

文章编号: 2095-0411 (2014) 01 - 0018 - 05

K-Fe/ZrO₂ 的制备及催化合成丙烯酸羟丙酯*

符孟乐, 于鼎杰, 赵会晶, 朱煜, 郭登峰

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以氟化钾为前驱体, 硝酸铁为助催化剂, 氧化锆为载体, 浸渍法制备 K - Fe/ZrO₂ 固体碱催化剂, 考察了焙烧温度、负载量对催化活性影响, 采用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和 Hammett 指示剂法等手段对催化剂进行表征, 并对催化丙烯酸 (AA) 与环氧丙烷 (PO) 反应合成丙烯酸羟丙酯 (HPA) 的工艺进行了研究。结果表明: 焙烧温度为 500 ℃, 负载量为 40% 时, 催化剂的催化活性最高。合成丙烯酸羟丙酯适宜的工艺条件为: 反应温度 100 ℃, 反应压力 0.05~0.25 MPa, 催化剂用量为 2.0%, $n(\text{AA}) : n(\text{PO}) = 1.1 : 1$, 反应时间为 3.5 h, 在此条件下, 环氧丙烷转化率达 97.7%, 丙烯酸羟丙酯产率达 77.8%。

关键词: K-Fe/ZrO₂; 催化剂; 丙烯酸羟丙酯; 合成

中图分类号: O 625

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2014.01.005

Study of K-Fe/ZrO₂ Preparation and Catalytic Synthesis of Hydroxypropyl Acrylate

FU Meng-le, YU Ding-jie, ZHAO Hui-jing, ZHU Yu, GUO Deng-feng

(School of Chemistry Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: K-Fe/ZrO₂ catalysts, with KF as precursor and Fe(NO₃)₃ as promoter supported on ZrO₂, were prepared by impregnation method. Their structures and surface alkalinity were characterized by XRD, TEM and Hammett indicator method, the activity of catalysts were investigated by synthesizing hydroxypropyl acrylate from acrylic acid and propylene epoxide. The results indicate that the catalyst showed the highest catalytic activity while the mass fraction of KF mixed with Fe (NO₃)₃ supported on ZrO₂ was 40% and the calcinations temperature was 500 ℃. Conversion of PO achieved 97.7% and the yield of hydroxypropyl acrylate attached 77.8% under the optimal reaction conditions: reaction temperature was 100 ℃, reaction pressure was controlled between 0.05~0.25 MPa, catalyst dosage was 2.0%, $n(\text{AA}) : n(\text{PO})$ was 1.1 : 1 and reaction time was 3.5 h. The catalyst could be reused without treatment.

Key words: K-Fe/ZrO₂; catalyst; hydroxypropyl acrylate; synthesis

丙烯酸羟丙酯 (Hydroxypropyl Acrylate, 简称 HPA) 是一种无色透明液体, 具有碳碳双键和羟基两种官能团, 性质极其活泼, 可与多种含有乙

烯类单体共聚, 广泛应用于纤维加工、涂料、光固化树脂、胶黏剂、纸张加工和橡胶工业等行业^[1-6]。传统工艺合成丙烯酸羟丙酯一般采用铬系

* 收稿日期: 2013 - 10 - 31

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (20671045); 江苏省高校自然科学研究重大项目资助 (11KJA430007)

作者简介: 符孟乐 (1990-), 男, 江西抚州人, 硕士生; 通讯联系人: 郭登峰。

催化剂, 但铬为重金属, 有致畸和致癌作用, 开发安全、绿色环保的催化剂和工艺成为近年来研究的热点。美国专利^[7]报道了以丙烯酸铁为催化剂合成丙烯酸羟丙酯, 反应温度为 80℃, 催化剂用量为 2%, 产率达 96.9%; 李耀先、黄凤岐^[8-9]等分别采用 Fe₂(SO₄)₃ 及 FeCl₃ 为催化剂, 合成丙烯酸羟丙酯, 产率分别为 67.6% 和 88.2%; 张友全等^[10]以吡啶为催化剂合成丙烯酸羟丙酯, 反应温度为 100℃、催化剂用量为环氧丙烷的 1.5%, 所得产率为 89.4%; 美国专利^[11-12]报道了采用四甲基氯化铵、镁-铝氧化物为催化剂合成甲基丙烯酸羟丙酯, 产率分别达到 97.4% 和 86.2%。二氧化锆作为一种同时具有酸性、碱性、氧化性和还原性的过渡金属氧化物, 其独有的特点和性质, 使其在催化领域中具有十分重要的科研价值和应用前景^[13-17]。本研究采用浸渍法制备 K-Fe/ZrO₂ 固体碱催化剂, 用于催化丙烯酸 (AA) 与环氧丙烷 (PO) 反应合成丙烯酸羟丙酯尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

