

固体杂多酸盐的催化性能

III. 钼磷、钼硅杂多酸碱金属盐的合成、表征和催化酯化反应

谢文华 叶兴凯 杨向光 吴越*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

合成了 $H_3PM_{0.12}O_{12}$ 、 $H_4SM_{0.12}O_{12}$ 杂多酸的一系列铯盐: $Cs_xH_{3-x}PM_{0.12}O_{40} \cdot mH_2O$ ($x = 0 \sim 3, m = 4 \sim 7$), $Cs_xH_{4-x}SM_{0.12}O_{40} \cdot mH_2O$ ($x = 0 \sim 4, m = 4 \sim 7$)。测定了它们的酸强度、pH 滴定曲线、 NH_3 -TPD、IR 光谱和比表面积。以乙酸和正丁醇的酯化为探针反应, 考察了催化剂的酸催化活性。实验结果表明, 杂多酸铯盐对乙酸和正丁醇的催化酯化活性只与总酸量有关, 与表面积无关, 属假液相反应。

关键词: 固体杂多酸盐 酸性质 酯化反应

目前工业生产中常用的几种酸催化剂, 如硫酸、氢氟酸等都有很大的腐蚀性, 污染环境, 有害人体。人们正在寻求可取代它们的更安全、高效的酸催化剂^[1]。杂多酸作为良好的酸催化剂已受到广泛的重视, 在取代硫酸和氢氟酸方面已获明显进展^[2, 3]。

Niiyama 等人根据溶解度将杂多酸盐分成了两大类, 其中第 II 类为含离子半径大的一些碱金属的盐, 具有不溶于水的特性^[4], 而且可比杂多酸本身有更高的酸强度和杂多酸所没有的微孔结构^[5]。有可能成为一种良好的固体酸催化剂。已有少量报道, 但被研究的反应还不多、不系统。我们系统地合成了几个体系的固体杂多酸碱金属盐, 其中大多未见报道。这里报道的是钼磷和钼硅杂多酸铯盐的一些结果。

实 验 部 分

1 固体杂多酸铯盐的合成与表征

以传统的酸化-醚化法预先合成了具有 Keggin 结构的钼磷($H_3PM_{0.12}O_{40} \cdot 19H_2O$)、钼硅($H_4SM_{0.12}O_{40} \cdot 23H_2O$) 两种杂多酸^[6], 用 IR 光谱确定了结构, 利用 TG-法测定了吸附水及结晶水含量, 而后按文献方法^[7]精确称取 6 克杂多酸溶于 20 ml 去离子水, 徐徐加入化学计量的固体碳酸铯, 充分搅拌, 加热至 80°C, 保温 2 小时至溶液蒸干, 于 100°C 烘干 2 小时, 制成固体杂多酸铯盐。

2 pH 滴定

精确称取 0.1 克杂多酸盐于 10 ml 蒸馏水中搅拌, 使之分散均匀, 并在剧烈搅拌下, 缓慢滴入浓度为 0.0943 mol/l 的 NaOH 溶液, 待以 pH 计测定的溶液 pH 值稳定再继续滴定。

3 对 NH_3 吸附和比表面积测定

收稿日期: 1995-10-30。

* 通讯联系人。

第一作者: 谢文华, 女, 27 岁, 博士研究生。从事杂多酸催化性能的研究。

称取 0.1 克固体杂多酸盐于石英样品管中, He 为载气(流速 50 ml/min), 程序升温至 450°C, 恒温 1 h 后, 降至 15°C。吸氮后用氮气流吹扫 1 h, 再程序升温至 450°C 脱附。以日本生产 Planimeter 积分仪测量峰面积。

用 BET-法测定比表面积。

4 酯化反应

反应器为 100 ml 三口烧瓶, 瓶口分别安装温度计和带刻度的分水器, 分水器上安装回流冷凝管, 将 1:1 摩尔比的乙酸和丁醇的混合溶液 50 ml 置于三口瓶中, 催化剂用量 0.2 克, 在恒定功率下加热, 记录开始分水的温度, 每隔 10 min 记录分水器中的水量, 直到分水器中水体积不再增加。

产物分析: 酯化反应产物的分析采用酸碱滴定法和气相色谱法。由酸碱滴定所得结果按下式计算反应的酯化率:

$$\text{酯化率} = (1 - \text{剩余乙酸量} / \text{起始乙酸量}) \times 100\%$$

5 药品及仪器

NICOLET 5DX FT-IR 红外光谱。

pHS-3C 型精密 pH 计, 江苏电分析仪器厂。

102-型色谱分析仪, 上海分析仪器厂生产。

使用药品均为分析纯。

结 果 与 讨 论

1 固体杂多酸铯盐的表征

良好的固体酸催化剂应具有较高的酸强度(与硫酸相当)和较大的比表面积。我们合成的两系列杂多酸铯盐均为固体, 其红外光谱图和 TG-DTA 结果表明它们均保持了母体酸的特征 Keggin 结构, 并具有与母体杂多酸类似的热解性质, 另外从它们的 TG-研究结果得到固体杂多酸铯盐的含水量为每分子杂多酸铯盐 4-7 个分子水。

