

文章编号: 1005-0523(2007)01-0168-05

纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化合成环己烯研究

方智利

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 制备了纳米固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, 并利用该催化剂催化合成了环己烯, 探讨了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 对环己醇脱水生成环己烯反应的催化活性, 较系统地研究了 La^{3+} 离子浓度、硫酸浓度、焙烧温度、催化剂用量、反应温度和反应时间等因素对产品环己烯收率的影响. 实验结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 是催化环己醇脱水生成环己烯的良好催化剂, 在 La^{3+} 离子浓度为 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 硫酸浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 焙烧温度为 500°C 、焙烧时间 3 hr , 催化剂用量为环己醇质量的 5% , 反应温度为 180°C , 反应时间为 60 min , 收率达 80.66% .

关键词: 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$; 环己醇; 环己烯

中图分类号: TQ231.2

文献标识码: A

环己烯是重要的一种有机合成合成中间体, 具有活泼的双键, 作为有机化工原料, 可广泛应用于医药、农药、农用化学品、饲料添加剂、聚酯和其他精细化学品的生产. 人们曾对环己醇脱水制环己烯反应使用过多种酸性催化剂. 但一般来说都存在产品纯度不高, 特别是设备腐蚀严重, 后处理中含有大量的酸性废水, 造成环境污染等缺点. 由此科学工作者把注意力转向更佳催化剂的筛选. 固体超强酸就是这类催化剂中的佼佼者, 其具有耐水、耐高温、制备方便、三废污染少、产品易分离等优点.

ZrO_2 的化学稳定性较好, 其表面同时具有酸性和碱性, 同时拥有氧化性和还原性, 它又是 P 型半导体, 易产生空穴, 作为催化剂载体, 可与活性组分产生较强的相互作用^[1]; 稀土元素具有特殊的电子构成, 可以作为电子俘获剂^[2], 增加了金属周围的吸电子源, 从而促进 C—O 键的解离. 故采用 ZrO_2 作载体, 制备出含稀土 La_2O_3 的纳米稀土固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, 并用于催化合成环己烯, 得到了较好的结果.

1 实验部分

1.1 试剂及测试仪器

环己醇(化学纯), 四氯化钛(化学纯), 氨水(化学纯), 无水氯化钙(分析纯), 98% 浓硫酸(化学纯), 稀土 La_2O_3 (化学纯);

PE Spectrum One 型傅立叶变换红外光谱仪, 英国 BEDE 科学仪器有限公司 BEDE D1 型多功能 X 射线衍射仪.

1.2 催化剂纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$

在室温下将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水滴加到二氯氧锆中至 pH 值为 8, 用蒸馏水洗至无 NH_4^+ , 在 100°C 的干燥箱中干燥 22 h , 得到 ZrO_2 固体, 研磨, 100 目筛子筛分. 称取一定量的稀土 La_2O_3 溶解于不同浓度的硫酸溶液中配制成不同 La^{3+} 浓度、不同硫酸浓度的稀土硫酸溶液, 将制取的 ZrO_2 粉末浸渍于上述稀土硫酸溶液中. 在 500°C 马弗炉中焙烧 3 hr , 即得相应的固体超强酸.

1.3 环己烯的合成

往 50 ml 干燥圆底烧瓶中加入 10 g 环己醇、适

量的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂和几粒沸石, 装上 Vigreux 分馏柱、温度计和冷凝管, 控温加热, 控制分馏柱顶部流出温度不超过 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 用锥形瓶收集粗产品, 然后将粗产品蒸馏, 获得产品。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构分析

2.1.1 X 射线衍射分析

催化剂样品的 XRD 测试结果如图 1 所示。在 $10\text{--}80^\circ$ 扫描范围内, 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 出现完整的单斜相(JCPDS1-75)特征峰, 说明在 500°C 焙烧条件下制备得到的催化剂为单纯而完整的单斜相晶相。根据 $10\text{--}80^\circ$ 扫描范围内 XRD 特征峰宽化值(0.1932), 按照 Scherrer 公式计算 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧条件下的平均粒径为 41.67 nm 。

