

文章编号: 1000-5862(2014)04-0353-05

# 固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的制备、表征及其在乳酸丁酯合成中的应用

刘沐为, 常婧婕, 徐景士\*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

**摘要:** 采用微波加热法制备了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂, 采用 XRD、热分析等方法对其进行了表征, 并对其催化合成乳酸丁酯的性能进行了研究. 实验结果表明: 与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂相比,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$  催化剂具有更高的催化活性; 催化剂的重复使用性能和稳定性能良好.

**关键词:** 固体酸催化剂; 稀土;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; 乳酸丁酯

中图分类号: TQ 426

文献标志码: A

## 0 引言

目前, 研究者对  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型固体酸催化剂已经进行了比较深入的研究, 而且很多研究者开始开展催化剂的改性方面的研究. 比如, 引入其他组分(金属或者其氧化物, 特别是稀土金属), 从而提高催化剂的活性、稳定性、抗毒能力, 增加其酸中心密度(活性中心的数目)和酸性种类(B 酸、L 酸).

研究发现, 少量的稀土元素的引入, 能够提高催化剂的活性, 延长其使用寿命<sup>[1-4]</sup>. 本文在单组份  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂中添加少量的稀土氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 用微波加热的方法制备了固体酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 并对其进行了若干表征和催化酯化性能的研究.

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 中国医药集团; 石油醚, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 浓硫酸, 分析纯; 八水合氧氯化锆, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氨水, 分析纯, 南昌鑫光精细化工厂; 无水乙醇、氢氧化钠、草酸、酚酞、间硝基氯苯、对硝基氯苯,

分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 乳酸, 分析纯, 天津市永大化学试剂并发中心.

SHZ-D(Ⅲ) 循环水式真空泵(河南省予华仪器有限公司); 微波炉(2 450 MHz, 功率 700 W); 红外干燥器; 85-2 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器厂; 800 型离心沉淀器, 上海精科实业有限公司.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 固体酸催化剂的制备** 取烧杯, 按质量分数 10% 称取一定量的八水合氧氯化锆溶解于去离子水中, 然后将烧杯置于冰水浴中, 滴加沉淀剂(氨水), 使其完全沉淀, 调节 pH 值, 低温陈化一段时间, 抽滤, 再洗涤至无  $\text{Cl}^-$ . 干燥, 研磨, 过 100 目筛, 加入氧化钕混合, 研磨, 过 100 目筛, 然后将混合物与一定浓度的硫酸溶液按  $15 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  的比例浸渍一段时间, 真空抽滤, 用红外烘干, 然后盛于坩埚中, 将其用微波吸收介质覆盖, 并用微波加热活化, 调节微波功率, 同时控制加热的时间, 加热一定时间即可得  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$  催化剂(采用上述相同方法制备  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂以做比较).

**1.2.2 催化剂前驱体热分析** 催化剂前驱体热分析使用热分析仪.

**1.2.3 XRD** 用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 多晶 X-射线衍射仪测定催化剂样品粉末的晶体结构类型.

收稿日期: 2013-03-15

基金项目: 江西省自然科学基金(200620023)资助项目.

通信作者: 徐景士(1955-), 男, 江西南昌人, 教授, 主要从事有机催化研究.

1.2.4 红外光谱 样品采用 PE 公司的 Spectrum One FT-IR 光谱仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 XRD 分析

2.1.1  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂的对比 比较图 1、图 2,可以看出,相对

于图 1 中的固体酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  而言,图 2 中的  $\text{ZrO}_2$  四方晶型特征衍射峰更加明显尖锐。而在图 2 的 XRD 中没有出现  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰,这是因为  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  掺杂量较少,它高度分散于  $\text{ZrO}_2$  中<sup>[5]</sup>。因此,可得出结论:适量的稀土掺杂可以使得  $\text{ZrO}_2$  晶粒更加完整,粒度更小,进而促进该催化剂的催化性能<sup>[6-7]</sup>。

