

水合磷酸铁铵的低热固相合成及其对乙酸丁酯的催化作用*

Synthesis of Ammonium Ferric Phosphate Hydrate by Solid State Reaction and Its Catalysis Effect to Butyl Acetate

田晓珍, 廖森, 吴昆, 陈智鹏

TIAN Xiao-zhen, LIAO Sen, WU Kun, CHEN Zhi-peng

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为原料, PEG-400 为表面活性剂, 经低热固相反应合成得到水合磷酸铁铵, 经 XRD 分析表征确定其分子式为 $\text{Fe}_3(\text{NH}_4)(\text{PO}_3(\text{OH})_{0.666}\text{O}_{0.333})_3(\text{PO}_2(\text{OH})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Fe}_3\text{H}_{23.998}\text{NO}_{29.997}\text{P}_6$ 后, 用其作为催化剂进行乙酸丁酯的合成试验。试验应用均匀设计试验法及数据挖掘技术, 在数据挖掘成果的指导下考察反应时间、醇酸物质的量比及催化剂用量等因素对收率的影响。获得催化反应的最佳工艺条件是反应时间 6h, 醇酸物质的量比 1.56:1, 催化剂用量 1.73g。在这个最优的工艺条件下, 水合磷酸铁铵催化合成乙酸丁酯的收率可达到 98.6%。水合磷酸氢铁铵不仅合成工艺简单, 可行, 而且作为乙酸丁酯的催化剂时, 具有良好的催化活性, 工业应用潜质大。

关键词: 水合磷酸铁铵 乙酸丁酯 固相反应 数据挖掘技术

中图分类号: TQ126.35 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)02-0166-04

Abstract Ammonium ferric phosphate hydrate was prepared with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ as raw materials via solid state reaction at room temperature and PEG-400 as surfactant. The characteristics results of XRD indicated that the molecular formula of the product was $\text{Fe}_3(\text{NH}_4)(\text{PO}_3(\text{OH})_{0.666}\text{O}_{0.333})_3(\text{PO}_2(\text{OH})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Fe}_3\text{H}_{23.998}\text{NO}_{29.997}\text{P}_6$. Synthesis experiments of butyl acetate were done used ammonium ferric phosphate hydrate as catalyzer, and application of uniform experimental design as well as data mining technology were applied in the experiments to study effect of the test factors to yield and to obtain the optimal technical conditions of the experiments, which the test factors were reaction time, molar ratio of alcohol to acid and amount of catalyzer. The results of catalysis tests showed that ammonium ferric phosphate hydrate had good catalysis activity, the optimal technical conditions were reaction time 6h, molar ratio of alcohol to acid 1.56:1, amount of catalyzer 1.73g, and the reaction yield was 98.6% at the optimal technical conditions. The work of this paper showed that ammonium ferric phosphate hydrate had potential for industry application because it was not only feasible and simple in synthesis technics, but also had good catalysis activity for synthesis of butyl acetate.

Key words ammonium ferric phosphate hydrate, butyl acetate, solid-state reaction, data mining technology

收稿日期: 2007-11-30

修回日期: 2008-01-17

作者简介: 田晓珍 (1984-), 女, 硕士研究生, 主要从事有机合成研究工作。

* 教育部科研重点项目 (205120), 广西科学基金项目 (桂科基 0575006), 广西测试基金项目 (2006年) 资助。

乙酸丁酯是重要的有机化工原料, 广泛用于涂料、制革、香料、制药等工业, 是良好的有机溶剂和色谱分析溶剂。乙酸丁酯是由正丁醇与乙酸在硫酸催化下酯化后蒸馏而得^[1]。由于硫酸催化酯化法合成乙酸丁酯存在设备腐蚀严重、副反应多、后处理工艺复杂

废液排放量大等缺点,所以近年来开发环境友好的酯化催化剂成为该领域的研究热点。目前已经报道有 SiO_2 负载回收全氟磷酸树脂^[2]、固载杂多酸盐^[3]、微波辐射杂多酸^[4]、固体超强酸^[5]、活性炭负载钨^[6]、硫酸钛^[7]和维生素 C^[8]等均可以催化乙酸丁酯的酯化反应。更令人感兴趣的是, Bazi^[9]及其合作者报道,天然磷酸盐负载氯化锌等过渡金属盐后也具有良好的酯化催化作用。受此启发,我们把低热固相反应合成法^[10-12]移植过来,用人工合成得到的水合磷酸铁铵作为催化剂催化合成乙酸丁酯。

