

## 插层固载磷钨酸催化剂的制备与催化

王少君<sup>1</sup> 李德才<sup>2</sup> 安庆大<sup>1</sup> 王梦林<sup>1</sup> 翟 滨<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 大连轻工业学院化学工程系, 辽宁 大连 116034; <sup>2</sup> 沈阳帕卡瀚精有限总公司, 辽宁 沈阳 110044)

**摘 要** 采用膨润土为负载制备插层固载磷钨酸, 用 XRD 和指示剂法表征了插层物的结构和酸强度, 研究酯化过程的催化作用, 得到具有高活性、高稳定性的插层固载磷钨酸催化剂, 为负载杂多酸在工业上的应用提供了良好的实验结果.

**关键词** 磷钨酸 膨润土 催化

中图分类号 TQ 426.6 TQ 032.4

文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2003)10-1378-03

## PREPARATION OF LAYER-PILLER SUPPORTED PHOSPHOTUNGSTIC ACID AND ITS CATALYTIC ACTIVITY

WANG Shaojun<sup>1</sup>, LI Decai<sup>2</sup>, AN Qingda<sup>1</sup>, WANG Menglin<sup>1</sup> and ZHAI Bin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, Liaoning, China;

<sup>2</sup> Shenyang Parkerizing Co. Ltd., Shenyang 110044, Liaoning, China)

**Abstract** In this paper, layer-pillar supported phosphotungstic acid (PTA) was prepared in bentonite. The constitution and  $H_0$  of layer-pillar supported phosphotungstic acid are characterized by XRD and indicator test. Catalysis in esterification, and shows a good activity and stability. Test result is useful for industrial application.

**Keywords** phosphotungstic acid, bentonite, catalysis

### 引 言

杂多酸 (HPA) 作为一种很有效的酸催化剂, 近年来已被应用于许多化学工业的反应过程中. 由于其表面积小、易溶于水、易流失, 在应用时常将其固载于适宜的载体上. 目前, 常用的适宜载体主要有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、活性炭、离子交换树脂和分子筛等. 本文采用层状膨润土为负载, 通过分子组装, 将杂多酸 (磷钨酸) 插入膨润土的层间. 由于膨润土层间距为 1 nm 左右, 插入的杂多酸应具有纳米尺度. 本文通过酯化反应探测催化性能, XRD 表征固载催化剂的结构特性, 研究了膨润土与杂多酸的相互作用及其对该反应的催化影响.

### 1 实 验

药品: 磷钨酸 ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , CP); 膨润土 (工业品); 2-辛基十二烷醇 (自制); 乙酸 (CP); 甲苯 (CP); 甘油 (CP); 己二酸 (CP). Hammett 指示剂: 苄基乙酰苯、葱醌、2, 4, 6-三硝基苯胺、对硝基苯胺.

#### 1.1 催化剂制备

将膨润土用硝酸在室温下浸泡, 使之成为阴离子蒙脱石. 然后按焙烧复原法<sup>[1]</sup>, 在 500 °C 焙烧 6 h, 在 25 °C 的水中搅拌 30 h, 复原氢氧根为通道的阴离子, 再与己二酸根在甘油中进行离子交换, 生成的有机阴离子插层中间体再与磷钨酸 [经 (170 ± 5) °C 焙烧] 反应, 最后得到插层于膨润土的磷钨酸化合物.

## 1.2 物相分析

插层固载磷钨酸催化剂在 D/MAX-11/A 型 X 射线粉末衍射仪上进行样品的物相分析, 测定条件为: 管电压 40 kV, 管电流 20 mA,  $\text{CuK}\alpha$  辐射。

## 1.3 催化剂酸强度测定

根据 Hammett 指示剂法<sup>[2]</sup>, 催化剂在支链醇中, 用正丁胺滴定, 测定催化剂酸强度。

## 1.4 酯化实验

应用插层固载磷钨酸催化剂、普通磷钨酸催化剂进行 2-辛基十二烷醇与乙酸的酯化反应, 并进行比较。用甲苯溶剂脱水; 催化剂用量为醇: 催化剂 = 1: 0.0085 (质量比); 反应物的摩尔比为醇: 酸 = 1: 1.15; 反应物料总量为 1.15 mol; 反应温度  $< 135\text{ }^\circ\text{C}$ ; 反应时间 60 min。最后将产物与反应物一起用水洗, 过滤, 除去催化剂。用 GC-8000 气相色谱仪 (毛细管柱, FID 监测器) 对酯化产物进行含量分析, 得出转化率与选择性。

