

Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化氧化异戊醇一步合成异戊酸异戊酯

章 毅 赵彬侠* 张小里 高虎飞 张耀中

(西北大学化工学院, 西安 710069)

摘要: 采用浸渍法制备了系列不同 Fe₂O₃、ZnO 负载量的 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化剂, 并用 XRD、BET、SEM 等对催化剂进行了表征; 考察了以分子氧为氧化剂时, 该系列催化剂对异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的催化性能, 并初步探讨了其反应机理。结果表明, 在 Fe₂O₃/SiO₂ 催化剂上引入适量 ZnO 后, 提高了 Fe₂O₃ 在 SiO₂ 上的分散度, 减小了 Fe₂O₃ 的粒径, 所制得的 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化剂有较大的比表面积、孔体积、孔径, 催化性能优于 Fe₂O₃/SiO₂。其中, 在 Fe₂O₃ 与 ZnO 的协同作用下, 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化性能最佳, 常压下当催化剂用量为 0.9 g(占反应物质量的 3.5%), 反应温度 120℃, 反应时间 9 h, 异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的选择性达 54.5%, 收率达 31.4%。对该合成机理的初步探讨表明, 只有催化剂与分子氧的共同作用下, 异戊醇才能高效的合成异戊酸异戊酯。

关键词: 异戊醇; 异戊酸异戊酯; 氧化铁; 氧化锌; 二氧化硅; 分子氧

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)11-2347-08

Catalytic Oxidation of Isoamyl Alcohol to Isoamyl Isovalerate Directly on Fe₂O₃-ZnO/SiO₂

ZHANG Yi ZHAO Bin-Xia* ZHANG Xiao-Li GAO Hu-Fei ZHANG Yao-Zhong

(School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: A series of Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ catalysts with different Fe₂O₃ and ZnO loading was prepared by impregnation method. The catalyst samples were characterized by XRD, BET, and SEM techniques. It is reported that the catalytic performance of Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ catalysts for the direct synthesis of isoamyl isovalerate from isoamyl alcohol with dioxygen. The reaction mechanism of synthesis was also explored. The result indicates that the dispersion of Fe₂O₃ on the SiO₂ was enhanced and the particle size of Fe₂O₃ was reduced after the ZnO had been introduced into the catalyst. The Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ catalysts had big Specific surface area, Mesopore volume and Mean pore diameter, which had the better catalytic performance than the Fe₂O₃/SiO₂. Thereinto, The 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ catalyst exhibited the best catalytic performance, the selectivity and yield of isoamyl isovalerate up to 54.5%, 31.4% respectively were achieved due to the cooperation between Fe₂O₃ and ZnO. The reaction condition was listed as follows at atmospheric pressure: catalyst dosage was 0.9 g, reaction temperature was 120 °C, and reaction time was 9 h. As to the reaction mechanism, the isoamyl alcohol can transform into isoamyl isovalerate efficiently only if the catalyst cooperates with the dioxygen.

Key words: isoamyl alcohol; isoamyl isovalerate; ferric oxide; zinc oxide; silica; dioxygen

异戊酸异戊酯作为食用香精、食品赋香剂使用范围很广, 还可用于合成医药、溶剂等。目前, 我国工业合成异戊酸异戊酯采用以浓硫酸为催化剂, 催化

异戊醇和异戊酸酯化而来, 然而浓硫酸对设备腐蚀严重, 后续处理工艺常产生废酸废碱等, 污染环境。因此, 先后有研究采用杂多酸^[1]、脂肪酶^[2]、固体超强

收稿日期: 2011-12-21。收修改稿日期: 2012-03-04。

陕西省教育厅产业培育基金(No.07JC19)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zxlxb@china.com

酸^[3-5]、硫酸盐^[6-7]、纳米级分子筛^[8]等催化剂替代浓硫酸,从而减轻了对设备的腐蚀,减少了废酸废碱,且催化效果较好。然而原料异戊酸仍旧要从高锰酸钾氧化异戊醇制得,所以原料来源困难,环境污染在所难免。

为此,有研究直接采用异戊醇为原料合成异戊酸异戊酯。孙等^[9]采用异戊醇为原料,以 Cu/Zn/Al/Zr 系催化剂催化异戊醇一步生成异戊酸异戊酯,该方法解决了浓硫酸对设备的腐蚀问题、环境污染问题,且缩短了工艺路线;傅等^[10]以 Cu/Zn/Al/Co 系催化剂催化异戊醇与 CO₂ 反应制得异戊酸异戊酯,取得了一定的成果,同时将温室气体 CO₂ 转变成为碳一化工原料 CO;然而前者在催化剂中加入了贵金属,成本较高,这两个反应的所需反应温度、压力也相对较高。

