

锐钛相介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的声化学制备及结构和催化酯化性能

金华峰^{*,1} 李文戈²

(¹安康学院化学化工系,安康 725000)

(²上海工程技术大学材料工程学院,上海 201600)

摘要: 不使用有机模板剂,采用超声化学法一步水解制得吸附硫酸根的介孔偏钛酸,500 °C焙烧得到介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸。用 XRD、TEM、FTIR、低温氮吸附-脱附等手段对催化剂结构进行了表征。结果表明,硫酸根在焙烧过程中与先驱体介孔偏钛酸孔壁上自由羟基的键合起到了孔结构导向及支撑作用,500 °C焙烧后样品具有 $161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积及 4.1 nm 的平均孔径,酸强度 H_0 介于 -14.52 与 -16.02 之间,硫含量为 2.8%,晶型全部为锐钛矿相,介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 具有较大比表面、强酸特性和稳定性。催化合成富马酸二甲酯的最佳条件为: $n(\text{甲醇}):n(\text{富马酸})=6:1$,催化剂用量为 1.0%(反应物总质量),带水剂苯用量为 10 mL,反应时间为 3 h,催化剂重复使用 7 次,酯化率大于 90%。

关键词: 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$; 声化学制备; 催化酯化; 富马酸二甲酯

中图分类号: O643.3; O614.4+1; TQ134.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)06-1005-06

Sonochemical Preparation, Structures and Catalytic Esterification of Mesoporous Anatase $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

JIN Hua-Feng^{*,1} LI Wen-Ge²

(¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Ankang University, Ankang, Shaanxi 725000)

(²College of Material Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600)

Abstract: Mesoporous metatitanic acid with plentiful SO_4^{2-} absorbed was one-step synthesized by an ultrasonic chemistry and hydrolysis method without organic templates. Mesoporous solid superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ was obtained by calcination at 500 °C. The catalyst was characterized by XRD, TEM, FTIR, N_2 absorption/desorption. SO_4^{2-} bonded to free -OH on pore walls of metatitanic acid during the calcinations acts as the pore structure-directing agent and pore structure support. After calcination at 500 °C, the mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ in anatase phase has a specific surface area of $161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, an average pore diameter of 4.1 nm, sulfur mass fraction of 2.8% and acid strength(H_0) between -14.52 and -16.02. The catalyst has larger specific surface area, higher superacid strength and better thermal stability. Based on the orthogonal experiment, the optimum synthetic conditions for dimethyl fumarate were as follows: the molar ratio of carbinol to fumaric acid was 6:1, mass of the catalyst was 1.0%(reactant total mass ratio), the volume of the water removing reagent benzene was 10 mL, and the reaction time was 3 h. The catalyst exhibited good stability and the conversion of acetic acid still amounted to 90% after 7 runs.

Key words: mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$; sonochemical preparation; catalytic esterification; dimethyl fumarate

收稿日期:2009-02-23。收修改稿日期:2009-04-03。

陕西省教育厅自然科学专项基金(No.05JK135)和上海市教委自然科学基金重点项目基金((04)-03F202)资助。

*通讯联系人。E-mail: hfjin5155@126.com

第一作者: 金华峰,男,43岁,副教授;研究方向:纳米材料制备及催化应用研究。

金属氧化物固体超强酸因具有较高的酸强度、催化活性和绿色环保特性,已受到人们广泛关注^[1-3]。但是金属氧化物固体超强酸比表面积较小、热稳定性较差、易积炭,在实际使用中并不具明显优势,在气固反应中固体催化剂必须成型而导致颗粒比表面积明显下降;在液相反应中则因分离困难而难以回收。因此,制备具有发达孔隙及大比表面积的固体超强酸催化剂是一个重要的研究方向。

