

# 接枝型硅基固体酸的制备与应用

吴洁, 曾丹林\*, 许可, 王园园, 杨媛媛

(武汉科技大学化学与化工学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 微球载体, 再通过接枝法制备硅基固体酸, 以乙酸和乙醇的酯化反应为探针考察其催化性能, 并用于催化己二酸和正丁醇的酯化反应。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射分析仪、傅里叶变换红外光谱仪对 SiO<sub>2</sub> 和固体酸进行表征, 并研究了不同反应条件对固体酸催化性能的影响。结果表明, 接枝温度为 140℃、接枝时间为 12 h、氧化时间为 6 h 时, 固体酸酸量和酯化率均达到最大值。在催化合成己二酸二丁酯的过程中, 当反应温度为 105℃、醇酸摩尔比为 4:1、催化剂质量为 0.3 g 时, 酯化率最高可达到 94.44%。

**关键词:** SiO<sub>2</sub>; 固体酸; 接枝法; 酯化反应

**中图分类号:** O643.36

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)12-0121-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.026

## Preparation of grafted silica-based solid acid catalyst and application in esterification

WU Jie, ZENG Dan-lin\*, XU Ke, WANG Yuan-yuan, YANG Yuan-yuan

(Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> microspheres are prepared by sol-gel method, and used as carrier to synthesize silica-based solid acid catalyst by grafting method. Catalytic activity of the prepared silica-based solid acid is investigated through esterification reaction between acetic acid and ethanol. The catalyst is also used to catalyze the esterification between adipic acid and n-butanol. SiO<sub>2</sub> microspheres and the catalyst are characterized by means of scanning electron microscope, X-ray diffraction and Fourier Transform infrared spectroscopy. The effects of different reaction conditions on the catalytic property of solid acid are studied. The results show that the acid amount and the esterification rate of solid acid catalyst reach the maximum when the grafting temperature is set at 140℃, grafting time is 12 h and oxidation time is 6 h. In the process of catalytic synthesis of dibutyl adipate, the highest esterification rate can reach 94.44% when the reaction temperature is set at 105℃, the molar ratio of n-butanol to adipic acid is 4:1 and the adding amount of catalyst is 0.3 g.

**Key words:** SiO<sub>2</sub>; solid acid; grafting method; esterification

纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)粒径小、孔隙率高、比表面积大、分散度好,对紫外光、可见光及红外光的反射能力强,稳定性良好,在众多领域有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。SiO<sub>2</sub>在酸性介质中性能十分稳定,以其为载体制备固体酸催化剂,其催化活性相对较高、选择性也很强。

SiO<sub>2</sub>微球的制备方法主要有溶胶-凝胶法、气相法、沉淀法、微乳液法等<sup>[2-5]</sup>,其中溶胶-凝胶法应用最为广泛、反应温度较低、工艺简单、副反应少、产物粒度可控、均匀性好、纯度高。可通过浸渍法、接枝法<sup>[6-7]</sup>和共缩合法<sup>[8-9]</sup>在 SiO<sub>2</sub>微球表面引入酸性基团制备固体酸,而接枝法引入的酸性基团相对更

为牢固。

笔者以溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub>微球,采用接枝法制备硅基固体酸,考察了不同反应条件对固体酸酸性性能的影响,并催化己二酸二丁酯的合成反应,分析固体酸的催化效果。

## 1 实验

### 1.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS)、氨水、无水乙醇、浓硫酸、己二酸、正丁醇、环己烷、乙酸、酚酞、甲醇、甲苯、双氧水,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;3-巯丙基三甲氧基硅烷,质量分数为 98%,阿拉

收稿日期:2019-02-18;修回日期:2019-10-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21473126);湖北省教育科学规划课题(2016GB023)

作者简介:吴洁(1994-),女,硕士研究生,研究方向为清洁能源化工,1349708850@qq.com;曾丹林(1977-),男,博士,教授,研究方向为清洁能源化工,通讯联系人,zdanly@163.com。

