

文章编号: 1000-5862(2016)03-0231-04

# Dawson 结构磷钨酸钕制备、表征及催化合成四氢呋喃

徐常龙, 周德志, 雷艳虹

(九江学院化学与环境工程学院 江西 九江 332005)

**摘要:** 通过复分解法制备 Dawson 结构  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  催化剂, 并通过 XRD、EDS、SEM 和 FT-IR 等方法表征催化剂。以催化 1,4-丁二醇液相脱水环化合成四氢呋喃为探针反应, 通过正交实验确定了反应的最佳条件:  $w(\text{催化剂}) = 2.6\%$  (相对于 1,4-丁二醇质量), 反应温度为  $190^\circ\text{C}$ , 反应时间为 40 min, 四氢呋喃的平均产率为 97.6%, 催化剂重复使用到第 3 次时, 四氢呋喃收率为 87.9%。本工艺具有绿色、安全、操作简单、收率高等优点。

**关键词:** 磷钨酸钕; 1,4-丁二醇; Dawson 结构; 四氢呋喃

**中图分类号:** TQ 426.6 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.03.03

## 0 引言

杂多酸是一类绿色的光电、氧化、酸多功能催化剂, 备受人们的关注<sup>[1-3]</sup>。稀土催化性能独特, 且不易中毒, 在多种催化材料中发挥着重要和不可替代的作用<sup>[4]</sup>。杂多酸中引入稀土元素, 制备稀土杂多酸盐, 能改善杂多酸的催化活性和选择性, 拓宽其应用范围<sup>[5-7]</sup>。四氢呋喃(THF)是一种优良的溶剂, 也常用作为反应原料生产聚氨酯弹性纤维和聚氨酯单体。由于我国的聚氨酯以年 15% ~ 18% 的速度增长, 必将造成 THF 需求量的显著上升<sup>[8]</sup>。目前, 四氢呋喃的制备方法有丁二烯氧化法、Reppe 法、糠醛法和 MAH 加氢法<sup>[9]</sup>。在世界各国中, 特别是美国 and 欧洲的一些国家, 主要是用 1,4-丁二醇脱水来生产四氢呋喃。使用浓硫酸催化 1,4-丁二醇脱水环化制备 THF 的优点在于其工艺简单, 技术比较成熟<sup>[10]</sup>, 但也存在污染比较严重、易腐蚀生产设备等缺点, 不适合连续性生产<sup>[11-14]</sup>。本实验研究就是使用新型的 Dawson 结构磷钨酸钕催化剂进行催化合成四氢呋喃, 以减少污染, 提高催化效率。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

1,4-丁二醇、乙醚、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 、质量分数为 85% 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  等均为分析纯试剂, 中国医药集团上海化学试剂公司产品。 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  参照文献[15]自制。

SXHW 型恒温磁力搅拌器(巩义市裕华仪器厂); KH-100 水热反应釜; WAY 型阿贝折光仪(上海物理光学仪器厂); Nicolet Nexus470 型傅立叶红外光谱仪(美国 NICOLET 公司); D8 Advance X-射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司); TESCAN-VEGA1-IRSU 型扫描电子显微镜(捷克 TESCAN 公司); X-ACT 型能谱仪(EDS)(牛津仪器公司); WAY-2S 型显微熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司)。

### 1.2 催化剂的制备

1.2.1  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  的制备 参照文献[15]的方法制备  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2.2  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  催化剂制备 取一定量  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , 加入少量水和乙醇使其溶解, 形成透明的澄清溶液。加入一定量的硝酸钕, 并不断搅拌,  $100^\circ\text{C}$  回馏反应 3 h 后, 常压蒸馏, 除去醇和水, 经过滤, 在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 8 h, 研碎, 即得浅黄色粉末状 Dawson 结构  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  催化剂<sup>[16]</sup>。

1.2.3 四氢呋喃的合成 向装有短分馏柱的 100 mL 圆底烧瓶中加入 15 mL 1,4-丁二醇和一定量催化剂, 磁力搅拌, 油浴加热分馏, 控制分馏柱顶温度  $< 90^\circ\text{C}$ , 在规定的反应时间内, 慢慢地蒸出 THF 和水的混合液。用无水  $\text{CaCl}_2$  干燥混合液, 过滤, 常压蒸

收稿日期: 2016-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(21161009), 江西省自然科学基金(20132BAB203004), 江西省教育厅科研基金(GJJ13723)和九江学院科研基金(2013KJ005)资助。

作者简介: 徐常龙(1974-), 男, 江西九江人, 副教授, 硕士, 主要从事多酸材料与绿色催化研究。

馏,收集 64 ~ 66 °C 馏分,得无色透明清亮溶液,称质量,计算收率,做 FT-IR 并测产物的折射率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

