

一种新型固体酸的合成及催化油酸酯化反应研究

王雅楠 栾庆洁 王红红 刘丽君 龚树文

(聊城大学 化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要 通过钼酸钠与 N-氧化烟酸在酸性水溶液中反应合成一种新的固体酸, 利用 X 射线粉末衍射、红外光谱、热重以及电位滴定等方法进行了分析, 并以油酸与甲醇的酯化反应为模型反应, 考察了该固体酸的酸催化性能, 系统探讨了催化剂用量、反应时间、反应温度、醇酸摩尔比等对酯化反应的影响. 结果表明, 合成固体酸具有优良的酯化催化性能, 在较优化条件下, 油酸酯化转化率达到 99.3%; 该固体酸经简单过滤可回收和多次使用, 表现出较好的稳定性.

关键词 固体酸; 催化; 油酸; 酯化

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

0 引言

有机羧酸与醇的酯化反应是一类重要的有机化学反应, 产物羧酸酯可用于增塑剂、溶剂、香料、医药、农用化学品等^[1], 而油酸等游离脂肪酸与低碳数醇(主要是甲醇)的酯化更是被认为合成生物柴油的主要方法之一^[2,3].

传统的酯化反应多采用液体无机酸(硫酸、磷酸等)为催化剂, 虽然价格低廉, 又可得到高的酯化率, 但过程处理不仅麻烦, 而且对设备腐蚀严重, 产生的废酸对环境造成严重的污染. 因此, 随着人们环保意识的增强, 以及环保法规的日趋完善和严格, 研发新型高效酯化反应催化剂替代强腐蚀性酸成为亟待解决的问题. 固体酸作为一类新型催化剂, 具有酸性强、方便回收及可循环使用等优点, 受到广泛的关注, 固体超强酸、离子液体、杂多酸等很多固体酸被应用到酯化反应中, 取得了较为理想的效果^[4-7].

本文利用 N-氧化烟酸与钼酸钠在酸性水溶液中反应制备了一种新的固体酸, 作为催化剂, 应用到油酸与甲醇的酯化反应中, 结果表明, 该固体酸催化剂不仅具有良好的催化活性, 通过简单过滤即可回收, 多次重复使用后, 仍表现出较好的催化效果.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N-氧化烟酸、钼酸钠、油酸、亚油酸、硬脂酸, 萨恩化学技术(上海)有限公司; 甲醇、乙醇、丙醇、乙腈、浓盐酸, 上海晶纯实业有限公司; 以上试剂均为分析纯, 实验用水为一次蒸馏水.

DF-101S 型数显集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市新航仪器厂); FT6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电); XD-3 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 北京谱析通用有限责任公司); STA449 型热分析系统(德国耐驰); DZ-1 型自动电位滴定仪(上海大普仪器有限公司); 9790 气相色谱仪(浙江温岭分析仪器有限公司); JSM6380LV 扫描电子显微镜(日本电子/英国牛津).

1.2 催化剂制备与表征

分别称取 7.0 g(0.05 mol) N-氧化烟酸和 12.1 g(0.05 mol) 钼酸钠(Na_2MoO_4), 在 80 °C 搅拌下各溶于 20 mL 去离子水中; 将 0.05 mol 浓盐酸缓慢滴加到钼酸钠溶液中, 溶液变为黄绿色, 2 h 后再缓慢滴加入 N-氧化烟酸溶液, 有白色沉淀生成, 在 80 °C 继续搅拌 6 h, 过滤, 80 °C 干燥, 得到白色固体, 即为合成固体酸催化剂.

收稿日期: 2018-11-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21001086); 山东省自然科学基金(ZR2017MB060); 聊城大学大学生科技文化创新基金资助

通讯作者: 龚树文, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 有机化学、新型催化剂研究, E-mail: gshw76@163.com.