丁化学试剂有限公司生产。

## 1.2 样品制备

量取 4.5 mL TEOS 和 20.81 mL 无水乙醇于 100 mL 的烧杯中,作为 A 液;再量取 35.94 mL 无水乙醇、0.61 mL 蒸馏水和 5.08 mL 氨水于另一个 100 mL 烧杯,作为 B 液。在 35℃ 条件下搅拌 20 min,将 A 液缓慢加入 B 液中,在 35℃ 条件下继续搅拌 3 h 后,离心洗涤,100℃ 下干燥,即得 SiO<sub>2</sub> 微球<sup>[10]</sup>。

取 1 g 制备的 SiO<sub>2</sub> 微球粉末、0.3 mL 3-巯丙基三甲氧基硅烷和 10 mL 无水甲苯于单口长颈烧瓶中,一定温度下回流反应一定时间后,多次洗涤过滤后,100℃ 烘干得到中间体 SiO<sub>2</sub>-Pr-SH。再加入 30 mL 双氧水、10 mL 甲醇和 5 滴浓硫酸,室温条件下反应一定时间后,洗涤过滤后,100℃ 烘干得到接枝型 SiO<sub>2</sub> 微球固体酸,即 SiO<sub>2</sub>-Pr-SO<sub>3</sub>H。

## 1.3 己二酸二丁酯的合成及酯化率的测定

取 0.2 g 催化剂、3.65 g 己二酸、4.6 mL 正丁醇和 5 mL 环己烷,加入带有分水器和冷凝回流管的 100 mL 三口烧瓶中,在一定温度下搅拌至己二酸完全溶解,记录反应时间,此时吸取一定量的反应液于锥形瓶中,加入 20 mL 乙醇稀释溶解,用 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定,测定初始酸值。每 0.5 h 按上述操作称取定量反应液进行滴定,测反应后的酸值。

酸值的测定依据 GB/T 1668—2008 标准,酸值 [X, mg(NaOH)/g]:以中和 1 g 反应液所需的 NaOH 的质量(mg)表示。

酸值:

$$X = c(\text{NaOH}) \times (V_2 - V_1) \times 56.11/m$$

式中: $c(\text{NaOH})$  为标准 NaOH 溶液的浓度, mol/L;  $V_2$  为反应前所消耗的 NaOH 溶液的体积, mL;  $V_1$  为反应后所消耗的 NaOH 溶液的体积, mL;  $m$  为反应液的质量, g; 56.11 为换算系数。

酯化率:

$$Y = (1 - \text{反应后酸值} / \text{初始酸值}) \times 100\%$$

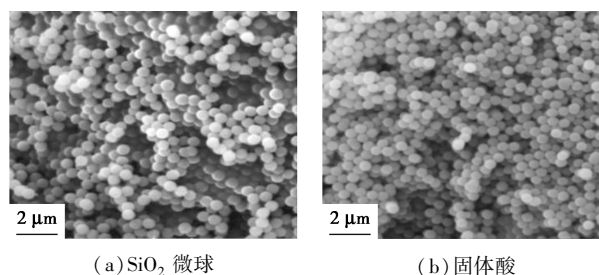
## 2 结果与讨论

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 微球和硅基固体酸的表征

#### 2.1.1 SEM 分析

SiO<sub>2</sub> 微球和固体酸的 SEM 图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,溶胶-凝胶法制得的 SiO<sub>2</sub> 微球球形度好、粒径相对均一、分散均匀,通过接枝法进行酸性改性后,微球形貌并没有发生改变。微球粒径较小,比表面积大,引入的酸性基团相对多,固体酸的催化效果就越好。