## 1.5 产物结构确定

应用 JEOL FX-90Q 核磁共振波谱仪进行酯化产物的  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 谱的测定, 确定产物的结构。

$^1\text{H}$  NMR 谱: 观测频率 89.55 MHz, 谱宽 900 Hz, 脉冲角  $30^\circ$ , 脉冲延迟时间 6 s, 脉冲重复时间 10 s, 测试温度  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , 溶剂  $\text{CDCl}_3$ 。

$^{13}\text{C}$  NMR 谱: 观测频率 22.49 MHz, 谱宽 5000 Hz, 脉冲角  $30^\circ$ , 脉冲延迟时间 6 s, 脉冲重复时间 7 s, 测试温度  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , 累加次数 300 ~ 500 次。

# 2 结果与讨论

## 2.1 插层固载磷钨酸催化剂的结构

膨润土的主要结构为蒙脱石结构, 由两片四面体夹一片八面体构成, 见图 1(a)<sup>[3]</sup>。膨润土在硝酸的作用下, 在层间形成阴离子 (硝酸根) 通道, 得到阴离子膨润土, 见图 1(b)<sup>[4]</sup>。层间通道高度  $[(0.99 \pm 0.22)\text{ nm}]$  同 Keggin 结构的杂多酸球体

直径  $[(1 \pm 0.01)\text{ nm}]$  相当接近<sup>[4]</sup>, 通过离子交换可以将杂多酸插入层间通道中。

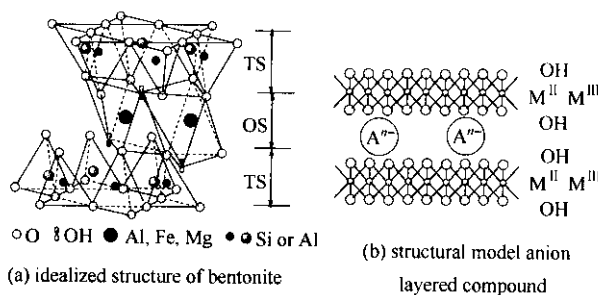


Fig. 1 Structure

通过 XRD 谱图可以得到膨润土及其插层物的结构。图 2 是插层固载磷钨酸催化剂与相关物质的 XRD 谱图。

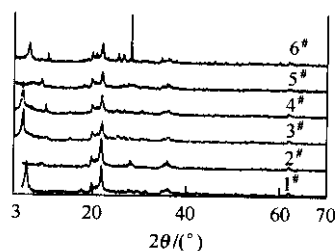


Fig. 2 XRD patterns

- 1#—unroasted bentonite; 2#—roasted bentonite in  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ;  
3#—roasted layer-pillar supporting PTA in bentonite;  
4#—roasted layer-pillar supporting PTA in bentonite;  
5#—roasted macerating PTA in bentonite; 6#—recovered 3# 4#

由谱图可见反映层间距的衍射峰 (001), 焙烧未插层 (2#) 和焙烧插层磷钨酸 (3#、4#) 的层间距由 0.80 nm 变为 1.75 nm, 增加了 0.95 nm。这个大小同 Keggin 结构的杂多酸球体直径  $[(1 \pm 0.01)\text{ nm}]$  十分接近。可以判定有 Keggin 结构的磷钨酸插入层内。而焙烧浸渍磷钨酸 (5#) 的层间距几乎不变, 是没有插层的效果。左移增大的 001 峰即是层柱化合物的特征峰。

## 2.2 不同方法固载催化剂的酸强度比较

应用指示剂法测定不同方法固载催化剂的酸强度, 以 Hammett 值 ( $H_0$ ) 表示, 结果如表 1 所示。

Table 1  $H_0$  of catalysts

Catalyst	Indicator				$H_0$
	Benzyl acetophenone	Antraquinone	2,4,6-trinitroaniline	p-nitroaniline	
PTA	+	+	±	-	$\leq -8.2$
layer-pillar supporting PTA	+	+	±	-	$\leq -8.2$
macerating PTA in bentonite	+	+	±	-	$\leq -8.2$

Note: + acid color; - base color; ± neutral color.