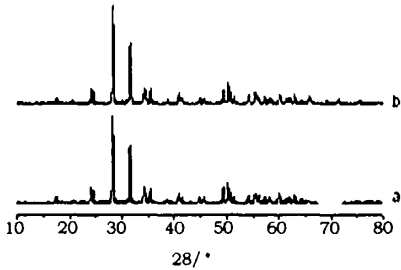


图 1 不同温度下样品的 XRD 图谱
a) $500\text{ }^\circ\text{C}$ b) $600\text{ }^\circ\text{C}$

2.1.2 红外光谱分析

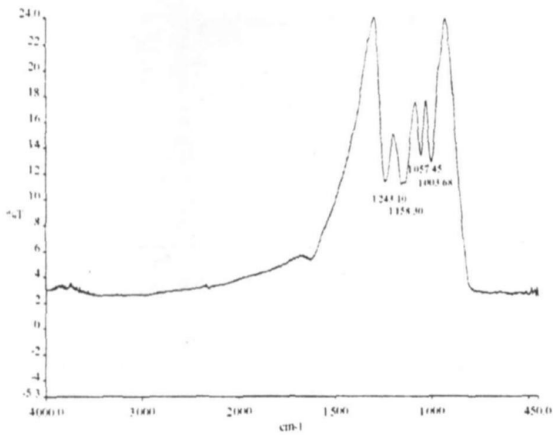


图 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 的红外谱图

图 2 中在 1243.10 cm^{-1} 、 1158.30 cm^{-1} 、 1057.45 cm^{-1} 、 1003.48 cm^{-1} 处有明显的吸收峰。据文献^[3]报道, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂表面的硫酸根以桥式二配位的方式与载体结合, 其在红

外谱图中 $1040\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ 、 $1130\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ 、 $1200\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ 有特征吸收峰。从制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 型催化剂在相应位置存在特征吸收峰的结果相一致。该峰显示, SO_4^{2-} 与金属氧化物是以桥式双配位(图 3)结合的。且由于引入稀土 La^{3+} , 等于在 Zr^{4+} 周围放置了吸电子源^[2,4,5], 使得 Zr^{4+} 离子上的正电荷增加, 因而增强了其酸性。

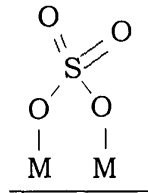


图 3 硫酸根在金属氧化物表面的作用模式

2.2 La^{3+} 浓度对产率的影响

选用一系列 La^{3+} 浓度(将 La_2O_3 溶于 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 中, La_2O_3 的量折合成 La^{3+} 浓度), 制成不同 La^{3+} 浓度的固体超强酸。焙烧温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 3 hr , 用其催化环己醇脱水反应。反应温度 $210\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 60 min , 催化剂用量 1.0 g , 其结果见图 4。

根据图 4 结果可知, 在一定浓度范围内, 催化剂活性随 La^{3+} 离子浓度的增加而相应提高, 但并非浓度越大越好, 当 La^{3+} 离子浓度为 $0.09\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时催化剂的催化活性最大。这可能是由于 La^{3+} 起着助催化剂的作用, 本身并无活性, 但却能增加 ZrO_2 的活性。当 La^{3+} 用量过大时, 却反而减少了单位表面上的酸中心数, 导致活性降低。

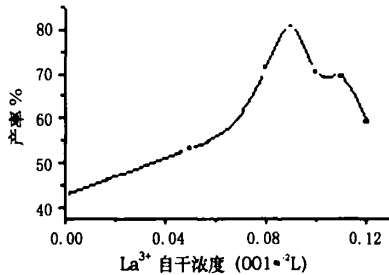


图 4 La^{3+} 的浓度对环己烯产率的影响

2.3 H_2SO_4 浓度对产品产率的影响

制备不同 H_2SO_4 浓度的固体超强酸, 其中 La^{3+} 离子浓度为 $0.09\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 500°C 温度下焙烧 3 h , 并考察它们对环己醇催化脱水反应的影响。合成环己烯条件同 2.2, 其结果见图 5。