GSH-2 型高压釜 (威海化工机械有限公司); GC9790 型气相色谱仪 (温岭市福立分析仪器有限公司); D/Max2500PC 型 X-射线衍射仪 (日本理学公司); JEOL2000 型透射电镜 (日本电子公司); IRAffinity-1 型傅里叶红外光谱仪 (日本岛津公司)。

环氧丙烷 (含量 > 99.5%, 扬子石化生产), 丙烯酸、氟化钾、硝酸铁等均为市售分析纯。

1.2 催化剂的制备

将载体二氧化锆置于马弗炉中 200℃ 活化 3h。按不同负载量分别称取一定量氟化钾和硝酸铁溶于 160mL 无水乙醇中, 加入活化后的二氧化锆载体, 70℃ 搅拌 3h, 加热蒸去乙醇和水, 105℃ 真空干燥 12h, 置于马弗炉中在一定的温度下焙烧 6h, 冷却后密封备用。得到 K-Fe/ZrO₂ 负载型催化剂。

1.3 催化剂的表征

采用 D/Max 2500PC 型粉末 X 射线 (X-ray diffraction, XRD) 衍射仪对催化剂的物相进行分析, Cu 靶, K_α 射线 (λ = 0.154 06nm), 2θ 扫描范围为 5~90°, 工作电压为 40kV, 工作电流为

100mA。催化剂形貌采用透射电镜 (Transmission electron microscope, TEM) 表征。

催化剂碱强度采用 Hammett 指示剂法进行测定: 准确称取一定量催化剂于带塞三角烧瓶中, 加环己烷保护, 滴加不同 Hammett 值指示剂后剧烈振荡, 观察指示剂的颜色变化, 确定催化剂碱强度。测得催化剂 Hammett 值为 9.3~15.0, 属于中等偏弱碱强度催化剂。

1.4 丙烯酸羟丙酯的合成和表征

将阻聚剂对羟基苯甲醚、催化剂、丙烯酸按一定的比例依次加入到 2L 的高压釜中, 用氮气置换釜内空气 3 次, 开动搅拌器, 升温至设定的温度, 用氮气将定量的环氧丙烷压入釜中, 控制加料速度、釜压和反应温度。环氧丙烷加完后, 恒温反应至釜压不再下降, 通冷却水降温至 30℃ 左右出料。采用气相色谱进行定量分析, 计算环氧丙烷转化率和丙烯酸羟丙酯产率。

产品采用傅里叶红外光谱仪进行表征。在 3 409.9 cm⁻¹ 处出现了 -OH 伸缩振动峰; 2 979.8 cm⁻¹ 处出现了不饱和 C-H 的伸缩振动特征峰; 2 941.2 cm⁻¹ 和 2 885.3 cm⁻¹ 处出现了饱和 C-H 的伸缩振动特征峰; 1 712.7 cm⁻¹ 处出现了与 C=C 共轭的 C=O 伸缩振动特征峰; 1 635.5 cm⁻¹ 和 1 618.2 cm⁻¹ 处出现了 C=C 的伸缩振动特征峰; 1 409.9~1 296.1 cm⁻¹ 处出现了 O-H 弯曲振动特征峰; 1 201.6~1 064.6 cm⁻¹ 处出现了 C-O-C 伸缩振动特征峰; 985.3 cm⁻¹ 处出现了烯烃的 C-H 面外弯曲振动。与丙烯酸羟丙酯的标准谱图一致。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 是 K-Fe/ZrO₂ 催化剂在不同焙烧温度下的 XRD 图谱。从图中可以看出, 高温焙烧下产生了新晶相 K₃FeF₆, 2θ 角 29.3°、41.9°、55.4° 为 K₃FeF₆ (JCPDS 卡片号为 22-1223) 的特征衍射峰, 衍射晶面为 220、400、511; 2θ 角 33.4°、48.1° 为 KF (JCPDS 卡片号为 36-1458) 的特征衍射峰, 对应的衍射晶面为 200、220; 2θ 角 24.1°、28.2°、31.5° 为 ZrO₂ (JCPDS 卡片号为 83-0944) 的特征衍射峰, 对应的衍射晶面为 001、-111、111。当焙烧温度较低时, KF 的衍射峰较强, 随着焙烧温度的升高, K₃FeF₆ 的衍射峰强度