插层固载磷钨酸、浸渍固载磷钨酸的酸强度与单纯磷钨酸的酸强度相当,表明负载物不影响磷钨酸的酸性,这有利于催化作用.

### 2.3 催化剂的酯化催化比较

不同催化剂在 2-辛基十二烷醇与乙酸的酯化反应中的催化结果如表 2 所示.

Table 2 Catalytic esterification

Catalyst	Convertibility/%	Selectivity/%
PTA	95.6	91.2
macerating PTA in bentonite	94.5	92.4
layer-pillar supporting PTA	98.5	99.9

通过比较可见,负载型催化剂的选择性都比较高,这表明负载后具有良好的催化调控作用,也是催化剂表面酸中心规整化的结果.插层固载磷钨酸催化剂的催化活性最好,并远高于其他催化剂,这也是插层的纳米效应.另外,反应物 2-辛基十二烷醇和产物的空间阻碍作用比较大,不利于酯化.然而,固载催化剂的催化作用很好,选择性很高,表明固载催化剂的择型效应是很好的.

### 2.4 催化剂的重复使用实验比较

在 2-辛基十二烷醇与乙酸的酯化反应中,插层固载磷钨酸催化剂和浸渍固载磷钨酸催化剂的重复使用实验(只进行了 4 次实验)结果如表 3 所示.

Table 3 Results of catalysts in reuse

Catalyst	Convertibility/%			
	1	2	3	4
macerating PTA in bentonite	94.5	88.1	80.0	65.1
layer-pillar supporting PTA	98.5	98.6	98.4	98.1

浸渍固载磷钨酸催化剂的转化率随重复使用次数显著下降,是因为它主要是吸附固载,磷钨酸与载体作用力弱,容易脱落,从而降低催化活性.插层固载磷钨酸催化剂由于磷钨酸进入载体层内,形成比较牢固的结合力,比较稳定,催化活性也稳定.XRD 的  $6^\circ$  谱线的插层衍射峰仍然存在也说明了这一点.

### 2.5 酯化产物的 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ NMR 谱图

图 3 和图 4 分别为酯化产物的  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 谱图.

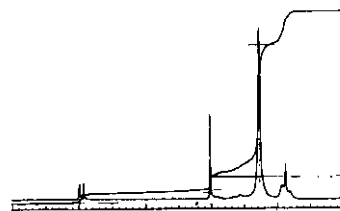


Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR of product in esterification

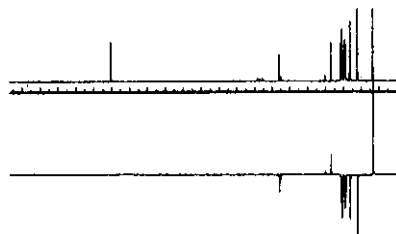


Fig. 4  $^{13}\text{C}$  NMR of product in esterification

$^1\text{H}$  NMR 谱中  $\delta 4.0$  为 2-辛基十二烷醇乙酸酯的结构峰; $^{13}\text{C}$  NMR 谱及 DEPT ( $\theta_3 = 135^\circ$ ) 处理表明存在  $\text{CH}$ 、 $\text{CH}_3$  (正峰) 和  $\text{CH}_2$  (负峰) 酯的结构,进而证明了酯化反应及其高选择性.

## 3 结 论

插层固载磷钨酸催化剂具有与磷钨酸相当的 Hammett 酸强度,在酯化催化过程中具有很好的转化率和选择性,显示了良好的催化调控作用;在重复使用时,具有良好的稳定性.因此,以膨润土为负载的磷钨酸插层催化剂显示了酯化过程很好的催化作用,为工业上的应用提供了良好的实验结果.

## References

- 1 Wang Enbo. Introduction to Polyoxometalates Chemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 119
- 2 Tanabe K. New Solid Acids and Bases Their Catalytic Properties. Tokyo, Japan: Kodansha Ltd., 1989. 5
- 3 Tanabe K. New Solid Acids and Bases Their Catalytic Properties. Tokyo, Japan: Kodansha Ltd., 1989. 141
- 4 Wang Enbo. Introduction to Polyoxometalates Chemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 115