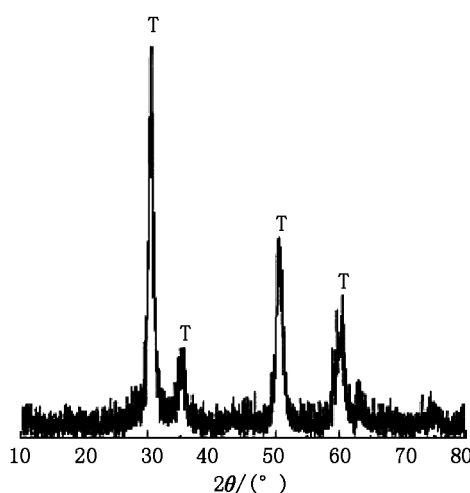


图 1 催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的 XRD 图

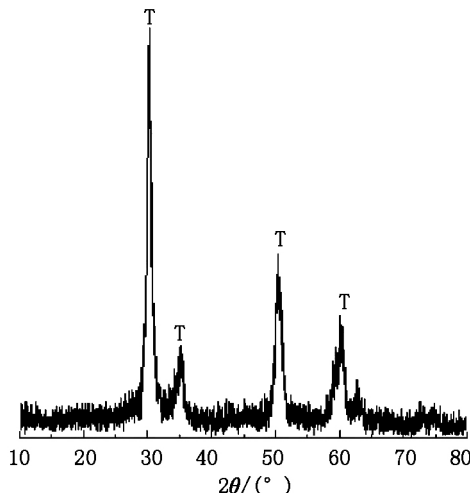


图 2  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2) = 3\%$ ) 催化剂的 XRD 图

将上述 2 种催化剂用于催化乳酸正丁酯的酯化反应,比较二者的乳酸转化率,结果见表 1。由表 1 结果可以看出, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  催化剂的催化活性明显比催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的活性高。

表 1 催化剂的催化活性对比

| 催化剂     | $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ | $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ |
|---------|---|---------------------------------|
| 乳酸转化率/% | 95.8  | 93.2                            |

2.1.2 微波加热时间对催化剂活性影响 图 3 是经过不同微波加热时间制备的固体酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  其中  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  所含的质量分数为 3%) 的 XRD 谱图。

由图 3 可以看出  $\text{ZrO}_2$  四方晶型的特征衍射峰,随着微波加热时间的增加而加强,更加尖锐。当加热时间为 15 min 时,四方晶型的衍射峰强度达到最高。加热时间继续延长时,出现了微弱的  $\text{ZrO}_2$  单斜晶相的衍射峰。同时,从图 3 难以观察到  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  特征衍射峰的出现。

由上述可知,当微波加热的时间比较短时,晶化程度较弱,表现为 XRD 衍射峰较弱且宽;随着微波加热时间的不断增加,催化剂晶化过程逐步增强, $\text{ZrO}_2$  四方晶相晶的特征峰逐渐明显尖锐;在微波加

热的时间为 15 min 时,催化剂样品达到  $\text{ZrO}_2$  由四方晶相向单斜晶相过渡的条件,此时  $\text{ZrO}_2$  的四方晶相特征峰强度最强。

