

11-钨锌合铝杂多酸的合成和表征 及其催化性能^①

吴庆银^{1, 2} 翟玉春²

1 (辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

2 (东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要 采用离子交换-冷冻法制得 11-钨锌合铝杂多酸 $H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$ 。确定了反应的 pH 值和物料的最佳比。用元素分析、电位滴定、红外光谱、紫外光谱、X 射线粉末衍射和热分析等对合成产物进行了表征。电位滴定表明其 7 个质子是两步离解的。红外光谱给出了 4 个特征峰, 紫外光谱给出了两个强的荷移跃迁谱带。根据 X 射线粉末衍射实验结果, 确认 11-钨锌合铝杂多酸具有 Keggin 结构。在此基础上, 对其在合成己二酸二(2-乙基己)酯(DOA)中的催化性能进行了研究, 其选择性为 99.9%, 产率为 93.9%。

关键词 11-钨锌合铝酸 杂多酸 催化剂

中图法分类号 TQ426.91

杂多化合物是一类含有氧桥的多核配合物, 具有均一、确定的无机多聚体结构特点。它广泛用作酸型、氧化型和双功能催化剂, 阻燃剂和缓蚀剂, 固体电解质和无机离子交换剂, 光敏剂及分析试剂等^[1]。近年来人们已注意到通过改变杂多化合物的化学环境可以明显提高其活性和选择性, 从而对开发新的催化反应, 扩大杂多酸催化剂的应用范围寄予了极大的希望。在改变化学环境的许多方法中, 以一个或多个金属元素取代杂多化合物中配位金属元素被认为是最有效的手段之一^[2]。本文报道了 11-钨锌合铝杂多酸 $H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$ 的制备及在己二酸二(2-乙基己)酯(DOA)合成中的应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验用仪器包括瑞士 Mettler DL-21 滴定仪, 美国 P-E 1730 型 FT/IR 光谱仪, 日本日立 U-3400 型 UV 光谱仪, 日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪, 日本理学 TAS-100 型热分析仪, 日本岛津 LC-6A 型液相色谱仪。所用试剂均为分析纯。

1.2 杂多酸的制备

取 36.3 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 200 mL 水中, 用 HAc 调 pH=6.3 后, 加热至沸。在不断搅拌下, 滴加 0.01 mol Zn^{2+} 的水溶液(2.9 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶于 40 mL H_2O)。反应一段时间后, 边搅拌边滴加 0.01 mol Al^{3+} 水溶液(3.8 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 30 mL H_2O), 调 pH 为 5.0。继续反应 1.5 h 后, 冷却, 加无水乙醇后有白色油状物析出。将此油状物用溶解-冷冻法提纯 3 次后, 溶于 80 mL 水中, 在 H 型阳离子交换树脂柱上交换至溶液的 pH<1 时, 用冷冻法制得固体杂多酸。

① 辽宁省科委基金资助项目 93120024 收稿日期: 1997-04-04; 修回日期: 1997-06-26

吴庆银, 男, 34 岁, 副教授, 在职博士生

1.3 酯化反应

在装有分水器、温度计、搅拌器及回流冷凝器的三颈瓶中,加入 24 g 己二酸、62 mL 2-乙基己醇、0.5% (质量分数) 的上述杂多酸催化剂和 30 mL 甲苯(带水剂),加热回流并带水反应 2 h 后,用液相色谱测 DOA 的选择性。减压蒸馏,收集 210~218 °C 下 2 kPa 馏分,计算产率。

2 结果与讨论

2.1 合成与分析

由于 Keggin 结构的 $\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ 对合成的酸度、温度、配料比等均有比较严格的要求,合成反应一般需要长时间回流,产率很低,而且常常伴随有大量的偏钨酸生成,难提纯,并且新生成的偏钨酸对酸碱表现出很强的稳定性,因而不能用降解法制备其衍生物^[3]。在实验中我们发现,影响合成的主要因素是溶液的 pH 值、温度、配料比、加料顺序和反应时间。首先将钨酸钠酸化至 pH=6.3,使之生成易反应的仲钨酸盐。在酸化时,我们采用醋酸,其特点是生成的醋酸钠与加入的醋酸形成缓冲体系,有利于控制反应过程中溶液的 pH 值。在合成时,我们采用较高的温度,因为原料中 Zn^{2+} 为 Oh 对称性,而产物中的 Zn^{2+} 为 Td 对称性, $\text{Zn}^{2+}(\text{Oh}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{Td})$ 转化所需要的能量,通过升温可以满足。配料比采用 W:Zn=11:1 时为最佳,过量的锌可能引起已生成的产物分解。