针对上述现状,结合国内外制备异戊酸异戊酯的报道,实验室以成本较低的过渡金属及其氧化物为活性组分,并使用浸渍法使其负载于比表面积大且具有介孔的 SiO₂ 载体上。在前期的研究中发现以 Fe₂O₃ 为活性组分的 Fe₂O₃/SiO₂ 催化剂可以较好的催化异辛醇氧化为异辛酸^[11],对于异戊醇也表现出较好的催化性能,ZnO 对于异戊醇一步合成异戊酸异戊酯也有一定的催化效果^[12]。本文中在 Fe₂O₃/SiO₂ 催化剂基础上引入 ZnO 作为助催化剂,发现在两者的协同作用下催化异戊醇一步转化为异戊酸异戊酯的效果较好,且反应条件较为温和。制备并表征了 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 系列催化剂,对其催化性能及反应机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)均为天津市科密欧化学试剂有限公司生产,分析纯;载体 SiO₂ (粗孔球型硅胶,实验测定吸水率为 0.85 mL·g⁻¹) 为青岛海洋化工公司生产。以 4%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂为例,具体制备步骤如下:根据制备催化剂的总量以及氧化物负载量称量所需用量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 及 Zn(NO₃)₂·6H₂O,分别为 5.952 g、4.300 g,之后分别将两者溶解于去离子水中并定容至 25 mL;将去离子水洗净后的 10 g SiO₂ 浸渍于配制的硝酸铁溶液中,等体积动态浸渍 12 h 后,在 60~70 °C 下缓慢挥发水分,之后 110 °C 干燥 12 h,置

于 500 °C 焙烧 4 h,得到 4%Fe₂O₃/SiO₂。之后将所得 4%Fe₂O₃/SiO₂ 浸渍于配制的硝酸锌溶液,重复上述步骤即得 4%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂,其中以 $x\%$ Fe₂O₃ 及 $y\%$ ZnO 分别表示其在 SiO₂ 的负载量(金属氧化物质量与载体质量的百分数)。

1.2 实验仪器

1.2.1 X 射线粉末衍射(XRD)分析

X 射线粉末衍射(XRD)测试仪器为日本理学公司的 D/max-2400 型转靶式 X-射线衍射仪,入射光源为 Cu 靶 K α 射线,入射波长 $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$,扫描范围选取 15°~70°,扫描速率 10°·min⁻¹。

1.2.2 比表面积和孔结构分析

比表面积和孔结构使用美国康塔的 AUTOSORB-1 自动吸附仪测定,N₂ 作吸附质,测定温度为-196 °C。测定前,样品先在 70 °C 下预热 30 min,然后于 300 °C 下脱气 4 h。比表面积测定方法为 BET 法,孔径分布采用 BJH 方法计算得到。

1.2.3 催化剂形貌表征

催化剂形貌表征采用日本电子 JSM-5800 Oxford ISIS-200EDX 扫描电镜(SEM),样品采用 Eikom-3 型 Ion Coater 喷金 5 min 增加其导电性,在 12 kV 加速电压下进行形貌分析。

1.2.4 气相色谱分析

气相色谱为上海科创公司的 GC900A,SE-30 毛细管色谱柱,FID 检测器,柱箱温度 110 °C,汽化及氢焰温度均为 200 °C。

1.3 异戊酸异戊酯的合成

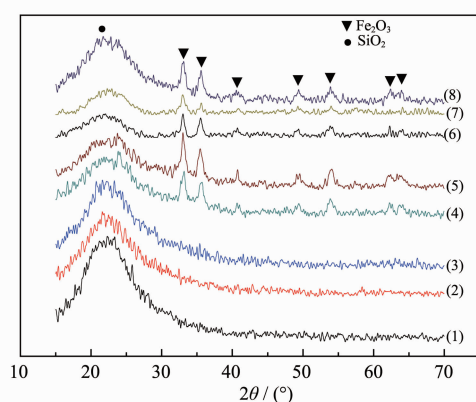
在安装有回流装置及分水器的三口瓶中加入 30 mL 异戊醇(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),0.9 g 催化剂($m_{\text{Catalyst}}/m_{\text{Isoamyl alcohol}}=0.035$)。在回流冷凝条件下加热至指定温度 120 °C,连续鼓泡通入氧气,流量为 25 mL·min⁻¹,并在磁力搅拌情况下恒温反应 9 h,将反应产物离心分离去除催化剂后采用 GC900A 气相色谱进行检测。 X 表示异戊醇转化率、 S 表示异戊酸异戊酯选择性、 Y 表示异戊酸异戊酯收率、 Y_1 表示异戊醛收率、 Y_2 表示异戊酸收率、 Y_3 表示异戊醚收率。