利用 JSM6380LV 扫描电子显微镜对合成固体酸的组成元素进行分析,结果发现含有 C、N、O 以及 Mo。催化剂的物相利用粉末衍射仪进行分析,Cu 靶, K_{α} 射线, $\lambda=1.542\text{\AA}$,管流 20 mA,管压 36 kV, 2θ 范围为 5° – 80° ;红外分析在 FT6700 傅里叶变换红外光谱仪上进行,KBr 压片,波数范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$;酸性分析采用电位滴定法,利用 DZ-1 型自动电位滴定仪进行测定,准确称量 0.05 g 催化剂,悬浮在 15 mL 蒸馏水中,室温搅拌 3 h,用 0.05 mol/L 的正丁胺乙腈溶液进行滴定;热稳定性利用 STA449 型热分析系统进行测试,10 mg 左右样品放入氧化铝坩埚,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 流速 50 mL/min。

1.3 催化剂性能的评价

油酸与甲醇的酯化反应是在 50 mL 带有磁力搅拌器的气密间歇反应器中进行的,油浴控温。典型反应条件包括 0.005 mol 的油酸,0.05 mol 甲醇和油酸质量 10 wt% 的催化剂用量,反应温度为 60°C , 80°C , 100°C 或 110°C ,搅拌反应一定时间后,催化剂通过离心分离回收,甲醇洗涤后 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥以备再次使用。

反应产物利用 Agilent 6890 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,FID 检测器,HP-5MS 毛细管柱)分析,并通过与标准样品对照确定;油酸酯化转化率用 9790 型气相色谱仪(OV-101 毛细管柱,FID 检测器)分析,通过峰面积归一法确定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 SEM-EDS 分析。图 1 所示为 SEM-EDS 分析结果,催化剂凝结成块,没有规整的形貌,EDS 分析表明,催化剂中可能含有 C、N、O、以及 Mo 元素(表 1)。根据对固体酸组成元素的定性分析,可初步判断其应由钼酸钠、N-氧化烟酸二者合成。

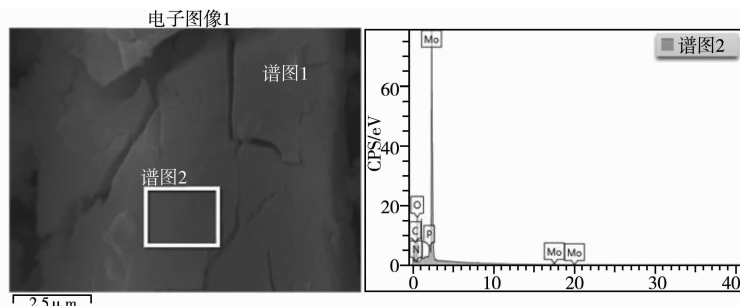


图 1 制备固体酸催化剂的 SEM-EDS 分析

表 1 SEM-ED 分析合成固体酸组成

元素	wt%	原子百分比	元素	wt%	原子百分比
C	24.19	44.11	P	0.03	0.02
N	1.47	2.29	Mo	42.19	9.63
O	32.12	43.95			

2.1.2 催化剂的 XRD 分析。利用 XRD 对合成固体酸进一步分析,图 2 所示为钼酸钠、N-氧化烟酸及合成固体酸的 XRD 谱图。钼酸钠在 12.7° 、 25.7° 、 39.0° 等处出现较强的衍射峰,这与(JCPDS, 34-0076)标准谱图完全吻合,而 N-氧化烟酸也以晶态存在,衍射峰主要出现在 10° – 30° 间。合成固体酸在 10.1° 、 17.7° 、 21.2° 等处出现衍射峰,这与钼酸钠以及 N-氧化烟酸的衍射谱图完全不同,说明在酸性水溶液中,钼酸钠和 N-氧化烟酸发生反应生成了新化合物,而且该物质在酸性水溶液中的溶解度比较低;在固体酸的衍射谱图中没有发现钼酸钠以及 N-氧化烟酸的衍射峰,这说明二者在最终所得固体里没有混入,也可以说二者反应比较完全,制备催化剂具有较高的纯度。

