的基频振动峰, 1156 cm^{-1} 处的峰为 S=O 键的伸缩振动峰^[10]. 且随负载量增大, 这些峰愈加明显. 这表明硫酸锆已经进入了 ZS/AC 样品.



(a) AC, (b) 10%ZS/AC, (c) 20%ZS/AC, (d) 30%ZS/AC, (e) 40%ZS/AC, (f) ZS

图 1 催化剂样品的 FTIR 谱

Fig.1 FTIR spectra of catalyst samples



(a) AC, (b) 30%ZS/AC

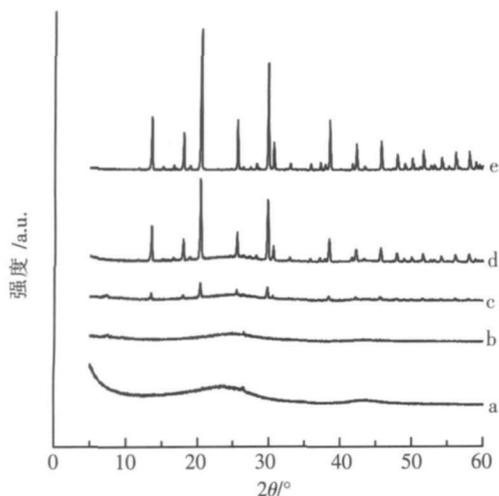
图 2 样品的 EDS 谱

Fig.2 EDS spectra of samples

图 2 为 AC 和 30% ZS/AC 的 EDS 谱图, 从图中我们可以清楚地看出样品的化学组成. 30% ZS/AC 样

品中包含 Zr, S, C, O 4种元素, 其中 C元素来自于活性炭, Zr, S和 O来自于硫酸锆, 这再一次说明硫酸锆进入了催化剂样品. Zr, S, O 3种元素的原子个数之比为 1: 1. 6: 7. 2, 基本符合 $Zr(SO_4)_2$ 的原子个数比 (1: 2: 8).

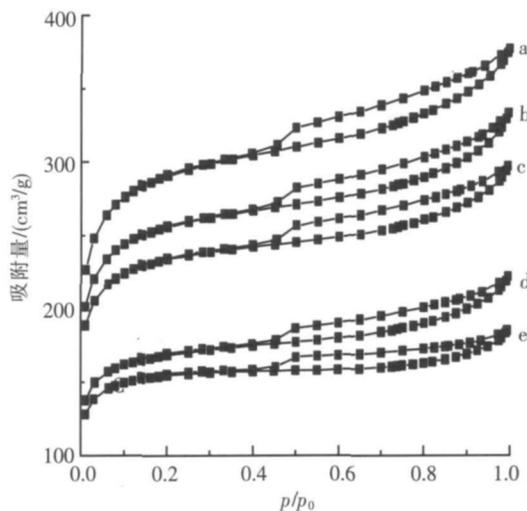
图 3 为各样品的 XRD 谱图, 通过比较可以看出, 硫酸锆在 $2\theta = 13.5^\circ, 18.0^\circ, 20.5^\circ, 25.6^\circ, 30.0^\circ, 30.7^\circ, 38.6^\circ, 42.3^\circ, 45.8^\circ$ 处有强的衍射峰 (图 3e), 为四水硫酸锆的特征峰. 将 ZS 与 AC 物理混合得到的 30% ZS/AC 样品 (图 3d) 也有很明显的硫酸锆衍射峰, 而浸渍制备的 30% ZS/AC 催化剂样品 (图 3b) 在相同区域没有任何衍射峰. 这表明, 浸渍法可将硫酸锆均匀地分散在载体表面, 在负载量 $\leq 30\%$ 的情况下, 没有聚集态的硫酸锆晶相形成. 然而, 当负载量 = 40% 时 (图 3c), 有弱的硫酸锆衍射峰出现, 表明此时样品中硫酸锆的分散度下降, 开始有硫酸锆晶相形成, 且仍为四水硫酸锆相.