2 结果与讨论

2.1 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 系列催化剂表征结果

2.1.1 XRD 分析

图 1 为不同 Fe₂O₃、ZnO 负载量的 Fe₂O₃-ZnO/



(1) SiO_2 , (2) 2% ZnO/SiO_2 , (3) 4% ZnO/SiO_2 , (4) 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (5) 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (6) 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\%\text{ZnO/SiO}_2$, (7) 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\%\text{ZnO/SiO}_2$, (8) 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\%\text{ZnO/SiO}_2$

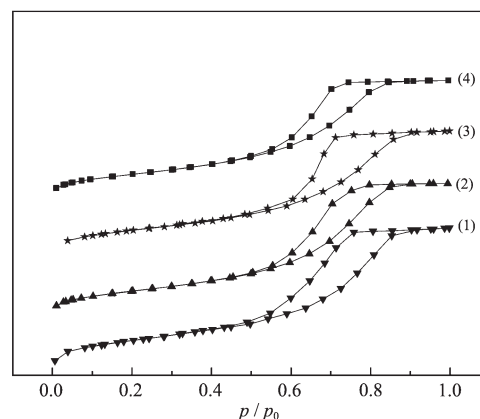
图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 系列催化剂 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ catalyst series

SiO_2 催化剂 XRD 图, 根据前期的研究^[11-12], Fe_2O_3 较好的负载量为 4% 和 6%, 因而重点考查了这 2 个负载量, 同理对于 ZnO 负载量重点考查了 2% 和 4%。由图中不同 ZnO 负载量的图(1)、(2)、(3)可以看出, 随着 ZnO 负载量的不断增大, 除了载体 SiO_2 在 $2\theta=22^\circ$ 左右宽而弥散的衍射峰外并未出现 ZnO 特征衍射峰, 也未出现其它物质的特征衍射峰。相关文献^[13-14]也报道过类似现象, 原因是 ZnO 负载量较小时, ZnO 高度分散于 SiO_2 表面以及孔道之中, 因而在载体 SiO_2 上呈现为非晶体形态; 或者 ZnO 聚集形成了极其细小的团簇, 附着于 SiO_2 孔道之中, 所以未见其特征衍射峰。因此本文认为 ZnO 在该 SiO_2 载体上呈现单层分散现象, 只要 ZnO 的负载量没有超过在 SiO_2 载体表面单层分散的最大容量阈值, 就不会出现 ZnO 的晶体相态。

图(4)、(5)分别为 4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 及 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 与 4% ZnO/SiO_2 的图谱对比可以发现除了 SiO_2 的衍

射峰外, 在 $2\theta=22.6^\circ$ 、 32.9° 、 35.5° 、 40.8° 、 49.2° 和 53.9° 等处还出现了 Fe_2O_3 的特征衍射峰, 这说明相同负载量的 Fe_2O_3 在 SiO_2 载体上的单层分散阈值较小, 容易形成晶相; 并且随着其负载量的增加, Fe_2O_3



(1) SiO_2 , (2) 4% ZnO/SiO_2 , (3) 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (4) 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\%\text{ZnO/SiO}_2$

图 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 系列催化剂吸附-脱附等温线

Fig.2 Adsorption and desorption isotherms of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ catalyst series

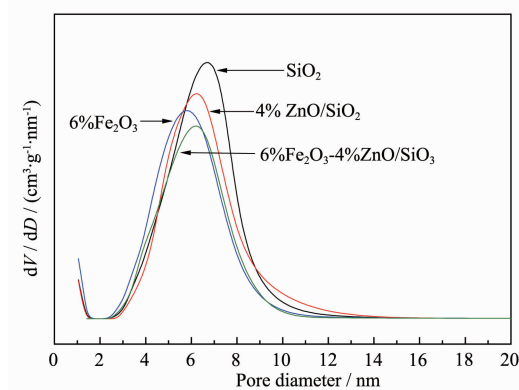
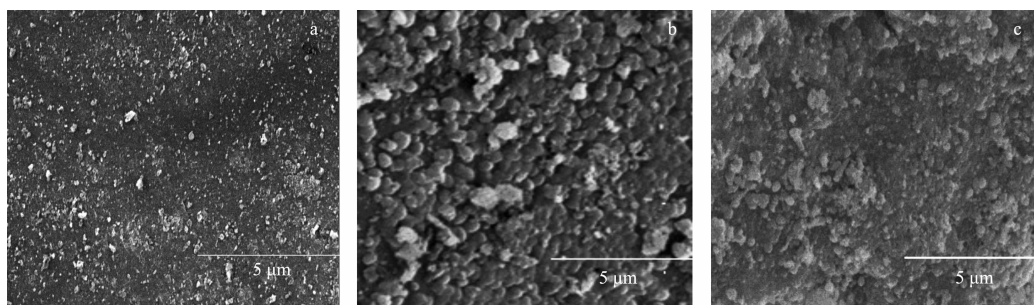