1 实验部分

1.1 主要药品及仪器

$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{N}_4\text{H}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇, 冰乙酸, 正丁醇(以上试剂均为分析纯), 聚乙二醇-400(PEG-400, C. P.), NaOH标准溶液, 酚酞(1%乙醇溶液)。

Rigaku(日本理学公司出品) D/Max-2500V型 X射线衍射仪(Cu-K α 靶, 带石墨单色器, 测试条件: 扫描 10.00/70.00/0.02/0.12s, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 40 kV/200 mA)。

1.2 水合磷酸铁铵的合成

用电子天平按物质的量比为 1:2, 称取 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 59.98 \text{ g}$ (0.15 mol), $\text{N}_4\text{H}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 34.51 \text{ g}$ (0.30 mol), 分别置于 2 个研钵中。在 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 中加入 10 滴 PEG-400, 分别研磨约 10 min, 至成细粉末状后将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 分 3 次加入到 $\text{N}_4\text{H}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中, 边混合边研磨。加入 1.5 ml 去离子水, 充分研磨 30 min 用保鲜膜袋封好, 于室温下放置 5 h 再置于 75°C 烘箱中保温 12 h 取出转入大烧杯中, 用去离子水洗涤 5 次。最后减压过滤, 用 3 ml 无水乙醇洗涤, 120°C 干燥 2 h, 得到土黄色固体。取部分产物用 XRD 进行测试, 将产物的 XRD 图(图 1)与 XRD 衍射仪上的随机软件中的标准谱图(PDF# 83-1496)进行比较, 特征峰值和强度完全与 $\text{Fe}_3(\text{NH}_4)(\text{PO}_3(\text{OH})_{0.666}\text{O}_{0.333})_3(\text{PO}_2(\text{OH})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Fe}_3\text{H}_{23.998}\text{NO}_{29.997}$ 物合, 从而确定所得产物就是水合磷酸铁铵。

1.3 水合磷酸铁铵催化乙酸丁酯试验设计

把反应物中丁醇的用量固定为 0.10 mol, 并以此为基准, 选择反应时间为(A)、酸醇比例(B, 物质的量比)、催化剂用量(C) 3 个因素, 以反应的酯化率(Y)作为试验的指标, 进行均匀设计试验, 用法均匀设计试验^[13]和数据挖掘技术^[14, 15]确定合成最佳工艺条件。各因素水平和均匀设计方案见表 1 和表 2。

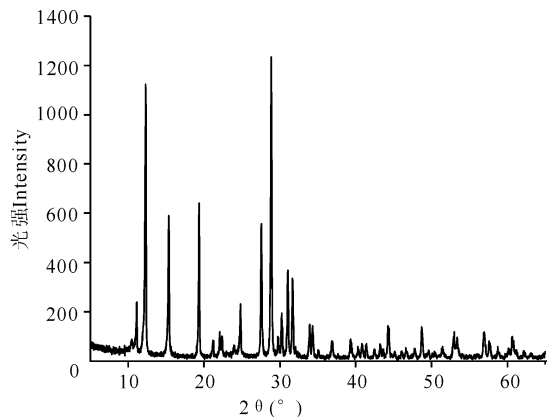


图 1 产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the product

表 1 因素水平

Table 1 Factors and levels

No.	A(h)	B	C(g)
1	1	1.8	0.2
2	2	1.5	0.4
3	3	1.3	0.6
4	3.5	1.2	0.8
5	4	1.0	1.0
6	4.5	0.83	1.2
7	5	0.77	1.4
8	5.5	0.67	1.6
9	6	0.56	2.0

