

研究简报

二氧化钛、二氧化锆的合成及其催化酯化反应

李葆 战永复 李连忠

(吉林师范学院化学系)

董英

(吉林市炼油厂)

M.Hino 和 K.Arata 于 1979—1980 年曾报道将四氯化钛、二氯氧锆分别用氨水水解, 用 0.5 mol 硫酸处理, 然后在空气中煅烧所得的二氧化钛、二氧化锆, 可以催化烷烃的异构化反应^[1,2]。我们参考文献合成了 TiO₂ 和 ZrO₂, 并发现当热处理温度为 425℃ (TiO₂), 575℃ (ZrO₂) 时, 它们对醋酸和脂肪醇的酯化反应, 具有催化作用。

关键词: 氧化钛 氧化锆 催化酯化

实 验 部 分

一、TiO₂ 和 ZrO₂ 的制备及鉴定

1. TiO₂ 和 ZrO₂ 的制备: 根据文献^[1,2] 制备了 TiO₂ 和 ZrO₂。但热处理温度为 425℃ (TiO₂); 575℃ (ZrO₂)。封闭在石英管中备用。

2. TiO₂ 和 ZrO₂ 的鉴定: (1) 酸强度及酸量的测定^[1,3] 样品经煅烧, (425℃ (TiO₂), 575℃ (ZrO₂)) 一小时半后测其酸强度及酸量。酸强度是以磺酰氯为溶剂, 二甲基黄为指示剂。TiO₂: pKa = -3.0 时, 由白色变为粉红色; pKa = -5.6 时, 颜色无变化, 所以 TiO₂ 的酸强度为 -3.0—5.6。ZrO₂: pKa = -5.6 时, 由白色变为黄色; pKa = -8.2 时颜色无变化, 所以 ZrO₂ 的酸度为 -5.6—8.2。酸量测定是以环己烷为溶剂, 二甲基黄为指示剂。TiO₂ 酸量为 0.3373 m mol / g; ZrO₂ 酸量为 0.3869 m mol / g。

(2) X-衍射分析 仪器: D/MAX-IV 型 X-射线衍射仪 (日本理学电机株式会社)。测定条件: 管电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 40 / 分, 满刻度 1000 eps, Cu Kα, λ = 1.54050 Å。测得 TiO₂ 和 ZrO₂ 的图谱分别见图 1, 2。

(3) 电子能谱分析 仪器: EscA650-B 型 X-光电子谱仪 (日本岛津)。测定条件: Mg Kα = 1253.6 eV, 真空度 8 × 10⁻⁸ 托, 以 C、H 碳 C_{1s} = 285.0 eV 校正样品核电, 测定误差 ± 0.1 eV。测得 TiO₂ 和 ZrO₂ 的图谱如下。