介孔材料因具有规则孔道排布,孔尺寸在 2~50 nm 范围内连续可调,被形象地称之为“纳米微反应器”。但针对介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的研究工作较少,而合成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 介孔材料大多采用模板剂法,先制备介孔前驱体然后浸渍硫酸的多步制备工艺^[4],或在介孔分子筛上负载固体酸的方法^[5,6],这些制备工艺流程较长,成本较高,限制了它在实际生产上的应用。张昭等^[7]在专利中报道了不使用有机模板剂多步合成介孔 TiO_2 的方法,为非有机模板剂法制备介孔固体酸提供了新的合成路线。近年来,超声化学方法已成为制备具有特殊性能新材料的一种有效的技术,它利用超声能量加速和控制化学反应,提高反应速率和引发新的化学反应,通过声空化-液体中空腔的形成、振荡、生长收缩及崩溃,引发的局部高温、高压、辐射流及强烈的冲击波等特殊的物理和化学环境已为科学家们制备纳米材料提供了重要的途径。

富马酸二甲酯(DMF)是 20 世纪 80 年代国际上开发的新型防腐防霉剂,是一种很有发展前途的新型防霉剂。目前工业生产主要采用浓硫酸催化合成 DMF^[8],酯化率为 80%,但副产物多(纯度不高),污水排放量大,浓 H_2SO_4 严重腐蚀工业设备。本工作以工业 TiOSO_4 为原料,在不使用有机模板剂的情况下,采用超声化学法一步合成介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化剂,对催化剂结构进行了表征,并以此催化剂用于甲醇与富马酸的催化酯化反应,考察了催化合成酯的工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂

TiOSO_4 液为攀钢集团钛业公司的工业原料,主要组成为: TiO_2 为 $260.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,有效酸 $512.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,酸钛比 1.97,铁钛比 0.19;甲醇,富马酸,盐酸,无水乙醇,Hammett 指示剂等化学试剂均为国药集团上海化学试剂有限公司生产的分析纯(A.R.级)试剂。

1.2 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备

以硫酸钛白法生产工艺的中间产物——工业 TiOSO_4 溶液为原料,在超声条件下原料水解得到含 SO_4^{2-} 的偏钛酸,再将其洗涤和焙烧制备出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$,即将硫酸根负载过程和载体 TiO_2 制备过程相结合,一步制得具有介孔结构的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂。具体工艺为:于三颈烧瓶中加入 100 mL 蒸馏水和 20 mL 无水乙醇制得 A 液;将 100 mL 钛液与 20 mL 无水乙醇混合制得 B 液。将超声波发生器(美国 Sonics and Materials, VC×500, 20 kHz, $100 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$)直径 $\Phi 13 \text{ mm}$ 的钛合金探头侵入 A 液,在超声条件下缓慢滴入 B 液(20 min 内),用稀 HCl 调节 pH=2,并通过调节循环水的温度和流速控制反应温度为 $100\sim 120^\circ\text{C}$,超声一定时间后将溶液离心分离,用去离子水洗涤数次后,于 90°C 真空干燥,可得白色粉末状含有 SO_4^{2-} 的偏钛酸,偏钛酸于 500°C 焙烧 2 h,冷却后得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂。

1.3 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的表征

采用日本理学 Rigaku D/MAX 2500PC 型 X 射线衍射仪测定样品的 XRD 图, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步宽: 0.02° ,发散狭缝(DS): 1° ,接收狭缝(RS): 0.3 mm ,防散射狭缝(SS): 1° ,石墨单色器;低角 XRD 扫描角度 2θ 为 $1^\circ\sim 15^\circ$,广角扫描角度 2θ 为 $20^\circ\sim 60^\circ$;用傅立叶变换红外光谱仪(Nicollet 560)测定红外吸收光谱, KBr 压片,扫描范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$;用 NOVA 比表面积及孔径分析仪(Quanta-chrome 仪器公司)测定液氮温度下(-196°C)催化剂的 N_2 吸附脱附等温线,用 BET 方程计算产物的比表面积,用 BJH 法计算孔径分布和孔体积;用日本理学 JEOL JEM-100CX II 型透射电镜(TEM)观察粉体的微观形貌,工作电压为 100 kV;用日本岛津公司 GC-16A 型气相色谱仪测产品纯度;用 Hammett 指示剂法测定样品的表面酸强度 H_0 ;用高温中和法测定样品的硫含量^[9]。