2.1.1 IR 表征 催化剂的 IR 见图 1,由图 1 可知,该催化剂在指纹区 700 ~ 1 000  $\text{cm}^{-1}$  存在着 Dawson 结构杂多酸的 4 个特征吸收峰,它们分别为 P—O (1 091  $\text{cm}^{-1}$ )、W=O (966  $\text{cm}^{-1}$ ) 和 W—O—W (916 和 797  $\text{cm}^{-1}$ ) 的伸缩振动,与文献 [15] 符合。由此证明,该合成产物是具有 Dawson 结构的  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  催化剂。

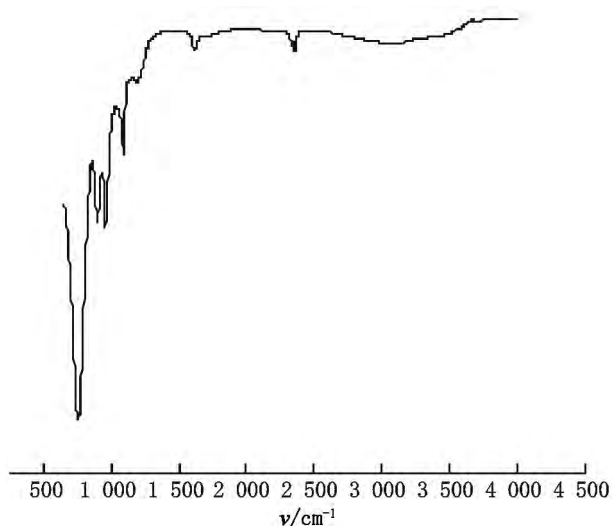


图 1  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  催化剂的 IR 谱图

2.1.2 SEM 表征 图 2 是放大 1 000 倍的  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的 SEM 图,由图 2 可知催化剂呈现球状;但颗粒大小不够均匀,平均粒径约 50  $\mu\text{m}$ 。

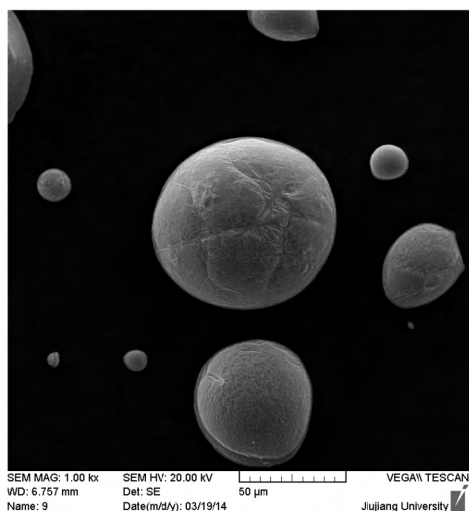


图 2  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  催化剂的 SEM 照片

2.1.3 EDS 表征 为了进一步表征,对催化剂进行了 EDS 检测(见图 3)。

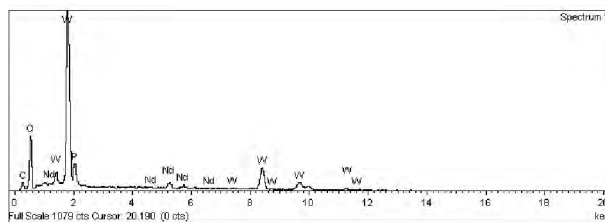


图 3  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  催化剂的 EDS 谱图

结果显示,催化剂主要出现 Nd、P、W 3 种元素(少量 C 元素为扫描到基板的元素),且定量计算结果表明,催化剂中  $n(\text{Nd}) : n(\text{P}) : n(\text{W})$  约为 1 : 1 : 9,说明  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  基本结构保持比较完整,这与 FT-IR 检测结果一致。初步表明  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  保持着 Dawson 结构。

2.1.4 XRD 表征 由图 4 可知, $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  衍射峰出现在 17° ~ 22°、25° ~ 30° 和 31° ~ 38° 范围内,有 3 组晶体峰,为 Dawson-wells 结构的 3 组特征峰 [5]。