1.1 酸量测定

图 1 为催化剂的 pH-滴定曲线。

各系列催化剂的起始 pH 值及酸量均随碱金属离子含量增加, 呈顺变规律, pH 增大, 酸量减小。各滴定曲线在 x 不大 (PMO₁₂ 系列: x < 1; SMO₁₂ 系列: x < 2) 的范围内, 可观察到两个拐点, 第一个拐点前的曲线是杂多酸盐中质子同碱中和形成, pH 值的突跃则表明杂多阴离子 Keggin 结构开始分解, 直至第二个拐点为止。对第一段平台和突跃部分曲线作切线, 取其交点为滴定终点。钼磷系列的测定酸量与理论酸量十分接近, 但对钼硅系列则有一定偏差, 这可能是受杂多阴离子中中心离子

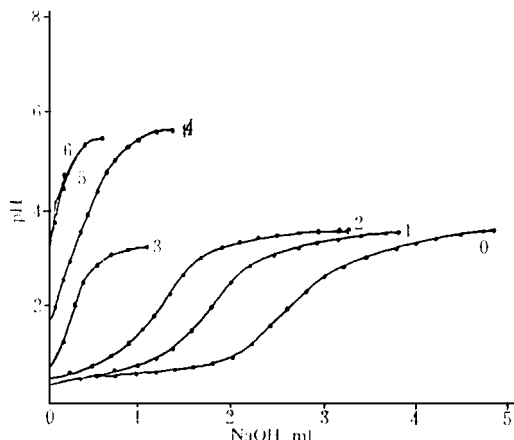


图 1 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMO}$ 系列杂多酸催化剂的 pH 滴定曲线
Fig 1 A cid-base titration curves of the catalysts
 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMO}$ series

的影响,使所含的质子较难离解的结果。 x 较大时,由于同样原因,没有表现出曲线拐点和平台的情况,没有解离出可被碱中和的质子,也就没有出现曲线平台。

1.2 NH_3 -TPD

对各固体杂多酸铯盐的 NH_3 -TPD 研究结果表明, NH_3 吸附量随碱金属离子含量增加也呈降低的顺变规律。各系列固体杂多酸盐的氨脱附峰位($^{\circ}\text{C}$)也基本呈现顺变规律,碱金属离子含量越多,酸强度越弱(图2)。

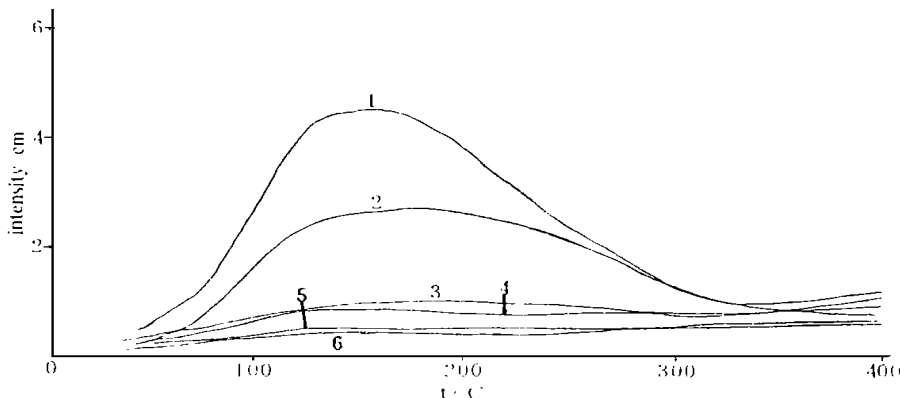


图2 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ 系列杂多酸催化剂的 NH_3 -TPD 图

Fig. 2 Spectra of ammonia absorbed on the catalysts $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}$ series

amounts of ammonia 1 $x=0.5$ 2 $x=1.0$ 3 $x=1.5$ 4 $x=2.0$ 5 $x=2.5$ 6 $x=3.0$
desorbed (mmol/g) 0.016 0.012 0.085 0.0029 0.0026 0.0012

1.3 比面积的测定

以BET-法测得的固体杂多酸铯盐的比表面积,从图3可见,碱金属离子的取代显著增大了杂多酸的比表面积,并且两系列催化剂均在 $x=2.5$ 时存在一个峰值,与文献测得的结果相同^[4]。这可能是由于铯离子的半径较 H^+ 大,适当的取代扩大了杂多酸二级结构中存在的孔道所致。