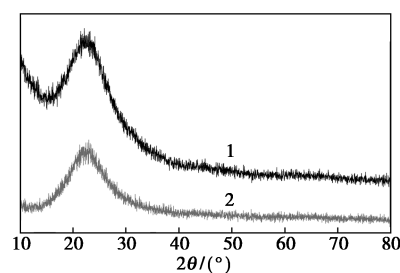


(a) SiO<sub>2</sub> 微球 (b) 固体酸

图 1 SiO<sub>2</sub> 微球和固体酸的 SEM 图

#### 2.1.2 XRD 分析

SiO<sub>2</sub> 微球和硅基固体酸的 XRD 图谱如图 2 所示。



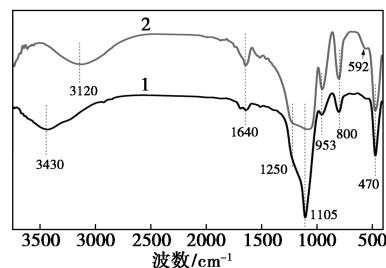
1—SiO<sub>2</sub>; 2—固体酸

图 2 SiO<sub>2</sub> 微球和固体酸的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出, SiO<sub>2</sub> 微球在  $2\theta \approx 23^\circ$  处仅有 1 个较宽的衍射峰,与无定型 SiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰(JCPDS#29—0085)有关,而硅基固体酸的 XRD 谱图中只有 SiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,没有出现硫酸的特征衍射峰,表明在接枝法制备硅基固体酸的过程中,硫酸基团也是以非晶态的形式负载在 SiO<sub>2</sub> 微球上,故接枝型硅基固体酸也是无定型的。

#### 2.1.3 FT-IR 分析

SiO<sub>2</sub> 和硅基固体酸的红外图谱如图 3 所示。



1—SiO<sub>2</sub>; 2—固体酸

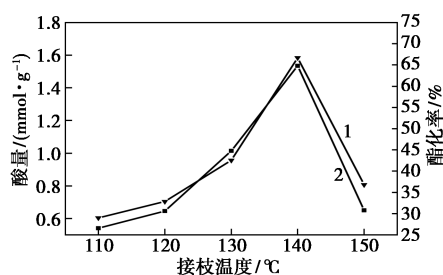
图 3 SiO<sub>2</sub> 和固体酸的 FT-IR 图谱

由图 3 可以看出,  $3430 \text{ cm}^{-1}$  附近为羟基的伸缩振动峰,其峰形圆滑而宽阔,说明 SiO<sub>2</sub> 微球表面含有大量的缔合羟基,  $1640 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为羟基的弯曲振动峰,  $1105 \text{ cm}^{-1}$  和  $800 \text{ cm}^{-1}$  处分别为 Si—

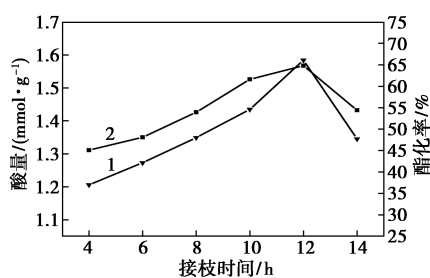
O—Si 的不对称和对称伸缩振动峰,  $953\text{ cm}^{-1}$  附近为 Si—OH 的伸缩振动峰, 在  $470\text{ cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 的弯曲振动峰; 而接枝型硅基固体酸在  $3\ 120\text{ cm}^{-1}$  处出现较强的羟基伸缩振动峰, 这是因为硅羟基与烷氧基硅烷发生反应, 形成了螯合氢键, 由于共振螯合作用,  $1\ 640\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰也得到加强。与  $\text{SiO}_2$  相比, 酸性改性后, 固体酸除了 Si—O—Si 的特征峰外, 在  $1\ 105\sim 1\ 250\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰也变宽了, 这是由于  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  的反对称和对称伸缩振动的吸收峰分别出现在  $1\ 244\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 100\text{ cm}^{-1}$  处, 正好与  $\text{SiO}_2$  的伸缩振动吸收峰重叠所致; 并且在  $592\text{ cm}^{-1}$  处, 接枝型固体酸出现了  $-\text{SO}_3\text{H}$  的伸缩振动峰。以上结果表明, 在固体酸中, 磺酸基团分别成功负载在  $\text{SiO}_2$  微球上。