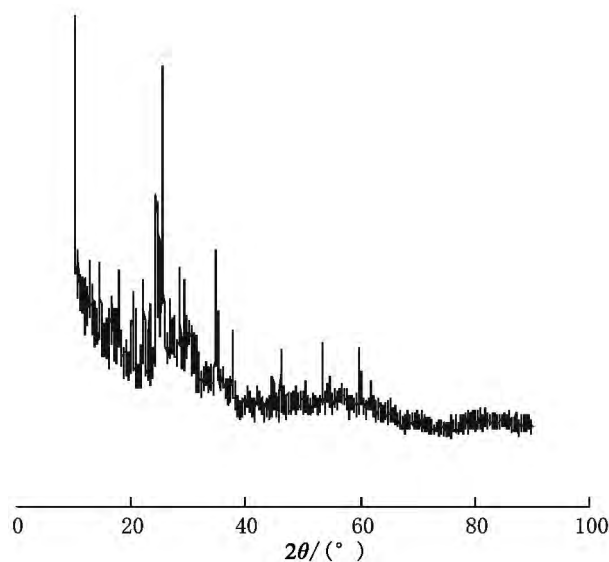


图 4  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  催化剂的 XRD 谱图

### 2.2 产品分析

合成的产物为无色液体,有乙醚气味,折光率  $n_d^{20} = 1.407$  与文献 [17] 值大致相符。产品 IR 谱图见图 5。由图 5 可知,IR (KBr 压片): 1 066.68  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C 对称伸缩振动), 908.08  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C 不对称伸缩振动), 2 974.58、2 865.96  $\text{cm}^{-1}$  (C—H 的伸缩振动),与标准谱的图相符合,由此可以证明产物是 THF。产物在 3 610  $\text{cm}^{-1}$  无吸收峰,表明产物中没含水分子。

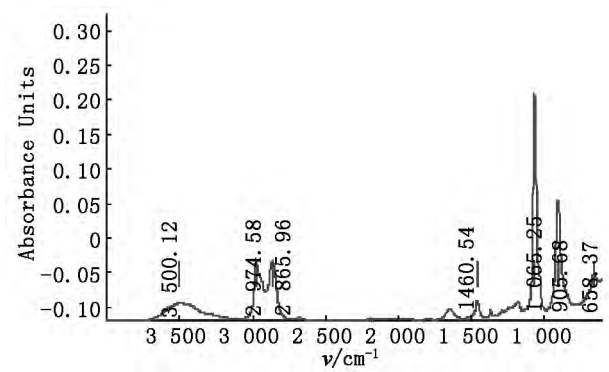


图 5 产物的红外光谱图

2.3 优化实验条件的设计

设计  $L_9(3^4)$  正交实验,把四氢呋喃收率作为考察指标,每次实验均固定 1 4-丁二醇用量为 15 mL,将反应温度、催化剂用量、反应时间作为变量来考察试验条件的改变对四氢呋喃收率的影响.不考虑各因素之间交互的作用,各水平因素及实验结果见表 1.

表 1 正交实验结果

序号	A 反应温度/℃	B 催化剂质量/g	C 反应时间/min	THF 收率/%
1	170	0.50	30	41.7
2	170	0.60	40	67.9
3	170	0.70	50	49.4
4	180	0.50	40	91.0
5	180	0.60	50	87.9
6	180	0.70	30	50.9
7	190	0.50	50	96.7
8	190	0.60	30	84.9
9	190	0.70	40	87.9
$K_{1/3}$	53.0	77.1	59.2	
$K_{2/3}$	76.6	80.2	82.3	
$K_{3/3}$	90.5	62.7	78.7	
R	37.5	17.5	23.1	

由表 1 可知,影响 THF 产率的各因素大小顺序为: A(反应温度) > C(反应时间) > B(催化剂用量),最优试验组合为  $A_3B_2C_2$ . 在最优条件下,催化剂用量 0.60 g(占 1,4-丁二醇质量的 2.6%)、190 ℃、反应时间为 40 min,进行 3 次验证实验,结果见表 2. 可知,最优条件下 THF 平均收率为 97.6%,高于表 1 中所有实验结果,说明最优条件选取合理.

表 2 优化条件下重复实验

编号	1	2	3	平均值
收率/%	98.2	97.2	97.5	97.6

2.4 催化剂重复使用率的考察

反应结束后,直接向最优化条件下实验残留的

体系中加入 15 mL 1,4-丁二醇,在 190 ℃,反应时间为 40 min 条件下,对催化体系的重复使用寿命进行了考察,结果见表 3.

表 3 催化体系的重复使用性能

重复使用次数	1	2	3
收率/%	92.6	91.1	87.9

从表 3 可知,催化剂重复使用 3 次的收率平均可达 90.5%,说明其拥有良好的稳定性.随着催化剂重复使用次数增加,四氢呋喃的收率略有下降,可能的原因有:催化剂会凝结在瓶底,可使用催化剂的量会减少;活性组分酸有少量脱溶,使催化剂表面的酸量减少,催化剂活性降低;在多次反应中产生的副产物会覆盖在催化剂表面,催化剂活化中心被掩盖,使催化剂的催化活性降低.