根据图 5 结果可知, 随着 H_2SO_4 浓度的增大,

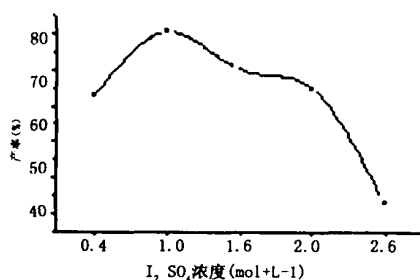


图5 H_2SO_4 浓度对环己烯产率的影响

转化率逐渐增加,然后又降低,表明 H_2SO_4 浓度过大或过小都使催化剂的活性降低.结果显示:以浓度在 $1.0 \sim 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间的 H_2SO_4 处理的催化剂催化环己醇脱水生成环己烯的收率都较高,其中以 H_2SO_4 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为佳.这是由于 H_2SO_4 浓度过低时,催化剂表面酸中心数目少,酸催化反应的活性不高;而当 H_2SO_4 浓度过高时,则表面金属氧化物微粒会溶解形成硫酸盐,降低了催化剂的酸性,活性降低^[6].

2.4 焙烧温度对产率的影响

以 H_2SO_4 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, La^{3+} 离子浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 制成的半成品于马费炉中在不同温度下焙烧 3 h,考察在不同温度下焙烧制得的催化剂的催化活性.合成环己烯条件同 2.2,结果见图 6.

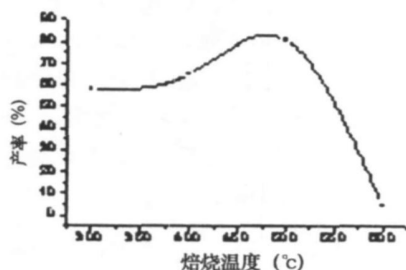


图6 焙烧温度对环己烯产率的影响

根据图 6 结果可知,焙烧温度在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时活性最高.这是因为在制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y-\text{R}_m\text{O}_n$ 型固体超强酸过程中,焙烧温度对酸中心的形成、强度、分布等重要性质都将产生影响,进而影响超强酸的催化性能.据文献报道^[7,8],要形成超强酸要有两个基本条件:(1)浸渍到样品上的水和游离 H_2SO_4 脱尽,剩余的硫以 SO_4^{2-} 的形式与催化剂表面的氧化物结合形成超强酸中心的结构;(2)氧化物必须完成某一晶形的转变,这必须在某一温度才能实现.如若温度过高,可能变成另一种晶形甚至分解.图 6 的结果显示,焙烧温度在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时催化环己醇脱水的催化活性很低,可能是温度过高时使催化剂表面含硫物质

分解,导致 SO_4^{2-} 以 SO_2 的形式流失,从而使催化剂的活性降低甚至丧失.在本实验中未出现第二种情况,图 1 是催化剂在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 XRD 测试结果,从 XRD 测试结果可以看出,它们都是单纯而完整的单斜相,即没有发生晶型转变,只不过是从小颗粒晶体由于温度的提高而形成了较大晶体.

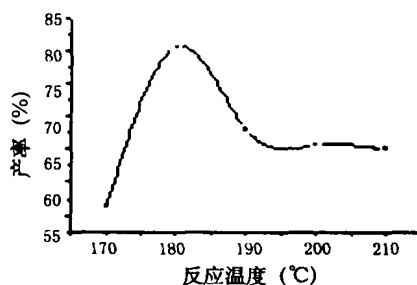


图7 反应温度对环己烯产率的影响

2.5 反应温度对产率的影响

以 H_2SO_4 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, La^{3+} 离子浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,焙烧温度 $500 \text{ }^\circ\text{C}$,焙烧时间 3 hr 制得催化剂.其用于环己醇催化脱水反应,在不同反应温度下分别对环己醇催化脱水反应 80 min(催化剂用量 1.0 g),反应温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响结果见图 7.