2 固体杂多酸铯盐在酯化反应中的活性

以固体杂多酸铯盐为酯化催化剂时,为均多相催化反应体系,催化剂极易与反应物分离。从所有酯化反应产物的分析结果表明,产物中除未反应的原料外,只有水和乙酸丁酯,没有任何副产物,对乙酸丁酯的选择性为100%。随着固体杂多酸铯盐中 H^+ 被取代程度的提高,催化酯化的起始分水温度呈上升趋势,表明活性有所下降。尽管酸值法和色谱法这两种分析方法之间有一定的分析误差,但得到的酯化率均随固体杂多酸铯盐中 H^+ 的取代量增加而下降,呈现相似的变化规律,图4中给出的是由酸值法得到的酯化率。

由前述酸性质研究结果可知,杂多酸铯盐的酸量是随 H^+ 被取代量增大呈顺减趋势,而其比表面积却存在一个峰值。如果反应在表面上进行,固体杂多酸铯盐表面积不同应对酯化率产生明显的影响(表面反应),可见,固体杂多酸铯盐的催化活性只和总酸量有关,不受表面积及孔结构的影响,说明在这类固体催化剂上进行的酯化反应应属于假液相(pseudo-liquid phase)过程^[8]。

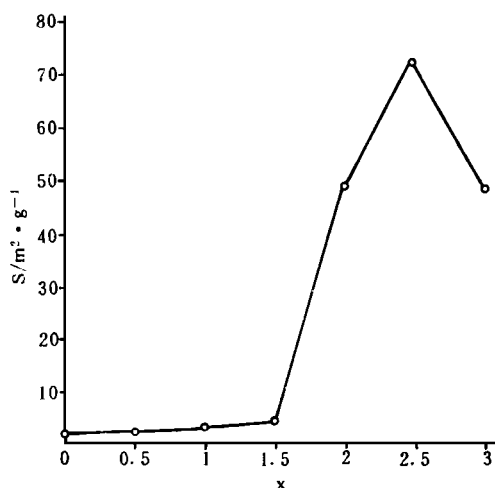


图3 催化剂的比表面积

Fig 3 Specific surface areas of the catalysts

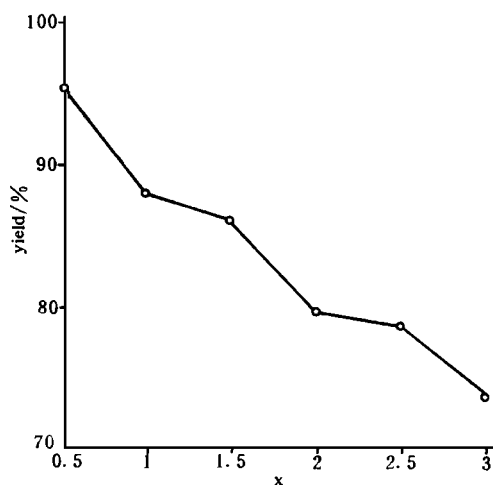
 Cs_xPMO 

图4 催化酯化反应的酯化率

Fig 4 Yield of ester in the catalytic esterification

 Cs_xPMO

参 考 文 献

- [1] 吴越, 工业催化, 2(4), 3(1994).
- [2] M isono, M., Nojiri, N., *Appl Catal*, **78**, 141(1991).
- [3] Кокенцов И В, УспХим **56**(9), 1417(1987).
- [4] Niiyama, H., Saifo, Y., Yoshida, S., Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, **4**, 569(1982).
- [5] 西村微, 奥原敏夫, 御园生 诚, 触媒, **36**(6), 408(1994).
- [6] Massart, R., *Ann Chim.*, **3**, 507(1968).
- [7] M isono, M., Konya, T., Sehifuchis, H., Yoneda, Y., *Chem. Lett*, 53(1982).
- [8] M isono, M., *Proceedings of the 10th Intern. Congr. on Catal*, Budapest, Hungary: Elsevier Publ, 69(1993).

STUDY ON THE CATALYTIC BEHAVIOURS OF SALTS OF HETEROPOLYACIDS

III SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF

Cs-SALTS OF PMO_{12} AND SMO_{12} -HETEROPOLYACIDS

Xie Wenhua Ye Xingkai Yang Xiangguang Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

A series of Cs^+ salts of heteropolyacids (HPMO_{12} , HSMO_{12}) were synthesized. Their acidity was studied and their specific surface areas were determined by BET method. The acid catalytic activity of various salts was also investigated using the esterification of HAc and *n*-butyl alcohol as a test reaction. The results showed that the acid contents are not on the surface but in the bulk responsible for the catalytic activity. It means that the reaction is carried out in the pseudo-liquid phase.

Keywords: solid salts of heteropolyacid acidity esterification