因为 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{ZnW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 的碱度较大,不能用乙醚萃取法制备其固体酸,故采用离子交换法。由于交换液浓度低,若用水浴加热浓缩法,在浓缩过程中 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{ZnW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 发生分解,故只能采用冷冻法制备^[4]。

铝的分析采用 EDTA 返滴定法,二甲酚橙为指示剂,标准锌液为返滴定剂^[5]。锌的分析采用 EDTA 容量法,二甲酚橙作指示剂。钨的分析采用 8-羟基喹啉-丹宁酸-甲基紫重量法,

水的分析采用差热-热重分析法。合成产物的 $\text{H}_7[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{ZnW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的实测值(%) 为 Al 0.87, Zn 2.12, W 67.96, H_2O 7.78; 理论值(%) 为 Al 0.91, Zn 2.19, W 67.87, H_2O 7.86。

2.2 电位滴定

$\text{H}_7[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{ZnW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的电位滴定曲线如图 1 所示,它表明,其 7 个质子分两步电离,第一步电离出 3 个质子。

2.3 X 射线粉末衍射

X 射线粉末衍射广泛用于研究杂多酸的结构特征,我们测得此杂多酸的 X 射线粉末衍射数据列于表 1。

由表 1 数据可见,其衍射峰位与具有 Keggin 结构的杂多配合物相似,表明合成的杂多酸具有 Keggin 结构。

2.4 红外光谱

在 Keggin 结构中,3 个 WO_6 八面体共用边形成 W_3O_{13} 单元,4 个 W_3O_{13} 以四面体形式包围着中心原子 Zn,在该杂多酸的结构中有 4 种不同的氧原子:有 4 个氧原子连结中心原子与配位原子 $\text{Zn}-\text{O}-\text{W}$, 12 个 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 桥氧(不同 W_3O_{13} 单元之间共顶的氧桥), 12 个 $\text{W}-\text{O}-\text{H}$

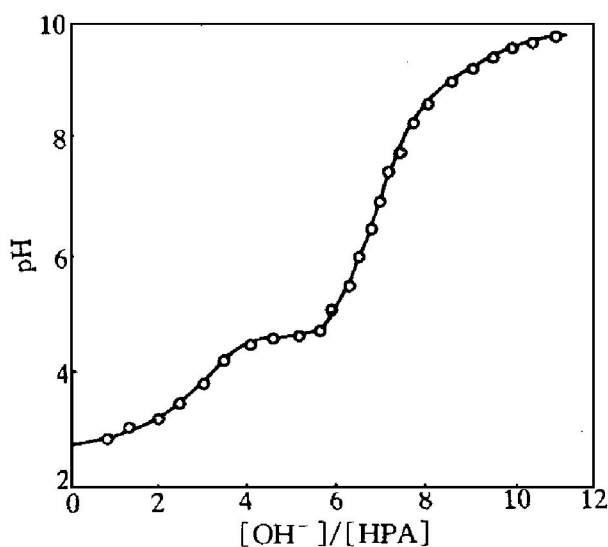


图 1 $\text{H}_7[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{ZnW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的滴定曲线

Fig. 1 Potentiometric titration curve of $\text{H}_7[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{ZnW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

HPA—Heteropoly acid

表1 $H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$

的X射线粉末衍射数据

Table 1 Data of X-ray powder diffraction of $H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$

$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$2\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	I/I_0
7.90	11.191	90.8	20.90	4.2502	33.5
8.64	10.234	100.0	26.78	3.3289	66.5
9.16	9.6541	54.1	28.50	3.1317	74.1
10.20	8.6720	21.1	30.20	2.9592	31.4
18.00	4.9279	22.7	31.60	2.8312	32.4
18.56	4.7804	32.4	34.10	2.6292	54.6
20.56	4.3197	36.2	35.90	2.5014	43.8

W桥氧(W_3O_{13} 单元内共用边的氧桥)和11个端基氧原子W-Od。合成产物的IR数据及其指认如下: ν_{W-Od} 959 cm^{-1} , $\nu_{W-O_{br}W}$ 888 cm^{-1} , $\nu_{W-O_{c}W}$ 752 cm^{-1} , ν_{ZrOa} 439 cm^{-1} 。

2.5 紫外光谱

在Keggin结构中,由于存在W-O键的 $p\pi d\pi$ 荷移跃迁,因此,在紫外区大多具有较强的吸收谱带。合成的杂多酸有两个吸收带,其UV数据及指认如下: $Od \rightarrow W$ 199.2 nm , $Ob/Oc \rightarrow W$ 259 nm 。