由图 7 可知,随着油浴温度的升高,反应速率加快,环己烯的收率迅速上升,当油浴温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,收率达到最大值,再继续升高温度,收率反而下降.因为随着反应温度的升高,反应和蒸馏速度均加快,馏出物中环己醇浓度增大,导致收率降低.因此,最佳的油浴温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

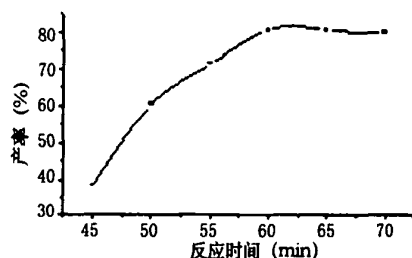


图8 反应时间对环己烯产率的影响

2.6 反应时间对产率的影响

催化剂的制备条件同 2.5.其用于环己醇催化脱水反应,在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度下对环己醇催化脱水反应不同时间(催化剂用量 1.0 g),考察不同反应时间对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响,其结果见图 8.

由图 8 可得出,反应时间对脱水反应的影响很大,随着反应时间的增加,环己烯收率依次增高,当

反应时间为 60 min 时, 收率达到最大, 为 80.66%, 再延长反应时间, 收率变化很小. 所以反应时间以 60 min 为宜.

2.7 催化剂用量对产率的影响

催化剂的制备条件同 2.5, 环己醇催化脱水制环己烯反应条件: 油浴温度为 180 °C, 反应时间为 60

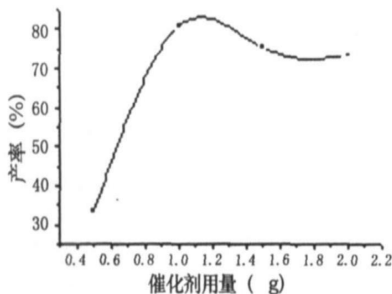


图 9 催化剂用量对环己烯产率的影响

2.8 催化剂的使用寿命的考察

催化剂的制备条件同 2.5, 第一次实验条件: 20 g 环己醇, 1.0 g 催化剂, 油浴温度 180 °C, 反应 60 min 后, 停止加热, 剩余物不经分离, 待冷却后再加入 20 g 环己醇. 在油浴温度 180 °C 下, 依次进行下一次反应, 考察催化剂的重复使用性, 其结果如图 10.

从图 10 可以看出, 催化剂连续使用后, 其催化活性有所下降, 但下降幅度较小. 总体来说, 此催化剂具有一定的使用寿命. 导致催化剂活性有所下降可能是催化剂多次受热, 有少量分解, 在量上有所减少, 另一方面可能是部分产物或副产物吸附在催化剂表面, 覆盖了有效的催化中心, 导致催化剂活性有所下降.

min, 改变催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 的用量, 其结果见图 9.

从图 9 实验数据可知, 当原料投料不变时, 催化剂用量为 1.0 g 较好; 再增加催化剂用量, 收率反而有所下降. 所以本实验催化剂用量以 1.0 g 为佳 (环己醇用量的 5%).

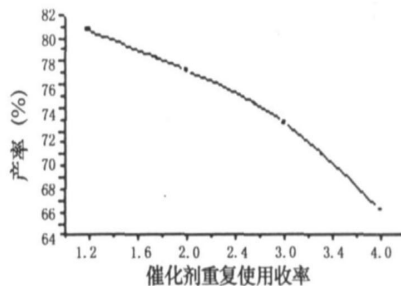
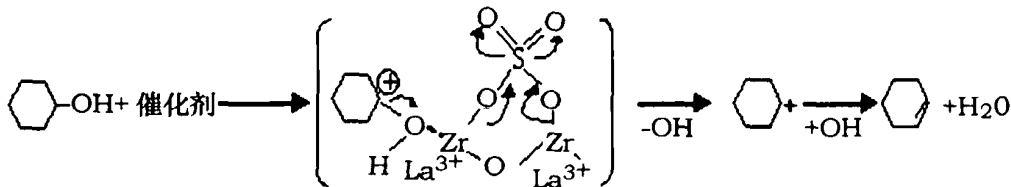