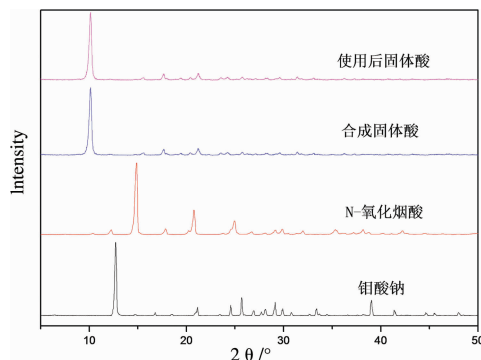


图 2 制备固体酸催化剂的 XRD 谱图

2.1.3 催化剂的 FT-IR 分析。图 3 所示为钼酸钠、N-氧化烟酸和合成固体酸的红外光谱。钼酸钠在 899 、 859 、 830 cm^{-1} 等处出现较强的红外吸收峰,这可能是由 Mo–O 键振动引起的,而 N-氧化烟酸在 1720 、 1572 、 1438 、 1196 cm^{-1} 等处出现的红外吸收峰可归因于 C=O、芳环等的存在;这些特征吸收峰,在合成固体酸的谱图中,也均被发现,不过合成固体酸的红外谱图明显不是原料谱图的简单叠加,结合 XRD 分析结果,这进一步说明固体酸是由钼酸钠及 N-氧化烟酸反应得来。

结合 XRD 和 IR 分析,可以说明钼酸钠和 N-氧化烟酸在酸性水溶液中生成了一种新的化合物,初步预

测这是钼酸钠在酸性条件下,转化为钼酸,通过 Mo 原子与 N-氧化烟酸中羧基间的相互作用,从而生成在水溶剂中难溶的新物质,不过该化合物的组成、结构等还需要进一步的分析。

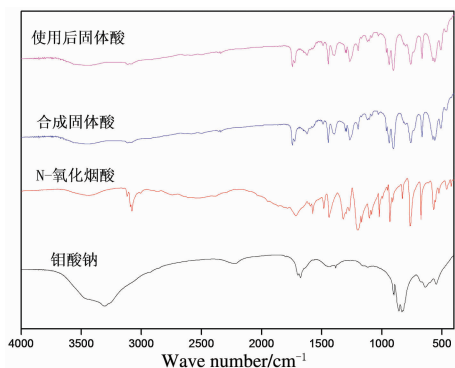


图3 制备固体酸催化剂的红外光谱

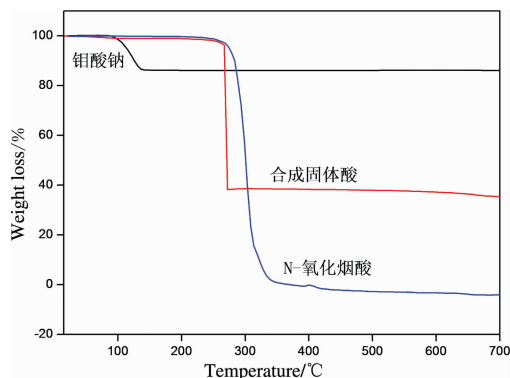


图4 合成催化剂的热重分析曲线

2.1.4 催化剂的热重分析. 图4所示为合成固体酸的热失重分析,同时也列出了钼酸钠和 N-氧化烟酸的热失重曲线. 钼酸钠在 90-140 °C 间的失重可能归属于结构中水的失去,然后表现出好的热稳定性,而 N-氧化烟酸则在 250 °C 开始,很快就完全分解;合成催化剂在升温过程中一直保持良好的热稳定性,直到与 N-氧化烟酸相近的分解温度时,也发生快速的热失重,这可归因于催化剂中的 N-氧化烟酸的分解,失重比例约为 58%. 基于对催化剂中含有钼酸或 MoO_3 的考虑,结合热失重数据,催化剂中 N-氧化烟酸与钼酸的摩尔含量比约为 1.5:1,不过这还需要进一步确认. 由于固体酸在低于 250 °C 是热稳定的,可以适用于酯化反应。