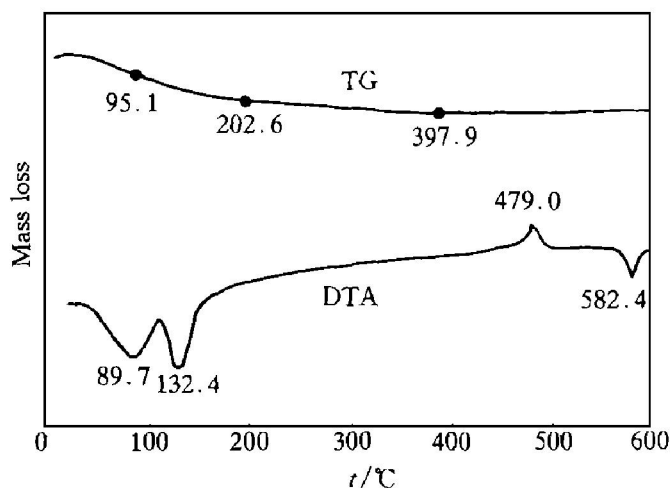
2.6 热重-差热分析

热稳定性是杂多酸型催化剂的重要表征。通常以热分析曲线中DTA曲线上的放热峰作为杂多配合物热稳定性的判据^[6]。

$H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$ 的TG曲线(图2)表明分3步失重, 95.1°C 以前失去的是结晶水,相应DTA曲线上 89.5°C 出现一吸热峰。在 $95.1^\circ\text{C} \sim 202.6^\circ\text{C}$ 之间失去的是质子化水,相应DTA曲线上于 132.4°C 出现一吸热峰。在 $202.6 \sim 397.9^\circ\text{C}$ 之间失去的是结构水,在对应的DTA曲线上无变化。DTA曲线上于 479.0°C 处有一明显放热峰,表明在该温度下,杂多酸丧失结构水的同时,已发生了不可逆分解。DTA曲线上 582.4°C 处的吸热峰是由分解产物熔融产生的^[7]。

2.7 催化性能

我们以11-钨锌合铝杂多酸为催化剂,对

图2 $H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$ 的热分析谱图Fig. 2 Thermogram of $H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$

己二酸与2-乙基己醇的酯化反应进行了研究,在1.3所述反应条件下,己二酸二(2-乙基己)酯的选择性为99.9%。产率为93.9%。

己二酸二(2-乙基己)酯(DOA)的检测结果为:色泽(铂-钴)20号,酸值 0.04 mg KOH/g ,酯含量99.32%,其质量达到食品包装级。

REFERENCES

- 1 Pope M T and Müller A. Angew Chem Int Ed Engl, 1991, 30(1): 34.
- 2 Zonnevillle F, Tourne C M and Tourne G F. Inorg Chem, 1982, 21(7): 2742.
- 3 Tourne C M, Tourne G F, Malik S A and Weakley T T R. J Inorg Nucl Chem, 1970, 32: 3875.
- 4 Wang Shukun(王淑坤), Wu Qingyin(吴庆银), Song Yulin(宋玉林) and Hua La(花拉). Zhongguo Xitu Xuebao(中国稀土学报), 1993, 11(1): 13.
- 5 Wang Enbo, Wu Qingyin, Zhang Baojian and Huang Rudan. Transition Met Chem, 1991, 16(5): 478.
- 6 Wu Qingyin(吴庆银), Wang Enbo(王恩波), Liu Jingfu(刘景福). Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 1992, 8(1): 96.
- 7 Wu Qingyin, Xu Shengxian, Song Yulin and Wang Shukun. Rare Metals, 1994, 13(1): 58.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PERFORMANCE OF UNDECATUNGSTOZINCOALUMINIC HETEROPOLY ACID

Wu Qingyin^{1, 2} and Zhai Yuchun²

1 *Institute of Chemical Science and Engineering,
Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China*

2 *School of Materials and Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China*

ABSTRACT The undecatungstozincoaluminic heteropoly acid $H_7[Al(H_2O)ZnW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$ has been prepared by the ion exchanging-cooling method. The optimal proportion of the materials and the pH of the synthesis reaction were given. The product was characterized by elemental analysis, potentiometric titration, IR, UV, X-ray powder diffraction and thermal analysis. The potentiometric titration showed that seven protons are dissociated two-step. Four characteristic absorption peaks in IR spectrum and two intense charge-transfer bands in UV spectrum were given. According to X-ray powder diffraction determination, it was confirmed that undecatungstozincoaluminic heteropoly acid possess the Keggin structure. The catalytic performance of the heteropoly acid for etherification of 2-ethylhexyl alcohol with adipic acid was investigated. The selectivity and yield were 99.9% and 93.9%, respectively.

Key words undecatungstozincoaluminic acid heteropoly acid catalyst

(编辑 吴家泉)