表 2 均匀设计实验方案及结果

Table 2 The experimental program of uniform design and results

No.	A(h)	B	C(g)	Y(%)
1	3	0.77	2.0	91.60
2	4.5	1.2	1.6	87.02
3	6	1.8	1.4	97.34
4	2	0.67	1.2	78.53
5	4	1	1.0	87.51
6	5.5	1.5	0.8	90.45
7	1.0	0.56	0.6	57.06
8	3.5	0.83	0.4	73.85
9	5	1.3	0.2	58.37

1.4 催化试验步骤

按照表 2 实验方案, 依次展开实验。在圆底烧瓶中加入 0.10 mol 的正丁醇, 按 B 的规定加入定量的冰乙酸和 C 量的催化剂, 油浴控制温度 140°C, 磁力搅拌下加热回流到 A 规定的时间, 回流装置接有分水器的, 以除去生成的水, 促进反应正向进行。每组实验重复 3 次, 取平均结果。反应完成后, 用标准氢氧化钠溶液滴定剩余的乙酸, 以反应物中量少的物质为基准计算转化率(见表 2)。

滴定后的溶液依次用饱和 CaCl_2 溶液洗涤 2 次, 饱和食盐水洗涤 2 次, 分液, 最后有机相用无水 MgSO_4 干燥、过滤、蒸馏, 收集 124~126°C 的馏分, 所

得产品为无色透明液体,折射率 $n_D^{20} = 1.3935$,与文献 [1] 的值 (1.393~ 1.396) 相符。图 2 为酯化产物的红外光谱图,该谱图与文献 [1] 相符,可以确认其为乙酸丁酯。

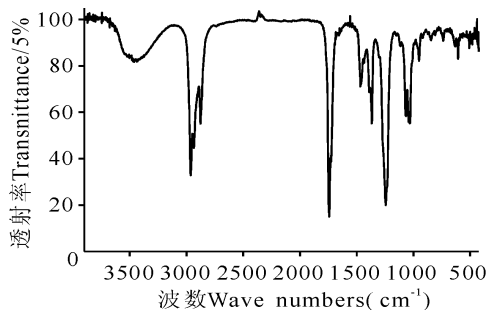


图 2 酯化产物的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of estenify product

2 结果与分析

2.1 回归分析建模

将表 2 的数据用计算机进行逐步回归分析处理 [14,16], 所得到的方程为:

$$Y = 86.9024 - 19.9710 \times (C - 1.0222)^2 + 1.1050 \times (A - 3.8333)^3 + 27.8745 \times (C - 1.0222)^3 + 5.1531 \times (B - 1.070) \times (C - 1.0222), \quad (1)$$

相应的参数 $B_0 = 86.9024$ (方程的常数项), $F = 607.30$ (F 统计量), $R = 0.9992$ (相关系数), $S = 0.8319$ (标准偏差), $F_0 = 2.0$ (F 临界值) 方程变量的 F 统计量为: $F_1 = 312.8, F_2 = 1145, F_3 = 1206, F_4 = 7.243$ 经过 F 检验可知, 方程含变量前 3 项及总方程均通过 $T = 0.01$ 的 F 显著性检验, 方程的第 4 项通过 $T = 0.03$ 的 F 显著性检验, 故方程高度显著。

2.2 静态数据挖掘

用网格法 [14] 对回归方程进行最优化计算所得的最优化工艺参数为 $A = 6.0, B = 1.56, C = 1.73, Y = 99.81$

2.3 动态数据挖掘

为了直观起见, 以静态数据挖掘得到的最优值为基准, 方程 (1) 可以变换得到如下反映各因素对指标单独影响的方程:

$$Y = 88.5686 + 1.1050 \times (A - 3.8333)^3, \quad (2)$$

$$Y = 98.0212 + 3.6474 \times (B - 1.070), \quad (3)$$

$$Y = 98.1422 + 2.5250 \times (C - 1.0222) - 19.9710 \times (C - 1.0222)^2 + 27.8745 \times (C - 1.0222)^3. \quad (4)$$

按文献 [15] 的方法, 用方程 (2)、方程 (3)、(4) 作

图和方程 (1) 中交叉项的交互作用得图 3~6 由图 3 可见, 反应时间对酯化率的影响为一条酯化率值随反应时间增大而增大的三次曲线, 为了获得较大的酯化率, 反应时间应尽量取试验范围的最大值 由图 4 可见, 酸醇物质的量比对酯化率的影响为正相关, 为了获得较大的酯化率, 酸醇物质的量比在成本允许的情况下取试验范围的上限。图 5 中催化剂用量对酯化率的影响是一条酯化率随催化剂用增大而增大的三次曲线, 为了获得最大的酯化率, 催化剂用量也应取最大值。