将上述不同条件下制备的催化剂,用于催化合成乳酸丁酯,乳酸转化率如表 2 所示。

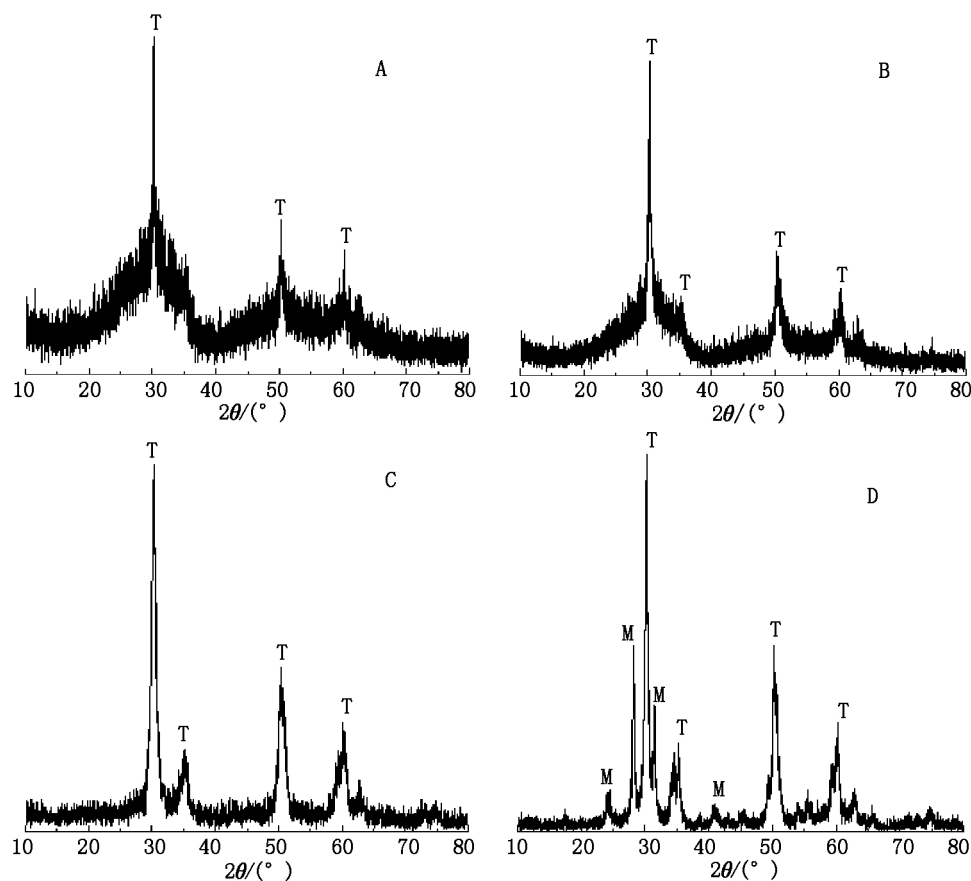
表 2 加热时间与乳酸转化率关系

| 加热时间/min | 12.0 | 13.0 | 14.0 | 15.0 | 15.5 |
|----------|------|------|------|------|------|
| 乳酸转化率/%  | 61.3 | 80.5 | 90.3 | 95.8 | 88.7 |

综合图 3、表 2 结果可以看出,该酯化反应的乳酸转化率基本与  $\text{ZrO}_2$  四方晶型的强弱变化成正相关,当  $\text{ZrO}_2$  的四方晶型逐渐地趋于完整时,衍射峰强度越强时,该反应的乳酸转化率也随之提高。而且在微波加热的时间为 15 min 时,乳酸转化率达到最大,此时  $\text{ZrO}_2$  四方晶型的衍射峰最尖锐。可知氧化锆的四方晶相为催化剂的活性相,而单斜晶相的出现、增强,乳酸转化率逐渐降低。

将  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂做上述同样的 XRD 测定,其呈现的规律相同(其结果略)。

综上所述,可以认为,催化剂中的  $\text{ZrO}_2$  四方晶相是催化活性相。



T: 四方晶型; M: 单斜晶型.

A: 加热时间 13 min; B: 加热时间 14 min; C: 加热时间 15 min; D: 加热时间 15.5 min.

图3  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2) = 3\%$ ) 催化剂的 XRD 图

## 2.2 催化剂前驱物的热分析

为了解催化剂在制备的热处理阶段的变化情况,对催化剂的前驱物进行 TG-DTA 同步热分析,结果如图4、图5所示。

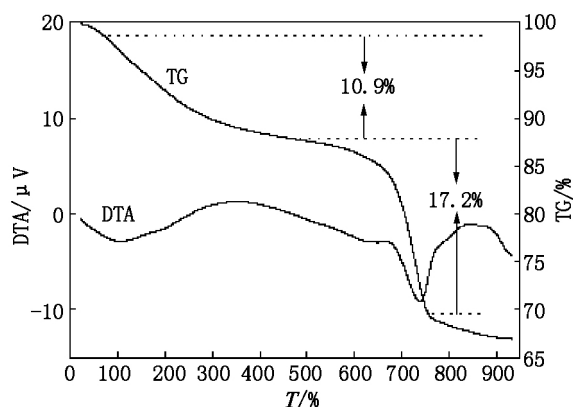


图4  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂前驱物的 TG-DTA 图

图5为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2) = 3\%$ ) 催化剂前驱物的 TG-DTA 图。从图5可以看出,150℃左右出 DTA 曲线现明显的吸热峰,而 TG 曲线在 400℃之前的出现比较明显失重情况,失重率达到

11.4%。400~680℃温区出现吸热峰,此时 TG 曲线也有比较明显的失重,而逐渐升温到 680~780℃,此时 DTA 曲线又出现 1 个明显的吸热峰,而且 TG 曲线在 400~780℃温度区间急剧失重,失重率为 18.2%。之后, TG 曲线开始趋于平稳。