逐渐增大, 当焙烧温度为 500℃ 时, 衍射峰最强。根据 Scherrer 公式, K_3FeF_6 的平均晶粒尺寸为 20.9~31.5nm, 呈先增大后减小的趋势。当焙烧温度为 500℃ 时, K_3FeF_6 的晶粒尺寸最大, 此时 K_3FeF_6 和 KF 的协同作用使得催化剂活性最好。

化剂 TEM 图谱。400℃ 焙烧的催化剂晶相分布不均匀, 500℃ 焙烧的催化剂晶相分布均匀, 晶体结构较为完整, 孔道结构清晰, 有较大的孔隙率, 有助反应物和生成物的扩散。600℃ 焙烧的催化剂已发生晶体粘结, 出现烧结现象, 孔道缩小。

2.2 焙烧温度对催化性能的影响

在固体碱催化剂的制备过程中, 高温焙烧对新的碱性活性中心形成、比表面积和孔结构、晶型、催化剂的活性及稳定性均有影响。在负载量为 40%, 反应温度为 90℃, $n(AA) : n(PO) = 1.1 : 1$, 催化剂用量为 2.0%, 阻聚剂用量为 0.5% (以反应总物料质量分数计), 反应压力为 0.05~0.25MPa 条件下, 考察不同焙烧温度对催化剂催化活性的影响, 结果如图 3 所示。在焙烧温度为 300~600℃ 范围内, 随着焙烧温度的升高, 环氧丙烷的转化率及丙烯酸羟丙酯的产率呈先升高后降低的趋势。

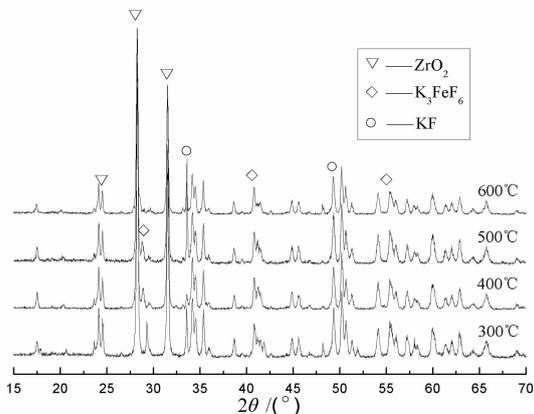


图 1 不同焙烧温度下 K - Fe/ZrO₂ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalyst K - Fe/ZrO₂ calcinated at different temperatures