## 2.2 反应条件对固体酸酸性能的影响

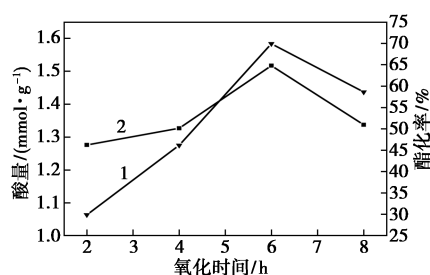
不同条件对硅基固体酸酸量和酯化率的影响如图 4 所示。



(a) 接枝温度的影响



(b) 接枝时间的影响



(c) 氧化时间的影响

1—酸量; 2—酯化率

图 4 不同条件对硅基固体酸酸量和酯化率的影响

从图 4 中可以看出, 随着接枝温度的升高, 硅基固体酸的酸量和酯化率有着明显地增长, 这主要是由于升高温度加快了硅羟基与烷氧基硅烷的反应, 当接枝温度达到  $140\text{ }^\circ\text{C}$  时, 酸量达到最大值, 催化乙酸乙酯的效率也达到最大; 随着温度的继续升高, 酸量和酯化率却明显降低, 这是因为过高的温度破坏了  $\text{SiO}_2$  微球表面的活性位点。

随着接枝时间的延长, 硅基固体酸的酸量和酯化率均呈先增大后减小的趋势。硅羟基与烷氧基硅烷的反应随着时间的增加进行得越彻底,  $\text{SiO}_2$  微球表面的巯基增多, 当反应到达一定时间后,  $\text{SiO}_2$  微球表面的巯基趋于饱和, 此时再进行反应, 反而会产生副反应, 导致  $\text{SiO}_2$  微球表面的巯基脱落, 氧化后得到的磺酸基团数量发生大幅度的减小, 进而降低固体酸的酸量和酯化率。因此, 最佳的接枝时间选取  $12\text{ h}$ 。

随着氧化时间的增加, 固体酸的酸量和酯化率均是先增加后减小。继续延长氧化时间,  $\text{SiO}_2$  微球表面的巯基可以更多地被氧化成磺酸基团, 从而提高硅基固体酸的酸量和酯化率。当氧化达到一定程度后, 体系中反应生成的水未排出, 会对巯基的氧化产生副作用,  $\text{SiO}_2$  微球表面的磺酸基团有一定程度的减小, 进而硅基固体酸的酸量和酯化率有着相应的降低。因此, 最佳的氧化时间选取  $6\text{ h}$ 。

## 2.3 硅基固体酸催化己二酸二丁酯的研究

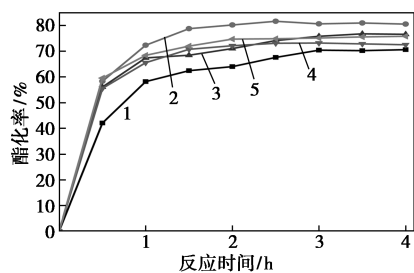
不同反应条件对催化己二酸二丁酯的影响如图 5 所示。

在己二酸和正丁醇摩尔比为  $2:1$ 、固体酸催化剂质量为  $0.2\text{ g}$  的条件下, 考察反应温度对酯化反应的影响, 结果如图 5(a) 所示。从图 5(a) 中可以看出, 随着反应温度的升高, 在反应初期, 固体酸催化剂的酯化率有着显著的提高, 反应达到平衡的速率也随之升高。而过高的反应温度导致酯化率降低,  $105\text{ }^\circ\text{C}$  时的酯化率最高, 达到  $81.59\%$ 。因此, 最佳的反应温度选取  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 。

在反应温度为  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 、固体酸催化剂质量为  $0.2\text{ g}$  的条件下, 考察醇酸摩尔比对酯化反应的影响, 结果如图 5(b) 所示。从图 5(b) 中可以看出, 随着醇酸摩尔比的逐渐增加, 酯化率也呈增加的趋势, 且反应平衡速率也随之增加, 正丁醇用量的增加, 有利于反应向生产酯的方向进行。当醇酸摩尔比增大到  $4:1$  时, 酯化率最高可达  $92.39\%$ ; 继续增大正丁

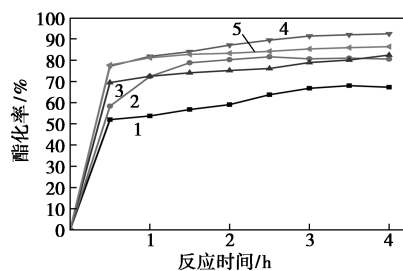
醇的用量,酯化率反而有所下降,这主要是由于过多的正丁醇降低了己二酸和硅基固体酸催化剂的相对浓度,进而降低了酯化率。因此适宜的醇酸摩尔比为 4:1。