图 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 系列催化剂孔径分布

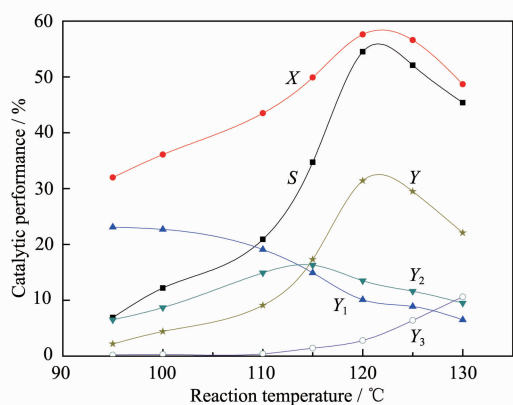
Fig.3 BJH pore size distribution of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ catalyst series



(a) 4% ZnO/SiO_2 , (b) 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (c) 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\%\text{ZnO/SiO}_2$

图 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 系列催化剂 SEM 图

Fig.4 SEM images of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ catalyst series



Reaction conditions: $m_{\text{Catalyst}}/m_{\text{isoamyl alcohol}}=0.035$, $q_{\text{V}}(\text{O}_2)=25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $t=9 \text{ h}$

图 5 反应温度对异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on the direct synthesis of isoamyl isovalerate from isoamyl alcohol

的特征衍射峰峰强增强,晶体发育逐渐完善。(6)、(7)、(8) 分别为 4% Fe_2O_3 -2% ZnO/SiO_2 , 4% Fe_2O_3 -4% ZnO/SiO_2 , 6% Fe_2O_3 -4% ZnO/SiO_2 , 图谱中只有 Fe_2O_3 的特征衍射峰,并未出现 ZnO 及其他物质的特征衍射峰,说明在 500 °C 焙烧温度下 ZnO 仍旧高度分散, Fe_2O_3 也未与 ZnO 形成复合物;然而分别对比(4)

和(6)、(7)、(5)和(8)可以发现, Fe_2O_3 的特征衍射峰峰强随着 ZnO 负载量的增加而出现了减弱,这就说明 ZnO 的引入提高了 Fe_2O_3 在 SiO_2 上的分散度,减小了 Fe_2O_3 晶粒粒径,从而使其特征峰峰强减弱。文献^[15-16]报道过类似现象,原因可能是 ZnO 覆盖在 Fe_2O_3 微晶表面,形成了能垒,阻碍了该微晶的生长。

2.1.2 比表面积及孔结构分析

表 1 为不同 Fe_2O_3 、 ZnO 负载量的 Fe_2O_3 - ZnO/SiO_2 催化剂 BET 表征结果。由表 1 可见,由于氧化物的负载,使得 SiO_2 的比表面积、孔体积及孔径均发生了变化。对于负载量为 2% 及 4% 的 ZnO/SiO_2 来说,随着 ZnO 负载量的增加,比表面积、孔体积及孔径基本呈现出逐渐减小的趋势,这是因为在二氧化硅内孔表面负载了 ZnO 的缘故^[17]。然而, ZnO 负载量为 2% 时, ZnO/SiO_2 的比表面积反而从未负载时的 $412.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到了 $460.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。相关文献^[18-19]也报道过类似情况,原因是由于 ZnO 的比表面积较小,少量负载使 SiO_2 载体表面和孔道中凹凸不平,所以比表面积增大。当 ZnO 的负载超过一定量(4%),过多的 ZnO 将会覆盖 SiO_2 表面和孔道,致使 ZnO/SiO_2 催化剂比表面积随之减小,孔体积和孔径也随之减小。

表 1 Fe_2O_3 - ZnO/SiO_2 系列催化剂孔结构

Table 1 Pore parameters of Fe_2O_3 - ZnO/SiO_2 catalyst series

Catalyst	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm
SiO_2	412.6	0.75	7.29
2% ZnO/SiO_2	460.5	0.70	6.12
4% ZnO/SiO_2	422.3	0.73	6.75
4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	403.8	0.69	6.32
6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	372.1	0.64	5.91
4% Fe_2O_3 -2% ZnO/SiO_2	395.4	0.68	6.61
4% Fe_2O_3 -4% ZnO/SiO_2	391.2	0.70	6.68
6% Fe_2O_3 -4% ZnO/SiO_2	365.2	0.67	6.31

A: Specific surface area, V: Mesopore volume, d: Mean pore diameter

对于负载量为 4% 及 6% 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 来说, Fe_2O_3 的负载也使得比表面积、孔体积及孔径减小,但减少幅度较大,这与 ZnO/SiO_2 有所区别。这可以从 XRD 表征结果加以解释,因为 Fe_2O_3 更容易在 SiO_2 表面和孔道中形成晶体,从而会对其孔道造成比 ZnO/SiO_2 更严重的堵塞;而 ZnO 在 SiO_2 表面和孔道中是以高度分散的形态存在。对比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 与 Fe_2O_3 - ZnO/SiO_2 发现,如 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 与 6%