1.4 催化合成 DMF

在装有温度计、分水器、回流冷凝管及加热磁力搅拌器的四颈烧瓶中,加入一定量甲醇、富马酸、苯和催化剂, $100\sim 105^\circ\text{C}$ (油浴)加热回流分水反应至无水生成,将带水剂苯蒸出,反应物冷却后过滤分离催化剂。反应液依次用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水、蒸馏水洗涤,分出酯层,再用无水硫酸镁干燥过滤得粗产品,将所得粗产品减压蒸馏收集 $90\sim 95^\circ\text{C}/$

1.33 kPa 的馏分,干燥后得白色片状的晶体,按下式计算酯化率。

酯化率=(1-反应后体系的酸值/反应前体系的酸值) $\times 100\%$

1.5 催化剂的重复使用

为了考察催化剂的重复使用效果,选取最优反应条件进行考察,催化剂的第2次使用是将使用一次后的试样蒸干,再加入反应原料,而后重复反应。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 XRD 分析

图 1a 是介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 粉体 500 °C 焙烧后的广角 XRD 图,可以看出:在低角度处有一明显的 XRD 峰,与硅酸盐的六方介孔分子筛一样呈现(100)晶面的单反射,它是由于介孔结构的高规整性而产生的 Bragg 反射,该 XRD 峰的高低反应了介孔分子筛的长程有序性。根据公式

$$\lambda = 2d_{(100)}\sin\theta$$

其中: λ 为 X 射线的波长; θ 为衍射角; $d_{(100)}$ 为结晶面间隔。计算得 $d_{(100)}=3.50$ nm。由 $a_0=2d_{(100)}/\sqrt{3}$ 计算得单位晶胞参数 $a_0=4.04$ nm。

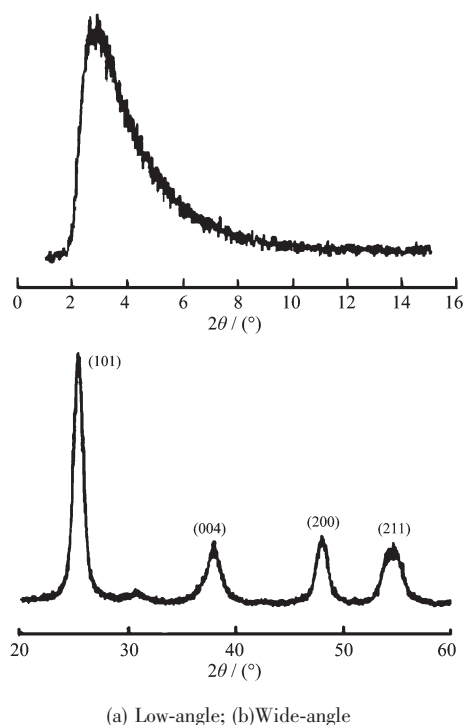


图 1 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

图 1b 为介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 粉体 500 °C 焙烧后的广角 XRD 图,可以看出:XRD 图中仅在 $2\theta=25.3^\circ$ (101), 37.9° (004), 47.8° (200) 及 54.3° (211) 处出现锐钛矿相的特征 XRD 峰^[10],表明 500 °C 焙烧后,在介孔的孔壁上 TiO_2 为纯锐钛矿相。以锐钛矿的(101)晶面为准,利用 Scherrer 公式计算出样品的平均粒径为 13.0 nm。

2.1.2 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 TEM 分析

图 2 是介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 在 500 °C 焙烧 2 h 后的 TEM 及电子衍射(ED)照片。结果表明:样品有明显的孔径分布,且分布较均匀。电子衍射环打出了光锐环,衍射点对称,故样品的结晶完好,这与 XRD 结果相符合。