2.1.5 催化剂的酸强度分析. 酸强度是固体酸催化剂重要的性质之一,利用电位滴定方法可以进行分析. 以滴定初始电极电位 (E_i) 可表示固体酸的酸强度, Pizzio 等^[8,9] 报道了以下分类标准: $E_i > 100$ mv 为极强酸 (very strong sites), $0 < E_i < 100$ mv (强酸), $100 < E_i < 0$ mv (弱酸). 由图5可以看出,合成固体酸的 E_i 值为 250 mv, 说明该固体酸具有较强的酸强度,而由滴定所用的正丁胺用量也可以初步预测该固体酸具有较多的酸性点。

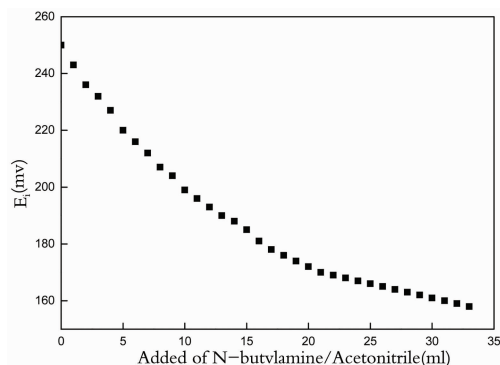
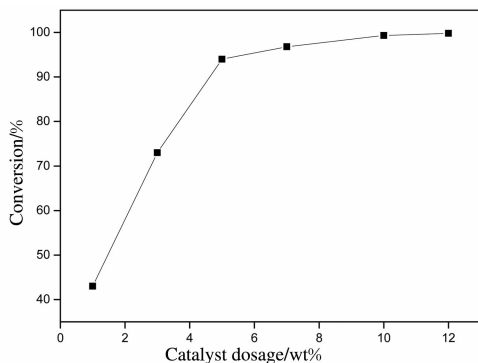


图5 催化剂的电位滴定曲线

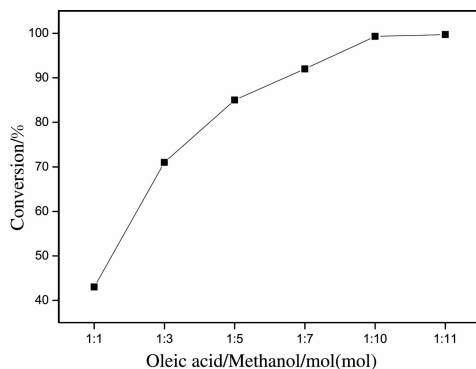
2.2 催化酯化反应

2.2.1 催化剂用量对酯化反应的影响. 以油酸与甲醇的酯化反应为模型反应,对合成固体酸的催化性能进行评价,图6所示为改变催化剂用量所得油酸酯化转化率,气质联用分析表明,油酸转化为油酸甲酯. 可以看出,催化剂用量的增加,明显增强了油酸的酯化转化,当催化剂用量由油酸质量的 1 wt% 增加到仅为 5 wt%, 酯化转化率由 43.0% 增加到 94.0%, 这说明合成固体酸具有优良的催化酯化性能;继续增加催化剂用量,酯化转化率缓慢升高,当催化剂用量为 10 wt% 时,油酸转化率达到 99.3%. 为保证油酸尽量酯化转化,在考察其它条件影响时,催化剂用量固定为油酸质量的 10 wt%。



注:反应条件:甲醇与油酸摩尔比 10:1, 温度 110 °C, 反应时间 8 h.

图6 催化剂用量对油酸与甲醇的酯化影响



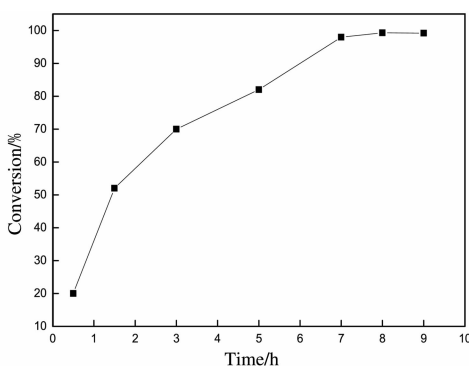
注:反应条件:催化剂用量 10wt%, 温度 110 °C, 反应时间 8 h.