Fe_2O_3 -4% ZnO/SiO_2 ,在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 再负载 ZnO 并未使其比表面积减小太多,仅从 $372.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 $365.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,反而增大了其孔径,从 5.91 nm 增大到 6.31 nm,这就说明高度分散 ZnO 的引入提高了 Fe_2O_3 在 SiO_2 上的分散度,与 XRD 表征结果一致。对于具有多孔结构的 Fe_2O_3 - ZnO/SiO_2 催化剂,其颗粒内部所具有的巨大内表面是异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的主要场所,比表面积、孔体积、孔径的变

化都会对催化剂的催化性能产生影响。将 ZnO 引入后所制得的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 催化剂与未引入 ZnO 之前的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 相比较,孔体积、孔径有所增加,这将会提高其催化性能,这点将在 2.2 中进行讨论。

图 2 为不同 Fe_2O_3 、 ZnO 负载量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 催化剂 N_2 吸附-脱附等温线。从图中可以看出,各催化剂的吸附-脱附等温线均为典型的介孔等温线^[20-21]; IV 型等温线。在相对压力较低的情况下主要为单分子吸附并且存在多层吸附,在相对压力较高时($p/p_0 > 0.45$)由于吸附质 N_2 在催化剂孔中的毛细凝聚作用导致了吸附-脱附平衡曲线出现了滞后环,并最终在 $p/p_0 = 0.9$ 左右达到了平衡。其滞后环的位置和形状表明了此催化剂的孔型趋向于墨水瓶形状的孔结构,且这些催化剂的孔结构主要为介孔^[22]。对比(1)和(2)可以看出两者等温线形状基本一致,说明了 ZnO 高度分散于 SiO_2 孔道之中, ZnO 的负载并未使 SiO_2 孔结构发生本质变化。对比(1)、(2)、(3)可以看出,负载了 6% Fe_2O_3 的催化剂等温线脱附分支较为陡峭,说明其孔径较小, Fe_2O_3 对 SiO_2 孔的堵塞比 ZnO 的严重。然而,从等温线(4)可以发现,当在 6%

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 上再负载 4% ZnO 后其脱附分支不再陡峭,说明 ZnO 的引入对于分散 Fe_2O_3 ,减少孔道堵塞有重要作用。

图 3 为不同 Fe_2O_3 、 ZnO 比例的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 催化剂孔径分布图。从图中可以看出,由于氧化物在 SiO_2 孔内壁的附着使得 SiO_2 对吸附质的吸附量明显减少,且孔径分布随着负载量的增加而趋向于孔径减少方向,文献^[23]也报道过类似现象。从图中还可看出,该系列催化剂的孔以分布在 4~10 nm 间的介孔居多,其最可几孔径分别为: SiO_2 为 6.98 nm、4% ZnO/SiO_2 为 6.27 nm、6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 为 5.74 nm、6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-4%ZnO/SiO}_2$ 为 6.10 nm。从中可以看出, ZnO 的引入增大了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的最可几孔径,且 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-4%ZnO/SiO}_2$ 拥有的介孔孔径相对于 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 来说较大,能够使得异戊醇分子及氧分子更加容易的进入孔道之中并吸附于活性中心上;孔径较大也使得反应产物异戊酸异戊酯的脱附相对于 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 来说更加容易,这也是为什么 6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-4%ZnO/SiO}_2$ 表现出最好的催化性能的原因之一(见表 2)。

表 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 系列催化剂催化性能

Table 2 Catalytic performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ catalyst series

Catalysts	$X / \%$	$Y / \%$	$S / \%$
2% ZnO/SiO_2	10.5	2.4	22.9
4% ZnO/SiO_2	35.4	18.2	51.4
4% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	36.1	5.9	16.3
6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	32.3	3.6	11.1
4% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2%ZnO/SiO}_2$	45.8	21.7	47.4
4% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-4%ZnO/SiO}_2$	49.2	23.8	48.4
6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-4%ZnO/SiO}_2$	57.6	31.4	54.5

Reaction conditions: $m_{\text{Catalyst}}/m_{\text{Isoamyl alcohol}} = 0.035$, $q_{\text{V}}(\text{O}_2) = 25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 9 \text{ h}$;

X: Conversion of Isoamyl alcohol, Y: Yield of Isoamyl isovalerate, S: Selectivity of Isoamyl isovalerate

