

# 以高岭土为载体的合成乙酸正丁酯的固体酸催化剂

郑荣辉 曾金龙

(厦门大学化工系, 厦门市, 361005)

**摘要** 以同安高岭土为载体, 金属化合物为活性组分, 制备了乙酸和正丁醇合成乙酸正丁酯的气-固相反应的固体酸催化剂。对同一金属元素来说, 活性大小为硫酸盐 $\geq$ 氯化物 $>$ 氧化物, 以金属的氧化物和硫酸盐为多元活性组分的催化剂具有高活性和高寿命, 其中  $A_2IO_3 \cdot TiO_2 \cdot ZnO \cdot CuSO_4$ /高岭土催化剂, 在醇/酸摩尔比 1.1、催化剂用量 0.9g/mol 乙酸、130℃ 和 8h 条件下, 酯化率可达 97.4%, 乙酸正丁酯选择性 100%。

**关键词** 金属化合物 同安高岭土 固体酸催化剂 酯化反应

## 1 前言

高岭土是一种天然粘土类矿物, 主要含有硅与铝的氧化物, 我省同安的高岭土资源丰富, 属于高硅低铝型的硅铝酸矿物, 虽然本身具有固体酸的性质, 可能被用作一些反应的酸催化剂, 但是, 不经化学改性处理, 无论是酸强度或表面酸量, 直接用作醇类和羧酸的酯化催化剂, 活性并不令人满意。经过硫酸处理的高岭土, 表面酸度有很大提高, 但其强酸性对生产设备有腐蚀, 且成型后机械强度差, 这些都限制了它的实际应用。

本文旨在以同安高岭土为载体, 以某些金属氧化物、氯化物和硫酸盐为活性组分, 辅以粘结剂和助催化剂, 制备出具有高机械强度、长寿命、无腐蚀的高效酯化固体酸催化剂。

## 2 实验部分

### 2.1 固体酸催化剂制备

金属氧化物/高岭土和硫酸盐/高岭土催化剂: 按计量将高岭土原粉、金属氧化物或硫酸盐、助催化剂和粘结剂一起混合均匀, 以水调至适

当稠度, 压条成型, 120℃ 烘干, 500℃ 焙烧。

金属氯化物/高岭土催化剂: 按计量将金属氯化物与上述其他物料调稠, 压条成型后在 120℃ 烘干。

### 2.2 活性评价和产物分析

乙酸与正丁醇的酯化反应在气-固相循环式反应装置中进行<sup>[1]</sup>, 反应条件为: 催化剂用量 0.9g/mol 乙酸, 醇/酸摩尔比 1.1, 反应温度 130℃, 反应时间 8h。以酸碱中和和滴定法测定液相产物中的乙酸浓度, 按下式计算酯化率:

$$\text{酯化率} = \frac{\text{反应前乙酸重量} - \text{反应后乙酸重量}}{\text{反应前乙酸重量}} \times 100\%$$

并以气相色谱法分析产物组分计算乙酸正丁酯的选择性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 金属氧化物/高岭土固体酸催化剂

以同安高岭土为载体,  $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  或  $TiO_2$  为活性组分, 比较了金属氧化物/高岭土催化剂与单独的金属氧化物或载体在合成乙酸正丁酯中的酯化活性。

表 1

金属氧化物/高岭土催化剂的酯化活性\*

催化剂	载体	高岭土				高岭土				
		活性组分	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
	酯化率(%)	26.1	0	20.4	24.3	25.1	48.1	68.9	65.0	71.2

\* 酯化反应条件按 2.2 所述, 乙酸正丁酯选择为 100%

表1结果表明,金属氧化物/高岭土催化剂的酯化活性比单独的金属氧化物或载体高,而且超过后二者活性的加和,说明它们之间并非简单的混合,在500℃加热处理下,发生了载体与金属氧化物之间的相互作用,形成新的M—OH键,由于M离子的电负性比 $Si^{+4}$ 大,使得端羟基OH中O原子的电子密度向M方向移去,M—OH中的H更容易解离为 $H^+$ ,增加了固体表面的酸部位,从而提高了酯化活性。正丁胺滴定法测定了该系列催化剂的酸性,其顺序为 $TiO_2$ /高岭土 $> Al_2O_3$ /高岭土 $\geq ZrO_2$ /高岭土 $> MgO$ /高岭土,这与它们活性大小顺序是一致的。

### 3.2 金属盐类/高岭土固体酸催化剂

表2 金属盐类/高岭土 催化剂的酯化活性\*

催化剂	载体	高岭土			高岭土		
	活性组分	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CuSO <sub>4</sub>
	酯化率(%)	87.5	90.1	89.7	89.2	92.3	93.6