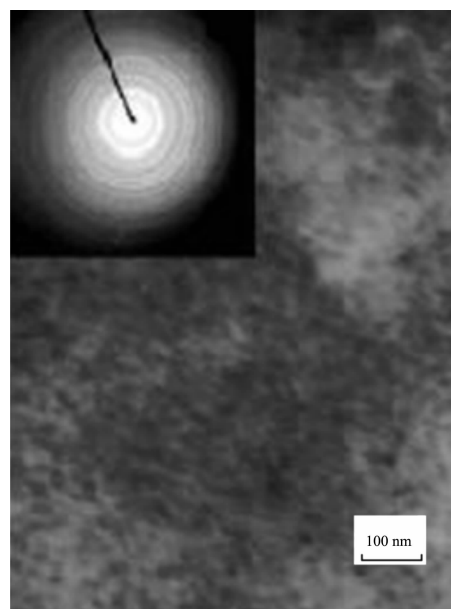
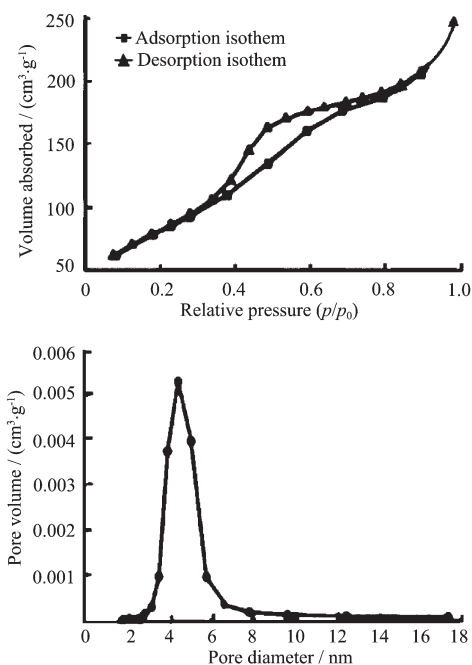


图 2 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 TEM 和 ED 图

Fig.2 TEM image and ED(inset) images for $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

2.1.3 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的比表面积与孔径分布

图 3a 为液氮温度下测定的样品氮吸附-脱附曲线。样品在 p/p_0 为 0.4 至 0.85 之间吸附曲线出现阶跃,同时出现 E 型脱附回滞环,显示其具有“墨水瓶”型介孔结构^[11], N_2 吸附量随 p/p_0 增加而急剧增加,这是由样品的介孔毛细凝聚所引起的。在 p/p_0 低于 0.4 的低压段,曲线变得平缓, N_2 分子以单层到多层吸附于介孔内表面,根据这一阶段的 N_2 脱附曲线用 BET 方法计算催化剂的比表面积为 $161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 3b 为样品的孔径分布曲线,孔径分布按照 BJH 方法进行分析,结果如图示。可见介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 具有规整的介孔结构,最可几孔径为 4.10 nm 左右,孔径分布在介孔范围。

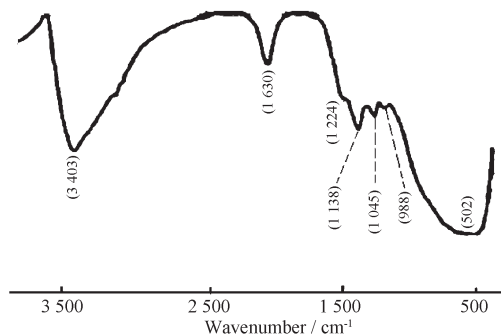


(a) Adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution curve

图 3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curve of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