2.1.2 SEM 图分析

图 4a、4b、4c 分别为 4% ZnO/SiO_2 、6% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、6% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-4%ZnO/SiO}_2$ 催化剂 SEM 图。图 4a 中 SiO_2 表面并未出现 ZnO 晶粒,这说明 ZnO 在 SiO_2 上高度分散;图中只在一定程度上出现了团聚,形成了不规则颗粒或者块状物。从图 4b 中可以看出 Fe_2O_3 在 SiO_2 表面所形成的晶粒大小基本一致,粒径在 0.20~0.26 μm 之间,晶粒发育较为完全且排列紧密。从图 4c 可以看出,由于 ZnO 的引入, Fe_2O_3 晶粒明显变小,粒径在 0.11~0.15 μm 之间且分散度提

高了。以上分析结果与 XRD、BET 的表征结果一致,说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂上 ZnO 的引入确实提高了 Fe_2O_3 分散度,减小了其粒径。

2.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 系列催化剂催化性能

在催化剂用量为 0.9 g,氧气流量为 25 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度 120 $^\circ\text{C}$,反应时间 9 h,考察了不同 Fe_2O_3 、 ZnO 负载量 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO/SiO}_2$ 催化剂对异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的催化性能,反应结果见表 2。由表 2 中可以看出,单组份的 ZnO/SiO_2 催化剂对异戊酸异戊酯有较好的选择性;而单组分的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/$

SiO₂ 则主要将异戊醇催化为异戊酸, 因而对于异戊酸异戊酯收率及选择性较差。且 6%Fe₂O₃/SiO₂ 催化性能不及 4%Fe₂O₃/SiO₂, 这是因为 6%Fe₂O₃ 晶体粒径更大且排列紧密, 分散度较差, 堵塞了 SiO₂ 孔道, 能够提供吸附更多的氧分子、醇分子在其内表面与活性中心 Fe₂O₃ 接触的孔道孔径减小了, 孔径减小也会导致大分子的异戊酸异戊酯的脱离变得困难, 因而催化性能较差。

本文试想, 如果能将 ZnO 较好的分散能力引入到 Fe₂O₃/SiO₂, 能否提高 Fe₂O₃/SiO₂ 的催化性能? 于是, 在 4%Fe₂O₃/SiO₂ 上引入了 2%和 4%的 ZnO, 结果表明 ZnO 的引入大大提高了 4%Fe₂O₃/SiO₂ 的催化性能, 且催化性能随着 ZnO 负载量的增加而增加。这可以从之前的 XRD、BET 及 SEM 表征中得到解释: ZnO 的引入减小了 Fe₂O₃ 晶体粒径, 提高了 Fe₂O₃ 分散度, 有更多活性中心暴露出来; 且制得的 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 保持较大的比表面积, 孔体积、孔径也有所增加, 这就增大了异戊醇分子进入催化剂内部与更多活性中心接触的几率, 催化异戊醇转化为异戊酸的数量增多, 酯相应增多, 其脱离也变得容易; 加之 ZnO 对于醇类脱氢具有一定的催化作用^[24-25], 因而也能促进更多的异戊醇转化为异戊醛, 进而被分子氧氧化为异戊酸, 最终生成酯。从该表中可以发现, 在 6%Fe₂O₃/SiO₂ 上引入 4%的 ZnO, 所制得的 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 其催化性能反而高于 4%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 的催化性能, 这可能是因为前者中 Fe₂O₃ 的负载量多于后者, 在经 ZnO 提高分散度后有更多的 Fe₂O₃ 成为活性中心所致。对比 6%Fe₂O₃ 与 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 的催化性能, 变化最为明显, Fe₂O₃ 晶粒分散度提高, 保持较大的比表面积, 孔

体积、孔径的增大(见表 1 及图 3)以及引入了另一脱氢活性组分 ZnO 都是 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化性能提高的原因。

2.3 异戊酸异戊酯合成机理的初步探讨

选用催化性能最好的 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 探讨以分子氧为氧化剂时 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化剂催化氧化异戊醇一步合成异戊酸异戊酯机理, 在同样的氧气流量、反应温度及时间条件下做了以下对比试验, 试验 a: 加入 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂, 不通入氧气; 试验 b: 不加入任何催化剂, 通入氧气; 试验 c: 加入 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂, 通入氧气, 反应结果见表 3。从表 3 中 a、b 可以看出, 催化剂与氧气不是同时存在的情况下, 不管是异戊醇转化率(X), 还是异戊酸异戊酯收率(Y)都很低。a 中, 只有催化剂不通入氧气时, 醇转化率较高, 酯收率较低, 其中异戊醚收率(Y₃)高于其它产物, 这说明 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 具有一定的酸性, 在没有氧存在的情况, 将醇脱水生成了醚, 从而降低了酯收率及选择性(S)。从 b 可看出, 没有催化剂只有氧气时, 醇转化率较低, 说明单独只有氧不能很好的氧化醇生成相应的酸, 进而生成酯; 其中醚收率下降, 说明醚的产生主要是由具有酸性的 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 所导致的。从 c 看出, 当两者都存在时, 醇转化率及酯收率均迅速增加, 其它中间产物异戊醛收率(Y₁)及异戊酸收率(Y₂)也相应增加, 这就说明 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂与氧共同作用提高了氧气的氧化能力, 而氧的存在则抑制了醇向醚的转化, 能将更多的醇深度氧化为酸, 进而生成酯。从以上对比试验可知, 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂只有与分子氧共同作用下才能更好的将醇合成酯。