图7 油酸和甲醇不同摩尔比对酯化反应的影响

2.2.2 油酸与甲醇的摩尔比对酯化反应的影响. 因为酯化反应是可逆反应,一般采用醇过量的条件促使反

应向酯化方向进行.图 7 所示为改变油酸与甲醇摩尔比时所得油酸酯化转化率.当甲醇与油酸摩尔用量相等时,油酸转化率仅为 43%,随着甲醇用量的增加,转化率明显升高,当甲醇用量达到 7:1 时,转化率达到 90% 以上,这说明虽然实验采用反应方式不同于传统的回流,甲醇的过量仍有利于油酸向酯化反应的方向进行.当甲醇用量与油酸的摩尔比为 10:1 时,油酸酯化转化率达到 99.3%,因此在考察其它条件对酯化反应影响时,选用甲醇与油酸的用量比为 10:1.

2.2.3 反应时间对酯化反应的影响.图 8 所示为不同反应时间时所得油酸转化率.可以看出,反应时间是影响酯化反应的一个重要因素,反应 0.5 h,酯化转化率较低,仅有 20%;不过随着反应时间的延长,油酸转化率明显呈上升趋势,反应 7 h 后,转化率达到 98%;再进一步延长时间,油酸仍可继续酯化转化,这说明确保较长的反应时间,在气密反应条件下,油酸接近完全转化,当反应 8 h 时,油酸酯化转化达到 99.3%.



注:反应条件:甲醇与油酸摩尔比 10:1,催化剂用量 10wt%,温度 110 ℃.

图 8 反应时间对油酸与甲醇酯化反应的影响

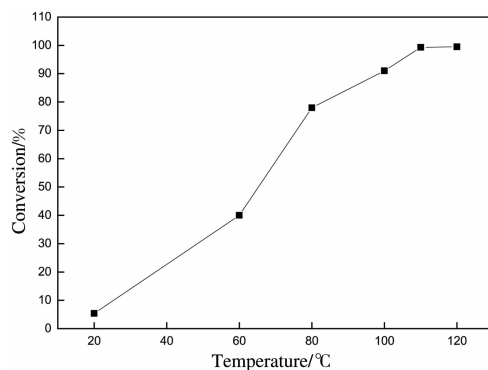


图 9 反应温度对油酸与甲醇酯化反应的影响

2.2.4 反应温度对酯化反应的影响.以油浴温度表示反应温度,图 9 所示为不同温度下所得油酸转化率.在近室温时,油酸的酯化反应进行的很慢,转化率很低,随着反应温度的升高,酯化转化率明显升高,当温度为 100 ℃,转化率达到 91%,可见较高的反应温度利于提高酯化的速度;反应温度升至 110 ℃,酯化转化率可达到 99.3%,因此在考察其它条件对酯化的影响时,确定反应温度为 110 ℃.

2.2.5 催化剂重复使用性的考察.酯化反应结束后,过滤回收催化剂,干燥后重新加入油酸和甲醇,考察催化剂的重复使用性,反应条件包括为甲醇与油酸摩尔比 10:1,在 110 ℃ 下搅拌反应 8 h,初次使用催化剂用量为油酸质量的 10 wt%,再次使用时不额外添加新鲜催化剂弥补使用过程中的损失.催化剂连续使用五次,反应所得油酸转化率分别为 99.3%、95.4%、90.1%、86.5% 和 82.9%,随着使用次数增加,转化率有所下降,这首先是因为在回收过程中,催化剂有所损失,每次损失约为催化剂质量的 3%.另外对使用后催化剂进行电位滴定分析,发现催化剂的酸强度也有所降低,这也会引起催化活性的下降.

对使用后催化剂进行 XRD 和 IR 分析,结果分别列于图 1 和图 2.可以看出,使用后催化剂仍呈现了与使用前相同的 XRD 谱图或 IR 谱图,这表明在使用过程中催化剂的物相和结构没有发生明显变化,在酯化反应中表现出较好的稳定性.