(a) AC, (b) 30% ZS/AC, (c) 40% ZS/AC, (d) 物理混合 30% ZS/AC, (e) ZS

图 3 不同催化剂的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of catalysts



(a) AC, (b) 10% ZS/AC, (c) 20% ZS/AC, (d) 30% ZS/AC, (e) 40% ZS/AC

图 4 不同负载量的催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms of catalysts with different loading

样品的表面积和吸附特征可用 N₂ 吸附-脱附数据进行表征. 图 4 示出了不同负载量的 ZS/AC 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线. 可见, 样品 (尤其是负载量较大的样品) 的等温线接近 I 型吸附线, 并具有 H4 型滞后环, 表明样品具有微孔结构和尺寸均匀的狭缝状孔道^[11]. 样品的 Langmuir 表面积 (S_{Lang}) 和孔容 (V_p) 示于表 1. 可见, 随着硫酸锆负载量的增大, 催化剂的表面积和孔容逐渐减小. 比表面积从 $1322 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $694 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容从 $0.572 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降至 $0.280 \text{ cm}^3/\text{g}$. 这显然是因为硫酸锆进入到了活性炭的孔道中的缘故.

表 1 不同负载量样品的表面积和孔容

Table 1 Surface area and pore volume of samples with different loadings

样品	AC	10% ZS/AC	20% ZS/AC	30% ZS/AC	40% ZS/AC
$S_{Lang} (\text{m}^2/\text{g})$	1322	1161	1057	759	694
$V_p (\text{cm}^3/\text{g})$	0.572	0.501	0.448	0.333	0.280

S_{Lang} 为样品的 Langmuir 比表面积, V_p 为样品在 $p/p_0 = 0.98$ 时的单点总孔容.

2.2 催化剂在酯化反应中的催化性能研究

我们将 ZS/AC 催化剂用于乙二醇单乙醚和乙酸的酯化反应, 催化剂显示出很高的催化活性, 且没有副产物, 目标产物乙二醇单乙醚乙酸酯的选择性为 100%. 对高活性的催化剂, 反应 2~3 h 后活性基本稳定, 4 h 后反应可以结束. 不同负载量的 ZS/AC 催化剂上的反应活性示于图 5. 可以看出, 用纯活性炭作催化剂, 乙二醇单乙醚的转化率很低, 反应活性与不用催化剂时的空白活性相近. 用纯四水硫酸锆作催化剂, 反应活性明显提高, 但与活性组分用量相同的 10% ZS/AC 相比, 活性还是不及后者, 表明使用载体后, 有利于提高硫酸锆的催化效率. 而活性炭负载的硫酸锆催化剂, 催化剂活性很高; 且随着硫酸锆负载量增加, 乙二醇单乙醚的转化率逐渐增大; 负载量 $\geq 20\%$ 以后, 反应活性基本相近; 反应 4 h 时, 转化率可达 95% 以上. 然而, 当负载量增至 40% 时, 活性不再提高. 这可能是因为在这样的负载量下, 多余的硫酸锆在载体

上不再分散(见 XRD 结果), 表面活性中心的数目不再增加的缘故. 由此可见 30% 的负载量为最适宜的负载量.

反应物中酸/醇摩尔比对反应活性的影响示于图 6 酯化反应中增大某一反应物的量能加快反应速率和转化率. 由于乙酸价格更为便宜, 所以采用乙酸过量更为经济. 从图 6 可见, 当酸/醇摩尔比从 1.3 升至 1.5 时, 乙二醇单乙醚的转化率略有增加; 然而当酸/醇摩尔比继续升高至 1.7 时, 转化率开始下降, 这可能是因为乙酸量过大后, 会形成三元共沸物, 对带水速度产生影响所致^[12]. 因此, 酸/醇摩尔比取 1.5:1 对反应比较有利.