图 10 催化剂 1 的重复使用对收率的影响

2.9 催化机理探讨

根据酸催化醇羟基按单分子消除反应 (E1) 机理进行脱水反应^[9], 推测 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化环己醇脱水制环己烯的反应机理可能是按下述过程进行的. 由于 $\text{S}=\text{O}$ 的诱导效应, 促使相应的金属 Zr 离子增加得电子能力, 使 $\text{Zr}-\text{O}$ 键上电子云强烈偏移, 形成 Lewis 酸中心; 另外稀土 La_2O_3 的引入更增加了 $\text{Zr}(\text{IV})$ 周围的吸电子源, 使得 Zr 离子上正电荷增加, 进一步增强其 Lewis 酸性, 由此, 当强 Lewis 酸中心与环己醇的羟基接近时, 在 Zr 和醇羟基的氧间会形成弱键, 则原有 $\text{C}-\text{O}$ 键减弱, 电子偏向于氧, 直至发生 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂, 生成碳正离子, 然后消除 β -质子形成环己烯.



3 结论

1) 所制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂具有纳米级晶粒, 平均粒径为 41.67 nm.

2) 制备纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂的适宜条件为 H_2SO_4 浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, La^{3+} 离子浓度 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 焙烧温度 500 °C, 焙烧时间 3 hr.

3) 利用该条件下制备的催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化环己醇脱水合成环己烯的反应的适宜操

作条件为: 反应温度 180 °C、反应时间 60 min、催化剂用量 5% 时环己醇脱水合成环己烯收率可达约 80.66%. 而且催化剂在不经再生条件下, 仍有较好的催化活性.

参考文献:

[1] Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support[J]. Catal Today, 1994, 20:199—208.
[2] 陈开东, 颜其洁. 钨助剂对 Fe/ZrO_2 催化剂结构及 F-T 反应性能的影响[J]. 催化学报, 1997, 18(3):199—202.
[3] 陈慧宗, 周国斌, 等. 稀土固体超强酸催化 α -蒎烯异构化

- 反应[J]. 化学通报. 2002, 65(2): 130—134.
- [4] 崔秀兰, 郭海福, 等. 镧改性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化剂的制备及性能研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(4): 460—464.
- [5] 杨水金, 罗义. 稀土改性的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ 催化合成丁酸丁酯[J]. 食品工业科技, 2006, 26(6): 156—158.
- [6] 华卫琦, 周力, 吴肖群, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{MnO}_m$ 型固体超强酸及其制备技术[J]. 石油化工, 1997, 26(8): 553.
- [7] E. A. El Sharkawy, Shar S Al Shihry. Preparation of butyl acetate using solid acid catalysts textural and structural characterization[J]. Catal Lett 2004, 58: 2122—2127.
- [8] 高滋, 陈建民, 唐颐. $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 超强酸体系形成过程的研究[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(12): 1498
- [9] 高鸿宾. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.

Study on the Solid Superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ Catalyzed Synthesis of Cyclohexene

FANG Zhi-li

(Faculty of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The catalytic solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$ was prepared. Cyclohexene was synthesized from cyclohexanol in the presence of solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$. The factors influencing the synthetic processes were discussed and the best conditions were found out. The optimum conditions are: lanthanon ionic concentration $0.09\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2SO_4 concentration $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; calcination temperature $500\text{ }^\circ\text{C}$; calcination time 3 hr; the quantity of catalyst 5%; reaction temperature $180\text{ }^\circ\text{C}$; reaction time 1 hr. It was found that the yield can reach over 80.66%.

Key words: solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{—La}_2\text{O}_3$; cyclohexene; cyclohexanol