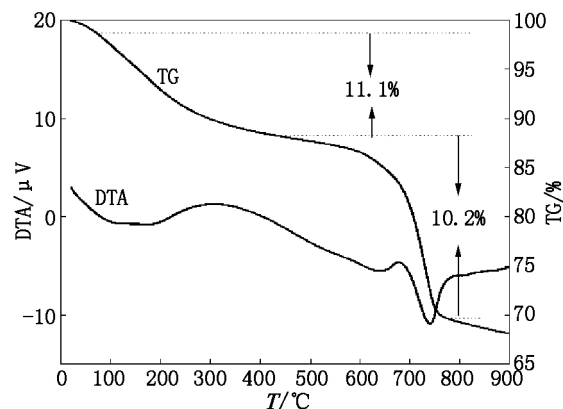


图5  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2) = 3\%$ ) 催化剂前驱物的 TG-DTA 图

综合上述现象、XRD 分析及文献,可知:开始时出现的吸热峰,对应于物理吸附水的脱附过程;400℃之

后, TG 曲线失重的主要原因是硫酸根基团受热部分分解<sup>[8]</sup>; 非晶态的  $\text{ZrO}_2$  在 400 ~ 680 °C 温度区间内吸热开始向亚稳态的四方晶相转变;  $\text{ZrO}_2$  四方晶相在温度 680 ~ 780 °C 内开始向单斜晶相转变。

图 4 为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂前驱物的 TG-DTA 谱图。与图 5 比较可以发现 2 个热分析图晶型转变过程基本一致。但引入  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  后, 样品在 600 ~ 680 °C 温度区间内的吸热峰比图 4 中该温度区间的峰更加明显, 说明稀土金属氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  促进了  $\text{ZrO}_2$  四方晶相的转变和稳定。而对于  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂而言,  $\text{ZrO}_2$  亚稳态四方晶相的稳定存在决定了催化活性。因此引入  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂比  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  具有更加优越的催化性能。文中表 1 与表 3 的数据均可说明此结论。

### 2.3 红外分析

将  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  催化剂用溴化钾压片法进行红外光谱测定, 谱图见图 6。分别在 1 096.07, 1 162.21, 1 358.16, 1 641.67  $\text{cm}^{-1}$  处均出现吸收峰, 而且 IR 图中这些峰都较为明显。由文献可知, 这些都可归属于  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_3$  型固体超强酸的特征吸收峰<sup>[9]</sup>。根据  $\text{S}=\text{O}$  的红外振动吸收峰的位置可以对  $\text{SO}_4^{2-}$  负载在催化剂上时配位的形式进行区别, 由图 6 可知, 该催化剂样品中二氧化锆与硫酸根离子的结合的主要形式是桥式配位。同时该催化剂在 1 358.16  $\text{cm}^{-1}$  处出现一个微弱吸收峰, 表明在该催化剂中  $\text{S}=\text{O}$  也具有共价双键的性质。

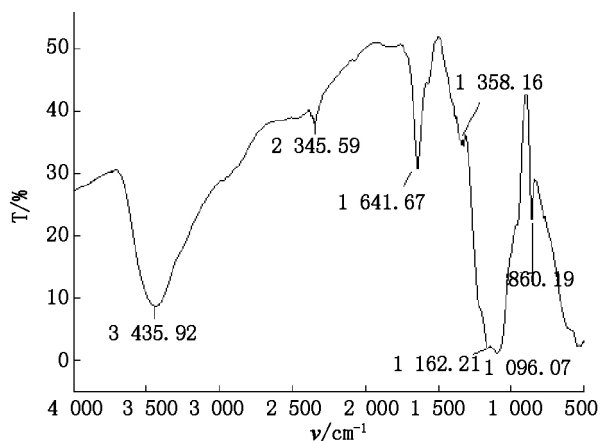


图 6  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2) = 3\%$ ) 催化剂的 IR 图

### 2.4 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 含量与催化剂活性关系

取三颈瓶, 加入一定量的乳酸, 按  $n(\text{醇}):n(\text{酸}) = 1.5:1.0$  取正丁醇, 加入催化剂 0.9 g, 反应 2 h, 结果如表 3 所示。

表 3  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的不同引入量对乳酸转化率的影响

| $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 含量 / % | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| 乳酸转化率 / %                      | 92.3 | 93.8 | 95.8 | 90.1 | 87.5 |

由表 3 可知, 稀土氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  引入量的增加, 有利于提高催化剂的活性, 但是当稀土氧化物加入过多时, 乳酸转化率反而有所降低, 这是由于稀土氧化物具有一定碱性, 会使得固体酸催化剂的酸性有所下降<sup>[10]</sup>。由上述可知, 质量分数为 3% 的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  为最佳引入量, 催化活性最高, 乳酸转化率达到 95.8%。