二、TiO₂ 和 ZrO₂ 催化的酯化反应

本文于 1987 年 8 月 31 日收到。

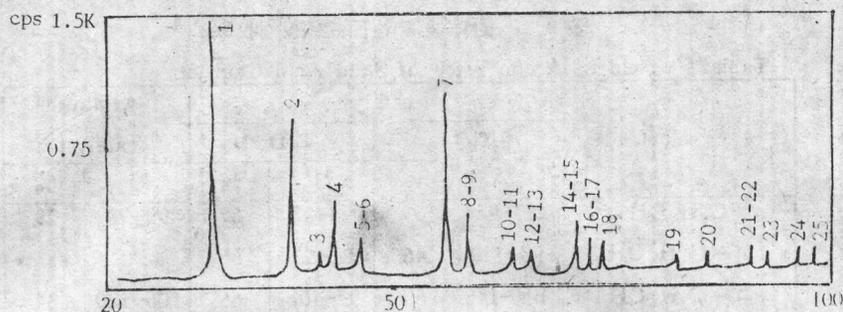


图 1 TiO₂ X-射线衍射谱
Fig.1 X-Ray diffraction of TiO₂

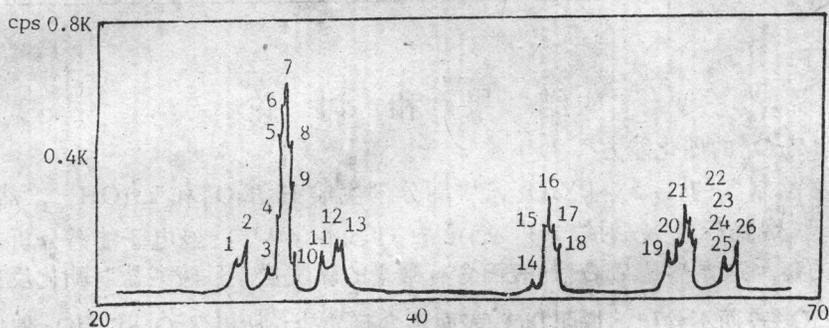


图 2 ZrO₂ X-射线衍射谱
Fig.2 X-Ray diffraction of ZrO₂

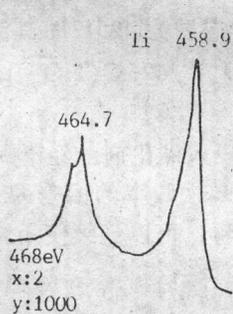


图 3 TiO₂ 能谱图
Fig.3 Energy spectrum of TiO₂

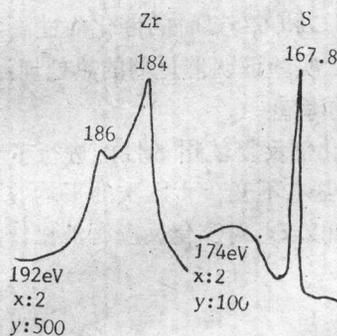


图 4 ZrO₂ 能谱图
Fig.4 Energy spectrum of ZrO₂

把 0.5 mol 乙酸, 0.5 mol 乙醇及 0.05 mol TiO₂ (或 ZrO₂) 加入装有温度计、电动搅拌及回流冷凝管的 250 ml 三颈瓶中, 搅拌下加热 6 小时, 冷至室温, 滤去催化剂, 用 10 ml 乙酸洗涤催化剂, 合并滤液及洗涤液, 称重。用毛细管柱气相色谱法测定酯的含量^[4], 收率见表 1 (为五次实验平均值)。

表 1 固体酸催化下的醋酸酯收率

Table 1 Yield of Acetic Ester of Solid Acid Catalyst

alc	catalyst				without catalyst	
	TiO ₂		ZrO ₂			
	℃	%	℃	%	℃	%
C ₂ H ₅ OH	87-94	63	79-82	67	90-98	29
n-C ₃ H ₇ OH	98-110	46	91-93	66		
n-C ₄ H ₉ OH	104-118	60	97-108	65	106-120	34
i-C ₃ H ₇ OH	89-101	40	89-93	42		
i-C ₄ H ₉ OH	102-110	46	96-108	63		
i-C ₄ H ₁₁ OH	104-124	61	102-118	66		

结果和讨论

一. TiO₂ 和 ZrO₂ 的催化能力

根据文献制备的 TiO₂ 和 ZrO₂, 中间分别生成 H₄TiO₄ 和 Zr(OH)₄, 然后 0.5 mol H₂SO₄ 处理, 煅烧后经 X-射线分析, 结论是 TiO₂ 和 ZrO₂. 经电子能谱分析, ZrO₂ 表面含有微量的硫, 这显然是 ZrO₂ 的表面含有微量的硫酸盐, 且硫酸盐对酯化反应也有催化作用^[5]. TiO₂ 表面不含硫, 说明 TiO₂ 表面不含硫酸盐. 所以 ZrO₂ 比 TiO₂ 催化能力强.

二. 催化剂的热处理温度对催化活性的影响

我们考察了催化剂的热处理温度对催化活性的影响, 发现 ZrO₂ 的热处理温度为 575℃ 时比 525℃ 和 625℃ 时的催化活性高; TiO₂ 的热处理温度为 425℃ 时其活性比 375℃ 和 500℃ 时高. 实验证明催化剂的热处理温度在 575℃ (ZrO₂), 425℃ (TiO₂) 比较适宜.

三. 催化性能的考察

我们对催化剂反复使用的性能进行了考察, 即一次性投入催化剂, 经十六次酯化反应, 发现催化活性基本不变. 十六次的平均收率与第十六次的单次收率的偏差为 0.1%. 实验表明, TiO₂ 和 ZrO₂ 对酯化反应有催化作用, 而且不易中毒, 可以连续使用.

参考文献

- [1] Hino, M. and Arat, K., *J.C.S., Chem. Comm.*, 1148 (1979).
- [2] Hino, M. and Arat, K., *J.C.S. Chem. Comm.*, 851 (1980).
- [3] [日] 田部浩三, 固体酸碱及其催化性质, 北京化工出版社, 1979 年.
- [4] 李连忠, 李葆等, 色谱, 4(4), 255, (1986); C.A. 105:218093r (1987).
- [5] 黄化民等, 化学学报, 39, 802 (1981).

SYNTHESIS OF TITANIUM OXIDE AND ZIRCONIUM OXIDE AND THEIR ESTERIFICATION CATALYSIS

Li Bao Zhan Yongfu Li Lianzhong

(Department of Chemistry, Jilin Teacher's college, Jilin)

Dong Ying

(Oil Refinery Jilin City)

The compounds, TiO_2 and ZrO_2 were obtained by hydrolyzing TiCl_4 and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with aqueous ammonia, then by washing, drying and treating with 1N H_2SO_4 , finally, calcining in air at 425°C (TiO_2) and 575°C (ZrO_2). They are active for esterification of acetic acid with alcohol.

Keywords: titanium oxide zirconium oxide esterification catalysis