图 2 为 400、500、600℃ 焙烧 K - Fe/ZrO₂ 催

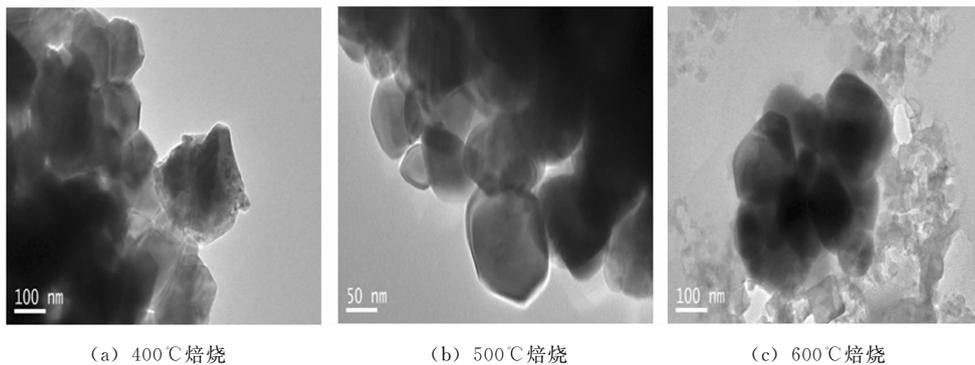


图 2 不同焙烧温度下 K - Fe/ZrO₂ 催化剂的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of K - Fe/ZrO₂ calcinated at different temperatures

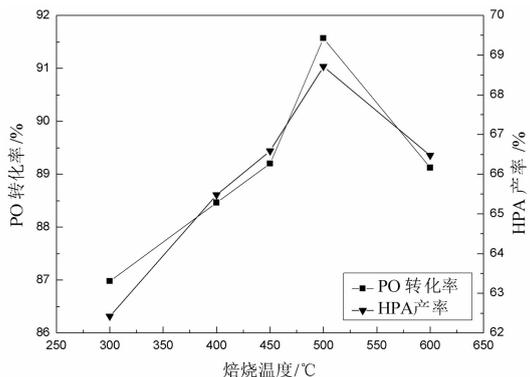


图 3 焙烧温度对催化活性的影响

Fig. 3 Effect of calcinations temperature on activity of catalysts

当焙烧温度为 500℃ 时, 环氧丙烷的转化率及丙烯酸羟丙酯的产率均达到最高值, 分别为 94.8% 和 73.2%, 继续升高焙烧温度至 600℃, 环

氧丙烷的转化率及丙烯酸羟丙酯的产率下降。这是因为焙烧温度较低时, 新物质 K_3FeF_6 含量较少, 此时主要由氟化钾单独起催化作用。随着焙烧温度的升高, K_3FeF_6 的量逐渐增多, 与氟化钾协同作用使催化剂催化活性最高。当焙烧温度进一步提高, 发生晶体粘结, 出现烧结现象, 导致催化性能下降。这与 XRD 衍射、TEM 分析结果一致。

2.3 负载量对催化性能的影响

在催化剂焙烧温度为 500℃, 反应温度为 90℃, $n(AA) : n(PO) = 1.1 : 1$, 催化剂用量为 2.0%, 阻聚剂用量为 0.5%, 反应压力为 0.05~0.25MPa 条件下, 考察负载量对催化活性的影响, 如图 4 所示, 在负载量为 15%~50% 范围内, 随

随着负载量的增加, 环氧丙烷的转化率及丙烯酸羟丙酯的产率呈先升高后降低的趋势。

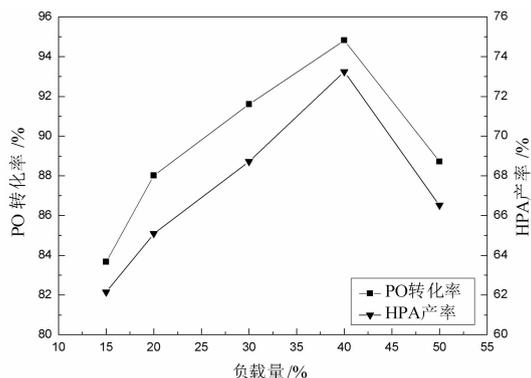


图4 负载量对催化活性的影响

Fig. 4 Effect of loading amount on activity of catalysts

负载量控制在40%左右可获得较好的催化活性。这可能是因为负载量较低时, 载体表面还未被前驱体活性组份填满, 活性中心少, 催化活性低。当负载量增加至40%时, 前驱体活性组份在载体表面形成单层覆盖, 催化剂表面的活性点较多, 催化作用较强。当负载量继续增加时, 催化活性有所下降, 这可能是因为负载量过大, 造成催化剂表面活性组分多层覆盖, 活性中心下降。故催化剂的负载量为40%较为适宜。