2.1.4 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的红外光谱分析

图 4 为所得介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 FTIR 光谱。所制样品的 IR 光谱显示,在 3403 cm^{-1} 处出现 O-H 伸缩振动引起的吸收峰,在 1630 cm^{-1} 出现结合水的 H-O 弯曲振动吸收峰,在 502 cm^{-1} 处出现的宽吸收峰是 Ti-O 键的伸缩振动峰,在 1224 、 1138 、 1045 、 988 cm^{-1} 出现的 4 个吸收峰,是由于金属离子结合 SO_4^{2-} 而存在的特征吸收峰,与文献^[12]报道吻合。S=O 振动峰的出现,说明在焙烧过程中吸附在偏钛酸上的硫酸根优先和偏钛酸的自由 OH 基键合,阻止了孔壁上自由 OH 间键合脱水所引起的孔结构坍塌,

图 4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 FTIR 测定结果Fig.4 FTIR spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

并在一定程度上起到了结构导向作用^[13];同时,在焙烧过程中硫氧化合物的空间占位起到了孔结构的“支撑”作用。由此可推测,依靠硫酸钛液水解反应体系中的 SO_4^{2-} 的存在,促进了偏钛酸介孔结构的形成。

2.1.5 催化剂的硫元素含量及表面酸强度

高温中和法测定介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的硫含量为 2.8%。表面酸强度测试用 Hammett 指示剂;间硝基甲苯($H_0=-11.99$)、2,4-二硝基甲苯($H_0=-13.75$)、2,4-二硝基氟苯($H_0=-14.52$)、1,3,5-三硝基苯($H_0=-16.02$) 变色反应测定,经测定 TiO_2 固体的酸函数 $H_0>-11.99$,不使指示剂显色,表明基质材料 TiO_2 本身不具备超强酸性,介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的酸强度测试结果见表 1。

表 1 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的酸强度Table 1 Acid strength of mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

Catalyst	Acid strength H_0			
	-11.99	-13.75	-14.52	-16.02
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	+	+	+	-

+: Color changed clearly; -: Color unchanged

结果表明硫含量为 2.8% 的介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂具有超强酸性,酸强度为 $-14.52 < H_0 < -16.02$,其 FTIR 谱上也出现了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸特有的 S=O 振动峰(见图 4),这说明硫酸根已与 TiO_2 键合, Jung 和 Grange^[14]的研究结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸一定的硫含量会使其显示超强酸特性,而最佳的硫含量为 1.5%~3% 左右,硫含量超过 3% 时硫元素将形成重叠结构,最终使表面酸强度降低,超强酸催化剂酸催化活性的提高,与其表面键合 SO_4^{2-} 中 S=O 双键的强电子诱导效应有关。

2.2 酯化反应

2.2.1 最优酯化条件的确定

用介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化富马酸与甲醇的酯化反应。对反应醇酸物质的量之比、反应时间、催化剂用量(ω 表示占反应物总质量百分比)进行 $L_9(3^3)$ 正交试验,影响因子与水平试验结果见表 2,正交试验结果见表 3。

表 2 正交试验因素水平

Table 2 Factor Level of Orthogonal Experiment

Level	$n(\text{carbinol}):n(\text{fumaric acid})$	$\omega(\text{catalyst})/\%$	Reaction time / h
1	4:1	0.5	2
2	6:1	1.0	3
3	8:1	1.5	4

表 3 $L_9(3^3)$ 正交实验结果Table 3 Results of $L_9(3^3)$ Orthogonal Experiment

No.	$n(\text{carbinol}):n(\text{fumaric acid})$	$\omega(\text{catalyst}) / \%$	Reaction time / h	Conversion / %
1	4:1	0.5	3	86.5
2	4:1	1.0	4	89.2
3	4:1	1.5	2	84.2
4	6:1	0.5	2	91.5
5	6:1	1.0	3	95.0
6	6:1	1.5	4	95.4
7	8:1	0.5	4	91.7
8	8:1	1.0	2	91.5
9	8:1	1.5	3	95.0
K_1	255.8	263.8	262.2	
K_2	276.7	268.7	272.8	
K_3	274.5	269.6	272.3	
R	22.8	8.0	11.5	