\* 酯化反应条件同表1, 乙酸正丁酯选择性100%

在相同酯化反应条件下考察了三种镁化合物为活性组分催化剂的使用寿命,发现MgO/高岭土和MgSO<sub>4</sub>/高岭土催化剂在长时间使用中活性降低不大,而MgCl<sub>2</sub>/高岭土的酯化活性则随使用时间有明显下降,可能的原因是,只经120℃处理的催化剂,MgCl<sub>2</sub>与载体之间结合较弱,反应时MgCl<sub>2</sub>易与生成的H<sub>2</sub>O作用逸出

表3 多元活性组分/高岭土催化剂的酯化活性\*

催化剂	载体	高岭土					
	活性组分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·ZrO <sub>2</sub> ·Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> ·ZrO <sub>2</sub> ·CuSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub> ·ZnO·CuSO <sub>4</sub>			
	反应时间(h)	4	8	4	8	4	8
	酯化率(%)	85.9	95.5	87.5	96.3	89.7	97.4

\* 其他反应条件同表1, 乙酸正丁酯选择性100%

显然,所列三种多元活性组分催化剂的酯化活性比单一活性组分的催化剂高,而且都有长使用寿命,其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>·ZnO·CuSO<sub>4</sub>/高岭土催化活性最高,除了前述单一活性组分与载体互相作用的原因外,也与形成TiO<sub>2</sub>·ZnO

已报道某些具有Lewis酸性质的金属氯化物<sup>[2]</sup>和硫酸盐<sup>[3]</sup>作为酯化反应催化剂,但是,单独使用活性不高且成本大。表2列出以金属氯化物和硫酸盐为活性组分,担载于同安高岭土上固体酸催化剂的酯化活性。

比较表1和表2的结果发现,对于同一金属原子来说,以金属盐类作活性组分比以金属氧化物作活性组分的活性高20—40%,硫酸盐也比氯化物略高。金属氯化物AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>本身就具有表面酸性,而普通金属硫酸盐只有经过活化处理(如加热或辐射)才能变为固体酸<sup>[4]</sup>,这也是后者需在较高温度进行热处理的原因。

HCl,表面酸度的下降引起了催化剂失活。

### 3.3 多元活性组分/高岭土固体酸催化剂

金属硫酸盐为活性组分的催化剂具有较高酯化活性,金属氧化物为活性组分的催化剂使用寿命长,取二者之长处进行了多元活性组分的组合和筛选,得到三种在合成乙酸正丁酯反应中具有较佳活性的固体酸催化剂见表3。

复合物有关,ZnO和TiO<sub>2</sub>酸性部位分别为L-酸和B-酸,而TiO<sub>2</sub>·ZnO则同时具有B-酸和L-酸部位,该酸比单独的ZnO或TiO<sub>2</sub>的酸强<sup>[4]</sup>。

结论 以同安高岭土为载体,以金属的氧

化物、氯化物和硫酸盐或其混合物为活性组分, 辅以助催化剂和粘结剂, 制得用于乙酸和正丁醇合成乙酸正丁酯的固体酸催化剂, 在气-固相反应系统中, 具有高活性、高选择性和高使用寿命的特点,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{CuSO}_4$ /高岭土催化剂在催化剂用量 0.9g/mol 乙酸、醇/酸摩尔比 1.1、130℃ 和 8h 的条件下, 酯化率为 97.4%, 乙酸正丁酯选择性 100%, 是具有工业应

用前景的催化剂。

### 参考文献

- 1 曾金龙等. 厦门大学学报(自然科学版). 1994, 33(1), 136
- 2 俞善信. 日用化学工业. 1989; (2), 41—43
- 3 俞善信. 精细石油化工, 1995; (3), 45—47  
李葆等. 催化学报. 1989; 10(3), 331—333
- 4 田部浩三著. 赵君生等译. 固体酸碱及其催化性质. 北京: 化学工业出版社, 第一版, 1979年. P84, P76.

## 新书推荐

# 《浙江省石油化工企事业名录》

(1996年版)

浙江省化工信息中心应省内外广大化工生产、经营和事业单位的要求, 在对全省石化企事业单位进行了全面调查核实的基础上, 编辑出版了《浙江省石油化工企事业名录》(1996年版)。本名录共收入浙江省石化企事业单位 2500 余家, 涉及无机、有机、化学试剂、橡胶、塑料、精细化学品、各种助剂、中间体、医药和化机等各个化工生产领域。内容包括单位名称、详细地址, 生产经营的化工产品, 法人代表、联系人、电话、邮编等。16 开版。

本名录是目前我省最全、最新的化工企事业名录, 为你联系工作, 市场调查, 了解浙江省的化工产品生产开发情况提供了极大的方便, 是化工生产经营企业, 科研教学单位及有关行业和部门的必备手册。每册 65 元, 可通过邮局和银行汇寄, 开户银行: 中国农业银行杭州市莫干山路分理处 30898010011264, 款到即寄。汇款后请挂号转告订阅单位、详细地址、邮编、收件人及电话, 以免误寄。

联系单位: 浙江省化工信息中心《杭州市武林巷 2 号, 310012》

电 话: (0571)8826362。