2.4 反应温度对酯化反应的影响

反应温度是影响酯化反应的主要因素之一, 在催化剂用量为2.0%, $n(\text{AA}) : n(\text{PO}) = 1.1 : 1$, 阻聚剂用量为0.5%, 反应压力为0.05~0.25MPa的条件下, 考察反应温度对酯化反应的影响, 结果见图5。

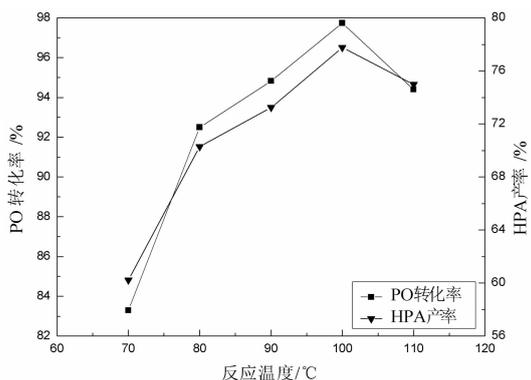


图5 反应温度对酯化反应的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature

由图5可以看出, 反应温度对环氧丙烷转化率和丙烯酸羟丙酯产率影响较大。环氧丙烷转化率及丙烯酸羟丙酯产率随着温度的升高呈先上升后下降的趋势。当反应温度为100°C时, 环氧丙烷转化率

以及丙烯酸羟丙酯产率均达到最大值, 分别为97.7%和77.8%。温度继续上升, 环氧丙烷转化率及丙烯酸羟丙酯产率有所下降。这可能是因为碱催化环氧基团开环反应属 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理, 当反应温度过高时, 环氧丙烷在催化剂作用下转化成烷氧基阴离子的趋势变弱; 同时, 温度过高也可能会使副反应增多, 使得丙烯酸羟丙酯的产率降低。综合考虑, 反应温度控制在100°C时较为适宜。

2.5 催化剂用量对酯化反应的影响

在反应温度为100°C, $n(\text{AA}) : n(\text{PO}) = 1.1 : 1$, 阻聚剂用量为0.5%, 反应压力为0.05~0.25MPa的条件下, 考察催化剂用量对酯化反应的影响, 结果见表1。

表1 催化剂用量的影响

Table 1 Effect of catalyst dosage on reaction

催化剂用量/%	PO转化率/%	HPA产率/%
1.0	91.9	65.7
1.5	94.1	72.8
2.0	97.7	77.8
2.5	97.6	77.6

由表1可见, 随着催化剂用量的不断增加, 环氧丙烷转化率及丙烯酸羟丙酯产率不断升高, 当催化剂用量为2.0%达到最大为97.7%, 继续增加催化剂用量, 环氧丙烷转化率及丙烯酸羟丙酯产率增加并不明显。增加催化剂的用量可以提高反应速率, 缩短反应时间, 但增加后续分离的工作量。因此选择催化剂用量2.0%较为适宜。

2.6 催化剂循环使用

催化剂的稳定性是衡量其是否适用于工业化生产的重要指标, 本研究采用循环法考察催化剂的稳定性。将反应后的K-Fe/ZrO₂催化剂从反应液中过滤分离, 在相同的反应条件下(温度100°C, $n(\text{AA}) : n(\text{PO}) = 1.1 : 1$, 催化剂用量为2.0%, 阻聚剂用量为0.5%, 反应压力0.05~0.25MPa)用于丙烯酸与环氧丙烷的反应, 结果见表2。

表2 K-Fe/ZrO₂ 催化剂的循环实验结果

Table 2 Recycling results of K-Fe/ZrO₂ in reaction

循环次数	1	2	3	4
PO转化率/%	95.9	93.9	89.6	85.6

由表2可以看出, 环氧丙烷转化率随着循环次数的增加略有降低, 在4次循环后, 环氧丙烷转化率为85.6%。说明该催化剂稳定性较好, 可应用

于工业化生产。催化剂活性的下降可能是由于催化剂部分孔道被产物中的大分子堵塞, 催化活性位点减少。

3 结 论

(1) 催化剂焙烧温度为 500°C , 负载量为 40% 的条件下制备的 K-Fe/ZrO₂ 催化剂对丙烯酸和环氧丙烷反应的催化活性较高, 稳定性较好。碱强度 ≥ 9.3 , 属中等偏弱碱强度催化剂。