由表 3 分析可知,各影响因子对酯化率(质量分数)影响的大小顺序为:醇酸物质的量之比>反应时间>催化剂用量,综合其他因素后确定合成 DMF 的最优条件为:反应时间为 3 h,醇酸物质的量之比为 6:1,催化剂用量为 1.0%(反应物总质量),富马酸二甲酯的酯化率(质量分数)为 95.0%。

2.2.2 催化剂的重复使用效果

表 4 是不同使用次数的介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的酯化反应结果。结果表明,催化剂经重复使用,酯化率下降缓慢,重复使用 7 次,酯化率仍不低于 90%,说明催化剂具有较好的稳定性和催化活性。催

化活性下降的主要原因是^[15]:(1)系统内的水或水蒸气与表面促进剂接触,使 SO_4^{2-} 流失,导致催化剂表面酸中心数减少,酸强度减弱,催化活性下降;(2)有机反应物和产物在催化剂表面上进行吸附、脱附及反应,碳及体系中杂质会吸附、沉积在催化剂活性部位上,使催化活性下降;(3)在反应过程中,可能存在催化剂中毒,以及 SO_4^{2-} 被还原为低价 S,硫与金属氧化物的配位方式会发生变化,导致表面酸强度减小,失去催化活性。上述失活属于暂时失活,可通过重新洗涤、干燥、酸化、焙烧和补充催化剂所失去的酸性位,烧去积炭,使催化剂再生恢复催化活性。

表 4 催化剂重复使用反应结果

Table 4 Reaction results for repeated use of catalysts

Time	1	2	3	4	5	6	7	8
Conversion / %	95.0	94.6	94.1	93.4	92.6	91.8	90.3	85.6

2.2.3 富马酸二甲酯产物分析

采用介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成的 DMF 为白色片状晶体,使用 X-4 数字显微熔点仪测其熔点为 102~104 $^{\circ}\text{C}$ (文献值 103~104 $^{\circ}\text{C}$)^[16]。

用 GC-16A 型气相色谱仪对合成的富马酸二甲酯产品进行分析,质量分数 $\geq 98.5\%$ 。

用红外光谱仪对合成的产品进行分析(图略),IR 谱图结果如下:3 074 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}$);1 722 cm^{-1} ($-\text{COO}-$);1 170 cm^{-1} (酯的 $\text{C}-\text{O}$);1 310 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$);1 450 cm^{-1} ($-\text{OCH}_3$);1 640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$),谱图无-OH 的吸收峰,与 DMF 的标准 IR 谱图一致,确定产物为 DMF。

2.2.4 与浓 H_2SO_4 催化剂的比较

在相同条件下,用浓 H_2SO_4 做催化剂合成 DMF,反应 3 h 后,酯化率为 75%(质量分数),产品为浅黄色结晶,表明纯度不高。而用介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 为催化剂,催化剂用量 1.0%(质量分数),反应 3 h 后,酯化率为 95.0%,而且产品色泽好(白色片状晶体),纯度高($>98.5\%$,气相色谱分析),优于传统工业的浓 H_2SO_4 ,多相催化后处理方便,不产生“三废”污染。

2.2.5 催化机理分析

导致介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 具有较高催化活性的原因一方面与其表面键合 SO_4^{2-} 中 $\text{S}=\text{O}$ 双键的强电子诱导效应有关, $\text{S}=\text{O}$ 使邻近 M 原子的电子发生偏移,

从而使 M 呈正电性而显示出强 Lewis 酸性,这种强 Lewis 酸位吸附水分子后,对水分子中的电子有强的相互作用,产生强的 Brönsted 酸位,增强了样品的酸性^[7];另一方面,介孔材料具有规则较多的孔道和较大的孔容,比表面积大,能够为催化反应提供更大的有效面积,将有机物吸附到 TiO₂ 粒子周围,增加了界面浓度,有利于有机物在催化剂表面的接触,从而加快反应速度,提高催化效率。