在反应温度为 105℃、醇酸摩尔比为 4:1 的条件下,考察硅基固体酸催化剂质量对酯化反应的影响,结果如图 5(c) 所示。从图 5(c) 中可以看出,随着催化剂质量的增加,参与酯化反应的酸性基团数量增多,促进酯化反应的发生,加快了反应速率,酯化率明显增大。当催化剂质量达到 0.3 g, 此时酯化率最高达到 94.44%, 再增加催化剂质量,酯化率有一定提高,最高可达到 96.54%, 但对应的酯化率增长幅度不太大,为了更有效地使用固体酸催化剂,选取最佳催化剂质量 0.3 g 催化己二酸二丁酯。



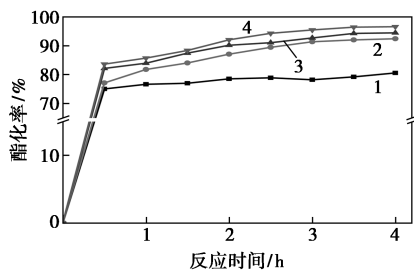
1—90℃; 2—105℃; 3—120℃; 4—135℃; 5—150℃

(a) 反应温度的影响



1—1:1; 2—2:1; 3—3:1; 4—4:1; 5—5:1

(b) 醇酸摩尔比的影响



1—0.1 g; 2—0.2 g; 3—0.3 g; 4—0.4 g

(c) 催化剂质量的影响

图 5 不同反应条件对酯化反应的影响

### 3 结论

(1) 以溶胶-凝胶法制得的  $\text{SiO}_2$  微球为载体, 采用接枝法制备硅基固体酸, 并通过 SEM、XRD 和 FT-IR 手段对其进行表征,  $\text{SiO}_2$  微球和固体酸均是球形和无定型结构, 酸性改性后, 磺酸基团成功接入  $\text{SiO}_2$  微球表面。

(2) 在接枝温度为 140℃、接枝时间为 12 h、氧化时间为 6 h 时, 固体酸的酸量和酯化率均达到最大值。

(3) 将硅基固体酸用于催化己二酸二丁酯反应, 当反应温度为 105℃、醇酸摩尔比为 4:1、催化剂质量为 0.3 g 时, 酯化率最高可达到 94.44%。

制备固体酸的载体很多,  $\text{SiO}_2$  微球因其独特的优势成为最广泛的载体之一, 硅基固体酸的性能优良, 在众多领域有着较好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 姜小阳, 李霞. 纳米二氧化硅微球的应用及制备进展[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(3): 577-582.
- [2] 陈玉娴, 张定军, 白雪, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅微球的研究[J]. 应用化工, 2018, (6): 1123-1126.
- [3] 张红军. 四氯化硅水解制纳米二氧化硅粉体工艺分析[J]. 化工管理, 2017, (3): 55.
- [4] 李筱, 杜芳林. 表面活性剂对球形二氧化硅制备的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2014, 35(2): 141-145.
- [5] 徐华, 陈强. 微乳液中四氯化硅水解制备二氧化硅微球[J]. 无机盐工业, 2017, 49(12): 29-32.
- [6] Lilis Hermida, Ahmad Zuhairi Abdullah, Abdul Rahman Mohamed. Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2-3): 668-676.
- [7] 曾昌凤, 陈军, 张利雄, 等. 磺酸型固体酸催化剂的制备与应用研究进展[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2009, 31(6): 104-110.
- [8] Testa M L, Parola V L, Venezia A M. Transesterification of short chain esters using sulfonic acid-functionalized hybrid silicas: Effect of silica morphology[J]. Catalysis Today, 2014, 223(223): 115-121.
- [9] Gong S, Epasinghe D J, Zhang W, et al. Synthesis of antimicrobial silsesquioxane-silica hybrids by hydrolytic co-condensation of alkoxy silanes[J]. Polymer Chemistry, 2013, 5(2): 454-462.
- [10] 吴洁, 曾丹林, 裴阳, 等.  $\text{SiO}_2$  固体酸微球制备及催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, (10): 148-150. ■