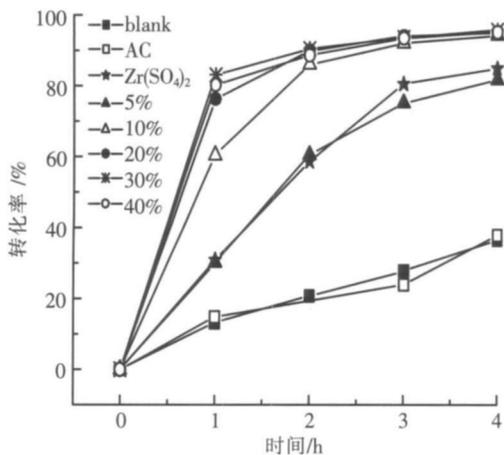


图 5 不同硫酸锆负载量的催化剂的催化性能

Fig.5 Catalytic Performance of catalysts with different loading

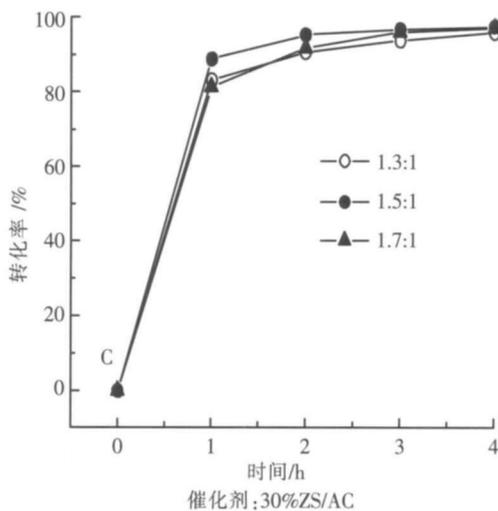
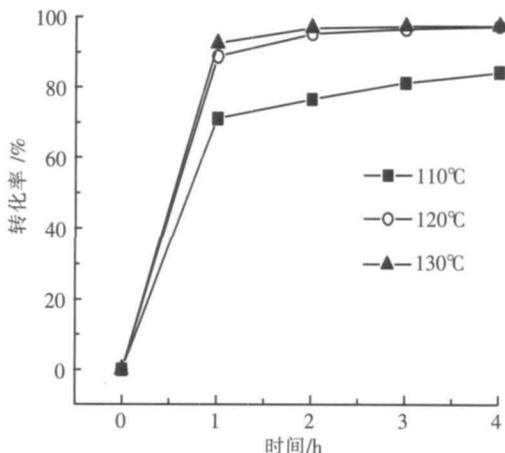


图 6 酸/醇摩尔比对反应活性的影响

Fig.6 Effect of molar ratio of acetic acid to 2-ethoxyethanol on activity

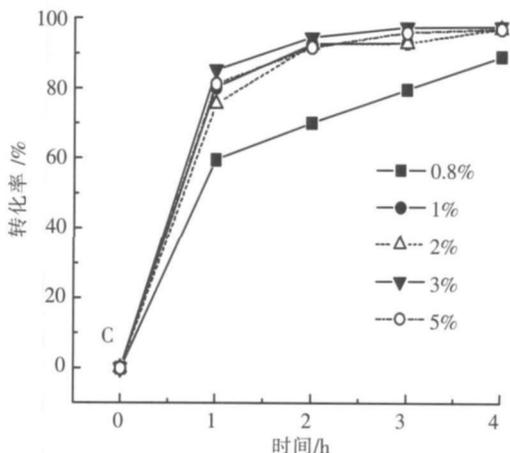
图 7 为反应温度对催化活性的影响. 可见, 乙二醇单乙醚的转化率随反应温度的升高而增大; 但当反应温度从 120°C 升至 130°C, 转化率增大的趋势变缓, 提高的幅度不大. 从转化率和能源两方面综合考虑, 我们认为 120°C 为反应的最佳温度.



催化剂: 30%ZS/AC, 酸/醇摩尔比=1.5:1

图 7 反应温度对反应活性的影响

Fig.7 Effect of reaction temperature on the activity



催化剂: 30%ZS/AC, 酸/醇摩尔比=1.5:1

图 8 催化剂用量对反应活性的影响

Fig.8 Effect of amount of catalyst on the activity

图 8 给出了催化剂用量(相对于乙二醇单乙醚质量的百分数)对反应活性的影响. 可以看出乙二醇单乙醚的转化率随催化剂用量的增加而增大, 表明反应活性与催化活性中心的数目成正比. 催化剂用量越大, 活性中心越多, 反应物的转化率就越高. 当催化剂用量 $\geq 3\%$ 以后, 催化活性基本不变.