3 结 论

(1) 以工业硫酸钛液为原料,在不使用有机模板剂的情况下,采用超声化学法一步合成了孔径分布均匀的锐钛矿相介孔 SO₄²⁻/TiO₂,焙烧过程中硫酸根与偏钛酸自由羟基的键合起到了孔结构形成的导向及支撑作用,S=O 键的强电子诱导效应使邻近的 Ti 成为超强酸中心,介孔结构提高了吸附效率,促进了有机物在催化剂表面的预吸附,使反应速度和催化效率提高。

(2) 在 500 °C 焙烧 2 h,SO₄²⁻负载量为 2.8% 的介孔 SO₄²⁻/TiO₂ 属于纳米级固体酸,晶型为锐钛矿相,具有高比表面积和超强酸特性,用于富马酸与甲醇的催化合成,用正交试验法确定出最优酯化反应条件:醇酸物质的量之比为 6:1,催化剂用量 1.0% (占反应物总质量),带水剂(苯)用量 10 mL,反应 3 h,酯化率为 95.0%。催化剂重复使用 7 次酯化率仍在 90.0% 以上,优于浓 H₂SO₄ 催化剂。

(3) 该催化剂活性高,后处理方便,不产生“三废”污染,便于工业化生产。

参考文献:

- [1] Xia Y D, Hua W M, Tang Y. *Chem. Commun.*, **1999**, 1899~1900
- [2] SONG Hua(宋 华), YANG Dong-Ming(杨东明), LI Feng(李 峰), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress* (*Huagong Jinzhan*), **2007**, **26**(2):145~151
- [3] JIN Hua-Feng(金华峰), LI Wen-Ge(李文戈). *Chinese J. Chemical Research and Application* (*Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*), **2003**, **15**(3):381~382
- [4] Sun Y Y, Zhu L, Lu H J, et al. *Appl. Catal. A: General.*, **2002**, **237**(1~2):21~31
- [5] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. *Chem. Commun.*, **2000**, **5**(22): 2229~2230
- [6] CHEN-Jing(陈 静), SUN-Rui(孙 蕊), HAN-Mei(韩 梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**, **22**(3):421~425
- [7] ZHANG Zhao(张 昭), SHEN Jun(沈 俊), ZHANG Ming-Jun(张明俊), et al. CN 1807259A, **2006**.
- [8] JIN Hua-Feng(金华峰), LI Wen-Ge(李文戈). *Chinese J. Chemical Research and Application* (*Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*), **2008**, **20**(2):132~137
- [9] HUANG Ying-Hua(黄 瀛 华). *The Experiments of Coal Chemistry and Technology*(煤化学及工艺学实验). Shanghai: Press of East China University of Chemical Engineering, **1988**, 31~35
- [10] Luis R P. *Materials Letters*, **2005**, **59**:994~997
- [11] Lowell S, Shields J E. *Powder Surface Area and Porosity*, London: Chapman & Hall, **1998**, 221.
- [12] SU Wen-Yue(苏文悦), FU Xian-Zhi(付贤智), WEI Ke-Mei(魏可镁). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(1):28~31
- [13] Tanabe K, Misono M, Ono Y. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*. Tokyo: The Press of Kodansha, **1989**, 219
- [14] Jung S M, Grange P. *Catal. Today*, **2000**, **59**:305~312
- [15] CHENG Zhan-Shen(成战胜), XIN Chun-Li(行春丽), TIAN Jin-Cheng(田京城), et al. *Chinese J. Appl. Chem. Ind.* (*Yingyong Huagong*), **2004**, **33**(6):5~8
- [16] HUANG Yao-Wei(黄耀威), LAI Xin-Hua(赖兴华). *Chinese J. Fine Chemicals*(*Jingxi Huagong*), **2000**, **17**(1):4~6
- [17] JIN Hua-Feng(金华峰), LI Wen-Ge(李文戈). *Chinese J. Chemical Word*(*Huaxue Shijie*), **2008**, **49**(3):133~138