3 结论

通过复分解法制备了 Dawson 结构  $Nd_2P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$  催化剂,经 IR、EDS、XRD 测试表明催化剂具有 Dawson 结构,SEM 测试结果表明催化剂呈球状,其对 1,4-丁二醇脱水制备 THF 拥有良好的催化性能.在反应温度 190 ℃,反应时间 40 min,催化剂用量 0.60 g(占 1,4-丁二醇的质量分数 2.6%)的最优条件之下,THF 的平均收率可达到 97.6%.催化剂重复使用 3 次,收率仍可达到 87.9%,且具有绿色环保、反应条件温和、后处理简单等优点,应用前景广阔.

4 参考文献

[1] Jorge E Sambetha, Gustavo Romanellia, Juan C Autinob, et al. A theoretical-experimental study of Wells-Dawson phosphotungstic heteropolyacid: An explanation of the pseudoliquid or surface-type behaviour [J]. Applied Catalysis A: General 2010, 378(1): 114-118.

[2] 汪颖军,李长海,谷春旭,等.杂多酸及其负载型催化剂的研究进展 [J]. 工业催化 2007, 15(10): 1-4.

[3] 袁慧珍,宋永海,张梅,等.磷钨酸/壳聚糖功能化的石墨烯多层膜修饰电极及其电化学行为 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2011, 35(5): 512-516.

[4] 郭耘,卢冠忠.稀土催化材料的应用及研究进展 [J]. 中国稀土学报 2007, 25(1): 1-15.

[5] 范宗良,王小瑞,李贵贤,等. Dawson 型杂多酸铈盐催化氧化甲苯制备苯甲醛(英文) [J]. 分子催化 2012, 26(1): 32-38.

- [6] 曹小华, 严平, 谢宝华, 等.  $\text{H}_9\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3/\text{C}$  催化 1,4-丁二醇环化脱水制备四氢呋喃 [J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1126-1129.
- [7] 李跃军, 曹铁平, 刘术侠. 稀土九钨钒杂多酸盐的电化学及电催化性质研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2007, 31(4): 344-346.
- [8] 周振华. 浅谈四氢呋喃的市场价值及生产技术 [J]. 中国化工贸易, 2012(11): 124.
- [9] 丁家万, 张明明. 四氢呋喃生产工艺技术比较 [J]. 河北化工, 2011, 34(10): 31-33.
- [10] 屠庆华. 我国 1,4-丁二醇产业现状与发展趋势 [J]. 化学工业, 2011, 29(2/3): 12-15.
- [11] 曹小华, 任杰, 柳闽生, 等. 硅藻土负载 Dawson 型磷钨酸催化 1,4-丁二醇环化脱水合成四氢呋喃 [J]. 有机化学, 2013, 33(5): 1035-1041.
- [12] 曹小华, 徐常龙, 王雪原, 等.  $\text{La}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{C}$  催化 1,4-丁二醇液相脱水环化合成四氢呋喃 [J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(3): 428-433.
- [13] 徐常龙, 曹小华, 雷艳虹, 等.  $\text{Y}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  催化 1,4-丁二醇液相脱水环化合成四氢呋喃 [J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2014, 48(2): 210-212.
- [14] 曹小华, 周德志, 徐常龙, 等.  $\text{La}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{MWCNTs}$  催化剂的制备、表征及催化 1,4-丁二醇液相脱水环化合成四氢呋喃 [J]. 中国稀土学报, 2015, 33(3): 300-306.
- [15] 陶春元, 曹小华, 柳闽生, 等. Dawson 结构磷钨酸的制备、表征及催化绿色合成乙酸正丁酯工艺研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2011, 35(5): 517-521.
- [16] 曹小华, 任杰, 占昌朝, 等. Dawson 结构磷钨酸稀土盐的制备、表征及其催化合成四氢呋喃研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(12): 1736-1740.
- [17] 朱洪法. 精细化工常用原材料手册 [M]. 北京: 金盾出版社, 2003.

## The Preparation ,Characterization of Dawson Structure $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ and Its Catalytic Performance on Tetrahydrofuran Synthesis

XU Changlong, ZHOU Dezhi, LEI Yanhong

( College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi 332005, China)

**Abstract:** The Dawson structure heteropoly acid catalyst  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  was prepared by double decomposition method. The catalyst was characterized through XRD, EDS, SEM and FT-IR methods. Then it was used as catalyst in catalytic cyclodehydration of 1,4-butanediol to prepare tetrahydrofuran. The optimal reaction conditions were obtained by orthogonally arranged experiments:  $w(\text{catalyst}) = 2.6\%$  (relative to the dosage of 1,4-butanediol), reaction temperature  $190^\circ\text{C}$ , reaction time 40 min. The average yield of THF reached 97.6%. When the catalyst being used three times, the yield of THF could reach 87.9%. This approach provides a green, safe, operation simple and highly active dehydrogenation process to produce THF.

**Key words:**  $\text{Nd}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ; 1,4-butanediol; Dawson structure; tetrahydrofuran

(责任编辑: 刘显亮)