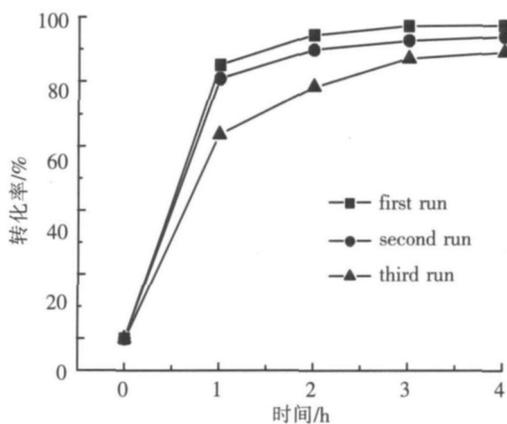
为了考察催化剂的重复使用情况, 我们在每次反应后将催化剂分离出反应体系, 经干燥处理后, 直接转入下一次反应. 所得重复使用结果见图 9 可见, 随着催化剂使用次数的增加, 反应活性有所下降, 到第三次使用时, 其 4 h 时的反应活性下降到 89%. EDS 分析显示, 使用后催化剂的 Zr 及 S 含量有所降低. 所

以活性的下降, 可能是使用过程中催化剂的活性组分有部分流失所致.

3 结论

(1) 采用高表面积活性炭作载体以及浸渍负载法, 可获得硫酸锆均匀负载的 ZS/AC 催化剂. 催化剂具有狭缝状微孔结构, 当负载量 $\leq 30\%$ 时, 硫酸锆在载体上呈高分散状态.

(2) ZS/AC 催化剂对乙二醇单乙醚和乙酸的酯化反应具有很高的催化活性, 且对目标产物乙二醇单乙醚乙酸酯的选择性为 100%, 同时该催化剂具有不腐蚀设备, 易与反应物分离的特点, 符合环境友好的要求, 极具工业应用前景. 该催化反应的最佳条件是: 催化剂用量为醇质量的 3%; 酸/醇摩尔比为 1.5:1; 带水剂甲苯的用量为反应物总质量的 15%; 反应温度为 120°C. 在此条件下, 乙二醇单乙醚的转化率可达 97%. 催化剂回收后可重复使用多次.



催化剂: 30%ZS/AC, 酸/醇摩尔比=1.5:1, 催化剂用量=3%

图9 催化剂的重复使用情况

Fig.9 Recycle of catalyst

[参考文献]

- [1] A nabi M, A m ini M M, A bedini M, et al Esterification of phthalic anhydride with 1-butanol and 2-ethylhexanol catalyzed by heteropoly acids [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 200(1/2): 105-110
- [2] 王永杰, 李文钊. 层柱状粘土催化合成乙二醇单烷基醚乙酸酯 [J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 205-209
- [3] 阎国盛, 钟丽婕, 阎学政. 阳离子交换树脂催化乙二醇单乙醚酯化反应研究 [J]. *化学与粘合*, 1997(1): 26-28
- [4] Juan J C, Zhang J C, Jiang Y J et al The zirconium sulfate microcrystal structure in relation to their activity in the esterification [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 272(1/2): 91-95
- [5] Jiang Y J, Juan J C, Meng X J et al Preparation and catalytic application of novel water tolerant solid acid catalysts of zirconium sulfate/HZSM-5 [J]. *Chem Res Chin U*, 2007, 23(3): 349-354
- [6] Juan J C, Zhang J C, Yano M A. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition [J]. *Appl Catal A: Gen* 2007, 332(2): 209-215
- [7] 张敬畅, 孟秀娟, 曹维良. 新型疏水性固体酸 $Zr(SO_4)_2/AC$ 催化剂的制备及其催化性能 [J]. *催化学报*, 2006, 27(2): 135-138
- [8] Juan J C, Zhang J C, Jiang Y J Zirconium sulfate supported on activated carbon as catalyst for esterification of oleic acid by *n*-butanol under solvent-free conditions [J]. *Catal Lett* 2007, 117(3/4): 153-158
- [9] Pizzio L R, Caceres C V, Blanco M N. Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports [J]. *Appl Catal A: Gen* 1998, 167(2): 283-294
- [10] 柯以侃, 董慧茹, 等. 分析化学手册: 光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998, 935-938
- [11] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004, 146-148
- [12] 张保国, 何静, 段雪, 等. 稀土盐催化合成乙二醇乙醚醋酸酯 [J]. *北京化工学院学报*, 1994, 21(4): 80-87

[责任编辑: 顾晓天]