2.2.6 催化不同羧酸与醇的反应.为探索合成固体酸在酯化反应中的适用性,选用油酸、亚油酸和硬脂酸分别与低碳醇(甲醇、乙醇及丙醇)反应,羧酸酯化转化率列于表 2.可以看出,在实验条件下,合成固体酸在所用的羧酸与醇的酯化反应中均表现出良好的催化活性,得到较高的羧酸酯化转化率,说明合成固体酸在酯化反应中具有较好的适用性;另外,随着醇中烷基碳数的增多,转化率有所下降,这可能是由于随着碳链延长,空间位阻增大导致醇氧的亲核性降低引起的.

表 2 催化剂催化不同羧酸与醇酯化反应

羧酸	醇	转化率/%	羧酸	醇	转化率/%
油酸	甲醇	99.3	亚油酸	丙醇	71.5
油酸	乙醇	97.4	硬脂酸	甲醇	94.3
油酸	丙醇	90.6	硬脂酸	乙醇	80.2
亚油酸	甲醇	96.8	硬脂酸	丙醇	70.9
亚油酸	乙醇	85.4			

注:反应条件:醇与羧酸摩尔比 10:1,催化剂用量 10 wt%,110 ℃,反应时间 8 h.

3 结论

(1) 钼酸钠与 N-氧化烟酸在酸性水溶液中反应合成一种固体酸,具有较强的酸强度和较好的热稳定性。(2) 在油酸与甲醇的酯化反应中,合成固体酸表现出了优良的催化性能,在较优化酯化条件下,油酸酯化转化率达到 99.3%;在不同羧酸与醇的酯化反应中,合成固体酸表现出较好的适用性。(3) 合成固体酸在催化酯化反应后,通过简单过滤可回收再次使用,表现出较好的稳定性。

参 考 文 献

- [1] 杨雨林,肖明,王跃川. SO_3H -功能化离子液体的合成及用于催化酯化反应的研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(7): 1055-1059.
- [2] 舒庆,侯小鹏,唐国强,等. 新型 Lewis 固体酸 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ti}^{4+}\text{-SO}_3^-/\text{MWCNTs}$ 制备及催化酯化反应合成生物柴油性能研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(1): 65-74.
- [3] 王红红,栾庆洁,刘丽君,等. 固体酸催化剂 3-吡啶磺酸-磷钼酸的合成及催化酯化反应[J]. 化学试剂, 2016, 38(6): 506-510.
- [4] 乌日娜,王同华,修志龙,等. 生物质炭基固体酸催化剂的制备[J]. 催化学报, 2009, 30(12): 1203-1208.
- [5] 陈静,孙蕊,韩梅,等. MCM-41 负载 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸的制备和酯化性能研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(3): 421-425.
- [6] 刘明灯,赵文军,杨丹红,等. 高活性 Brønsted 离子液体催化酯化反应[J]. 化学试剂, 2007, 29(10): 587-588, 616.
- [7] 孟晓宇,栾庆洁,刘丽君. 咪唑类酸性离子液体修饰磷酸盐催化剂在酯化反应中的应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2017, 30(4): 27-32.
- [8] Vázquez P, Pizzio L, Cáceres C, et al. Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions[J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, 161(1/2): 223-232.
- [9] Cid R, Pecchi G. Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts[J]. Appl Catal, 1985, 14: 15-21.

Preparation of a Novel Solid Acid Catalyst and Its Application for Esterification of Oleic Acid

WANG Ya-nan LUAN Qing-jie WANG Hong-hong LIU Li-jun GONG Shu-wen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract A novel solid acid was prepared by the reaction of sodium molybdate with nicotinic acid N-oxide in acidic aqueous solution. For characterization of the solid acid, XRD, FT-IR, TG and potentiometric titration method were employed. The catalytic performance was also evaluated in esterification of oleic acid and methanol, including the influence of various parameters. Results indicated that the prepared solid acid was an efficient catalyst for the esterification, and the conversion of oleic acid could reach 99.3% under optimal reaction conditions. Moreover, the catalyst can be easily recycled for several times by filtration. And the characterization result showed good stability.

Key word solid acid; catalysis; oleic acid; esterification