(2) K-Fe/ZrO₂ 催化剂应用于合成丙烯酸羟丙酯适宜的工艺条件为: 反应温度为 100°C , 催化剂用量为 2.0%, $n(\text{AA}) : n(\text{PO})$ 为 1.1 : 1, 反应时间 3.5h, 反应压力为 0.05~0.25MPa, 环氧丙烷转化率达 97.8%, 丙烯酸羟丙酯产率达 77.8%。

(3) K-Fe/ZrO₂ 固体碱催化剂克服了传统催化剂难分离、后处理工艺复杂、环境污染等缺点, 可实现清洁生产。

参考文献:

- [1] 尹佳子, 朱新宝. (甲基)丙烯酸羟烷基酯合成技术研究进展 [J]. 化学工业与工程技术, 2005, 26 (6): 12 - 17.
- [2] 钱伯章. 丙烯酸及酯的国内外市场分析 (中) [J]. 上海化工, 2010, 35 (11): 36 - 38.
- [3] 石英华. 丙烯酸羟丙酯合成与应用 [J]. 浙江化工, 1996, 27 (1): 13 - 18.
- [4] 聂王焰, 周艺峰, 沙鸿飞, 等. 丙烯酸羟丙酯的合成研究 [J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 1996, 20 (3): 77 - 81.
- [5] Ritter W, Sitz H D, Speitkamp L. Process for Producing Esters (Meth) acrylic Acid and Polyhydric Alcohols; US, 5648518 [P]. 1997 - 07 - 15.
- [6] Boba G N, Deshpande A, Deshpande D D. Effect of tempera-

ture on the monomer reactivity ratios of 2 - hydroxypropyl methacrylate with ethyl - and butyl - acrylates [J]. Die Angew Makromolekulare Chemie, 1982, 105: 83 - 90.

- [7] Shimizu N, Yoshida H, Daigo H, et al. Process for Producing 2 - Hydroxyalkyl Acrylates or Methacrylates; US, 4365081 [P]. 1982 - 12 - 21.
- [8] 李耀先, 刘福安, 高纪庆, 等. 羧酸 β - 羟丙基酯的合成 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1992 (2): 109 - 111.
- [9] 黄凤岐, 冯占元, 王淑萍. 丙烯酸 - β - 羟丙酯的合成研究 [J]. 天津化工, 1993 (3): 14 - 16.
- [10] 张友全, 童长春, 周国容. 丙烯酸羟丙酯催化合成反应研究 [J]. 成都科技大学学报, 1996 (3): 27 - 32.
- [11] Svoboda G R, Washington P W. Storageable, Polymerizable Compositions Containing 2 - Hydroxyalkyl Esters of Ethylenically Unsaturated Carboxylic Acids and Process of Preparing the Same; US, 3373188 [P]. 1968 - 03 - 12.
- [12] Yurugi K, Kubo T. Process for Producing α , β - Unsaturated Carboxylic Acid Esters and Catalyst for Use in such Process; US, 6541656 [P]. 2003 - 04 - 01.
- [13] 王国营, 邵忠财, 高景龙, 等. 纳米氧化锆在催化领域中的应用 [J]. 化工中间体, 2007 (11): 24 - 28.
- [14] 安欣林, 王晓莉. 纳米二氧化锆研究进展 - I 性质 [J]. 内蒙古石油化工, 2007 (5): 20 - 22.
- [15] Wu S F, Wang L L. Improvement of the stability of a ZrO₂ - modified Ni - nano - CaO sorption complex catalyst for ReS-ER hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010 (35): 6518 - 6524.
- [16] Shao Y, Xu Z Y, Wan H Q, et al. Influence of ZrO₂ properties on catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over Pd/ZrO₂ catalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010 (179): 135 - 140.
- [17] Banús E D, Milt V G, Mirò E E, et al. Co, Ba, K/ZrO₂ coated onto metallic foam as a structured catalyst for soot combustion; Coating preparation and characterization [J]. Applied Catalysis A: General, 2010 (379): 95 - 104.