表 3 对比试验

Table 3 Contrast experiments

Contrast experiments	X / %	Y ₁ / %	Y ₂ / %	Y ₃ / %	Y / %	S / %
a	15.3	2.1	1.8	5.8	1.6	10.5
b	9.7	2.2	2.4	0.2	1.9	19.6
c	57.6	10.1	13.3	2.7	31.4	54.5

Reaction conditions: $m_{\text{Catalyst}}/m_{\text{Isoamyl alcohol}}=0.035$, $q_v(\text{O}_2)=25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=9 \text{ h}$;

Y₁: Yield of Isovaleric aldehyde, Y₂: Yield of Isovaleric acid, Y₃: Yield of Isoamyl ether

图 5 为反应温度对 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂催化氧化异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的影响。从图中可以明显看出, 120~125 °C 为最佳反应温度

区间, 此时异戊醇转化率、异戊酸异戊酯收率、选择性均达到最大。温度低于 115 °C 时, 随着温度的升高, 异戊醛收率呈现下降趋势, 随之变化的是, 异戊

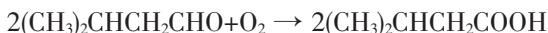
酸收率及异戊酸异戊酯收率的增加,这就说明温度的升高有利于醛进一步氧化为酸并最终生成酯。115℃时出现一个转折点,此时酯的收率首次超过醛和酸的收率,之后迅速增加直至120℃时达到最大;酸收率在此时也达到最大,之后便与醛收率共同逐渐降低,这就说明115℃后催化剂已进入了活化温度范围内,催化剂与分子氧共同作用下很好的将醇转变为酸,并生成酯。125℃后醇转化率下降较快,是因为此时反应温度已快接近异戊醇沸点(131℃),大量醇被从反应体系中带出,进入冷凝回流及分水系统,虽然经过不断回流回到反应体系中,但是这使得相同时间内参与反应的醇量减少了,从而降低了酯的收率及选择性^[26]。温度较低时醚收率也较低,但随着温度升高醚收率呈现不断上升的趋势,且在120℃后快速增长,这也导致了酯收率及选择性不断降低。

从以上对比试验及反应温度对合成的影响可以初步得出异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的反应机理为:

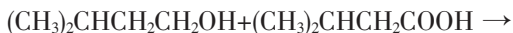
异戊醇在分子氧的氧化下生成异戊醛:



异戊醛进一步氧化生成异戊酸:



生成的异戊酸与异戊醇酯化为异戊酸异戊酯:



总反应为:



其中,6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂所具有的脱氢能力也使得更多的异戊醇转变为异戊醛,进而能被分子氧氧化为异戊酸,最终与异戊醇酯化为异戊酸异戊酯。

3 结 论

采用浸渍法制作了系列 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化剂,对其进行了 XRD、BET、SEM 表征,研究了该系列催化剂对异戊醇一步合成异戊酸异戊酯的催化性能,并对以分子氧为氧化剂时该合成的机理进行了探讨,得出了以下结论:焙烧温度为 500℃时,ZnO 高度分散于 SiO₂ 载体表面以及孔道之中,呈现单层

分散现象,将其引入到 Fe₂O₃/SiO₂ 后提高了 Fe₂O₃ 在 SiO₂ 的分散度,减小了 Fe₂O₃ 粒径,使得更多的 Fe₂O₃ 暴露出来成为活性中心;引入 ZnO 后的 Fe₂O₃/SiO₂ 保持了较大的比表面积,且孔体积、孔径得到增大,其孔主要为介孔,该介孔对于 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化剂具有较好的催化性能有重要贡献;Fe₂O₃ 与 ZnO 的协同作用增强了 Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化性能,其中以 6%Fe₂O₃-4%ZnO/SiO₂ 催化剂催化性能最好;Fe₂O₃-ZnO/SiO₂ 催化剂只有与分子氧共同作用下才能更好的将异戊醇一步合成异戊酸异戊酯;从机理研究中发现反应过程中还存在部分的异戊酸并未与异戊醇酯化,这就需要在之后的研究中,通过某种方法适当增大催化剂的酸性,以提高其酯化能力,进而提高异戊酸异戊酯的选择性。

参考文献:

- [1] WU Qing-Yin(吴庆银), ZHANG Zhi-Hong(张志宏). *Sichuan Chem. Ind. (Sichuan Huagong)*, **1994**(4):2-5
- [2] Chowdary G V, Ramesh M N, Prapulla S G. *Process Biochem.*, **2000**,**36**(4):331-339
- [3] LIN Jing-Zhu (林劲柱). *Chem. Eng. Oil Gas (Shiyou Yu Tianranqi Huagong)*, **2001**,**30**(2):67-68
- [4] XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), LIU Rong-Fang(刘榕芳), ZHUANG Fa-Yang(庄发扬). *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2002**,**14**(2):197-198
- [5] CHENG Zhan-Sheng(成战胜), XING Chun-Li(行春丽), WANG Yong-Jun(王拥军). *Food Ferment. Ind. (Shipin Yu Fajiao Gongye)*, **2005**,**31**(4):81-83
- [6] ZHANG Xiao-Man(张小曼), ZHANG Hui-Ping(张慧萍). *J. Yunnan Norm. Univ. (Yunnan Shifan Daxue Xuebao)*, **2003**, **23**(3):60-62
- [7] ZHANG Xiao-Man(张小曼), RUAN Qun(阮群). *J. Kunming Univ. Sci. Technol. (Kunming Ligong Daxue Xuebao)*, **2005**,**30**(1):69-71
- [8] LI Ming-Hui(李明慧), YANG Da-Wei(杨大伟), YANG Yi(杨毅), et al. *Adv. Fine Petrochem. (Jingxi Shiyou Huagong Jinzhan)*, **2005**,**6**(4):22-24
- [9] SUN Xu-Hui(孙旭辉), PAN Wei-Xiong(潘伟雄). *Petrochem. Technol. (Shiyou Huagong)*, **1994**,**23**(6):366-368
- [10] FU Chang-Ming(傅长明), HUANG Li(黄丽), WANG Ben(王犇), et al. *J. Anhui Agri. Sci. (Anhui Nongye Kexue)*, **2011**,**39**(20):12563-12565
- [11] ZHANG Yao-Zhong(张耀中), ZHAO Bin-Xia(赵彬侠), ZHANG Xiao-Li(张小里), et al. *J. Mol. Catal. (China)(Fenzi*

- Cuihua), **2009**,**23**(6):529-533
- [12]ZHANG Yi(章毅), ZHAO Bin-Xia(赵彬侠), ZHANG Xiao-Li (张小里), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog. (Huagong Jinzhan)*, **2011**,**30**(S1):163-166
- [13]Yuan Q, Li N, Tu J C, et al. *Sens. Actuators B*, **2010**,**149**(2):413-419
- [14]Burova L I, Petukhov D I, Eliseev A A, et al. *Superlattices Microstruct.*, **2006**,**39**(1/2/3/4):257-266
- [15]El-Shobaky G A, Fagal G A, Mokhtar M. *Appl. Catal. A*, **1997**,**155**(2):167-178
- [16]Shiau Ching-Yeh, Chen S, Tsai J C, et al. *Appl. Catal. A*, **2000**,**198**(1/2):95-102
- [17]ZHUANG Hong(庄红), BI Yin-Li(毕颖丽), CHENG Tie-Xin (程铁欣), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2003**,**24**(2):115-118
- [18]McCormick R L, Boonrueng S K, Herring A M. *Catal. Today*, **1998**,**42**(1/2):145-157
- [19]ZHANG Zhao-Liang(张昭良), MA Jun(马骏), ZHU Li-Li (朱丽荔), et al. *J. Mol. Catal. (China) (Fenzi Cuihua)*, **2000**,**14**(4):281-284
- [20]Gregg S J, Sing K S W. *Adsorption, Surface Area and Porosity: 2nd Edition*. New York: Academic Press, **1982**:111
- [21]Anderson J R, Pratt K C, Translated by PANG Li(庞礼), LI Wan(李琬), LI Guo-Ying(李国英), et al. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*(催化剂表征与测试). Beijing: Hydrocarbon Processing Press, **1989**:2
- [22]Liou T H. *Chem. Eng. J.*, **2011**,**171**(3):1458-1468
- [23]Jiang Q, W u Z Y, Wang Y M, et al. *J. Meter. Chem.*, **2006**, **16**:1536-1542
- [24]WU Yue(吴越). *Catalytic chemistry: Vol.2*(催化化学:下册). Beijing: Science Press, **1998**:1039
- [25]ZHEN Kai-Ji(甄开吉), WANG Guo-Jia(王国甲), BI Yin-Li (毕颖丽), et al. *Foundation of Catalysis: 3rd Ed.*(催化作用基础:3版). Beijing: Science Press, **2005**:8
- [26]Jrgensen B, Christiansen S E, Dahl Thomsen M L, et al. *J. Catal.*, **2007**,**251**(2):332-337