### 2.5 催化剂的重复使用性能和稳定性考察

在经过优化的制备条件和反应条件下进行  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  催化酯化反应, 反应完成后分离出催化剂, 将过滤回收的催化剂重新高温活化, 结果见表 4。

表 4 催化剂的次数与活性的关系

| 重复次数      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 乳酸转化率 / % | 95.6 | 93.3 | 89.8 | 87.8 | 85.6 |

由表 4 可知, 催化剂重复使用 5 次之后, 转化率仍为 85.6%。说明该催化剂具有良好的重复使用性能和稳定性。

## 3 结论

1) 采用微波加热的方法制备  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  固体酸催化剂, 通过 XRD 分析, 可以认为催化剂中的  $\text{ZrO}_2$  四方晶相是催化活性相。

2) 在相同的反应条件下, 与  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂相比,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  的催化活性更高。

3)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  催化剂的最佳稀土引入量为  $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2) = 3\%$ 。

4)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  催化剂的重复使用性和稳定性良好。

## 4 参考文献

- [1] Jong Rack Sohn, Si Hoon Lee, Jun Seob Lim. New solid superacid catalyst prepared by doping  $\text{ZrO}_2$  with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis [J]. Catal Today 2006, 116 (2): 143-150.
- [2] 徐景士, 周国斌, 王红明, 等.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -沸石分子筛催化酯化反应的研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2002, 26(1): 56-59.
- [3] 徐景士, 陈慧宗. 稀土改性  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸催化

- 合成水杨酸异戊酯 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 1999, 23(1): 34-37.
- [4] 徐景士, 陈慧宗. 稀土固体超强酸催化合成地羟基苯甲酸酯 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2000, 24(2): 144-146.
- [5] 庞松, 侯书恩, 张涛.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  复合掺杂  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的制备与表征 [J]. 中国稀土学报, 2007, 25(6): 755.
- [6] 邓国才, 李庆刚, 陈荣梯. 在  $\text{La-TiO}_2$  催化剂上由苯酚直接氧化制取邻苯二酚的研究 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(2): 116.
- [7] 崔秀兰, 郭福海, 林明丽. 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.
- [8] 陈波. 新型固体酸催化剂的设计、制备及其在烷基化反应中的应用研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2004.
- [9] Arata K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes [J]. Appl Catal, 1996, 146: 3.
- [10] 闫鹏, 郭福海, 舒华. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的红外光谱研究 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(6): 638-642.

## The Preparation, Characterization of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ Solid Acid Catalyst and It's Application in Synthesis of Butyl Lactate

LIU Mu-wei, CHANG Jing-jie, XU Jing-shi\*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** The  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  solid acid catalysts had been successfully synthesized by microwave method and characterized by XRD, DTA-TG. Synthesis of butyl lactate by the catalysts was studied. The experimental results showed that the catalytic activity of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  catalysts is higher than  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  catalysts'. The reutility property and stabilization of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  is fine.

**Key words:** solid acid catalyst; rare earth;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ; butyl lactate

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 349 页)

## The Synthesis and Structural Characterization of *N*-Allyl-*N*-(1-(5-Bromo-2-(4-Chlorobenzyl) Oxy) Benzyl) Piperidin-4-yl) Picolinamide

CHENG De-jun, HUANG Bin, LI Ming-tian

(Department of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong Sichuan 643000, China)

**Abstract:** Chemokine receptor CCR5 is a major coreceptor for HIV-1 entry into cell, CCR5 antagonists can be used as a targeting preparation in the prevention of human HIV-1 infection. At present, the peptide of small molecule compounds CCR5 antagonists research occupy the leading position. 4-bromo-2-(bromomethyl)-1-(4-chlorobenzyl)oxy) benzene (intermediate **3**) was synthesized from 1-chloro-4-(chloromethyl) benzene and 5-bromo-2-hydroxy-benzaldehyde by elimination reaction, reduction reaction and bromization. *N*-allyl-*N*-(piperidin-4-yl) picolinamide (intermediate **7**) was prepared from piperidin-4-one. Further reaction of intermediate **3** with intermediate **7** gave a novel non-peptide CCR5 antagonist *N*-allyl-*N*-(1-(5-bromo-2-(4-chlorobenzyl) oxy) benzyl) piperidin-4-yl) picolinamide. The product has a certain biological activity, the compounds were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR and MS.

**Key words:** HIV-1; antagonist; non-peptide small molecular compounds

(责任编辑: 刘显亮)