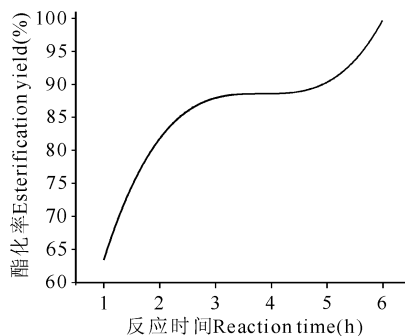


图 3 反应时间对酯化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time to esterification yield

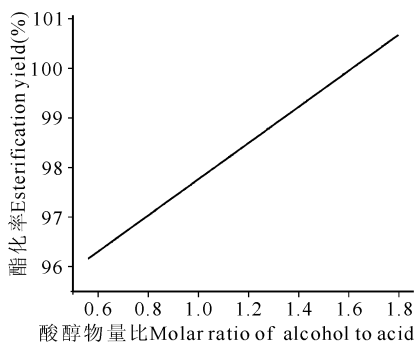


图 4 酸醇物质的量比对酯化率的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of alcohol to acid to esterification yield

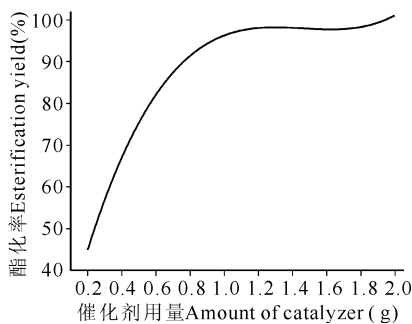


图 5 催化剂用量对酯化率的影响

Fig. 5 Effect of amount of catalyst to esterification yield

图 6 反映的是酸醇物质的量比、催化剂用量两因

素间交互作用对酯化率的影响。由图 6 可见, a 线到 c 线有着很宽阔的区间, 说明优化区域比较的宽广。

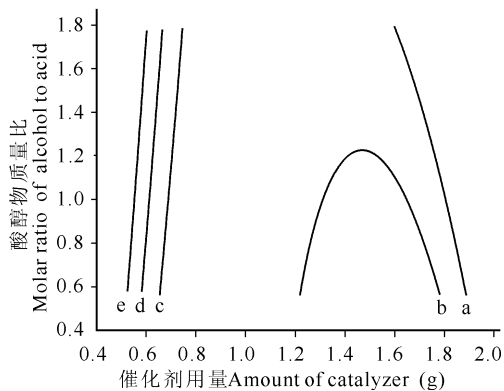


图 6 醇物质的量比和催化剂交互作用的等高线

Fig. 6 Contour map of esterification yield formed from molar ratio of alcohol to acid and amount of catalyzer interaction
a= 99% , b= 97% , c= 95% , d= 93% , e= 91% .

2.4 验证试验

用网格法^[15]对方程寻优得到的最佳参数: A= 6.0, B= 1.56, C= 1.73, 进行验证试验。3次平行试验的酯化率分别为: 98.67%, 97.86%, 99.26%, 平均值是 98.60%。当置信度为 99% 时, 验证试验指标值 (Y) 与最优化计算得到的最佳指标值 (\hat{Y}^*) 的关系为: $Y = \hat{Y}^* \pm 2.58 \times S = 100 \pm 2.58 \times 0.8319 = 97.66 \sim 101.96$, 所以验证试验值落于 99% 的置信区间内。

3 结论

本文采用低热固相反应方法合成水合磷酸铁铵, 通过 XRD 粉末衍射确定其化学式为 $\text{Fe}_3(\text{NH}_4)(\text{PO}_3(\text{OH})_{0.666}\text{O}_{0.333})_3(\text{PO}_2(\text{OH})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Fe}_3\text{H}_{23.998}\text{NO}_{29.997}\text{P}_6$ 。采用数据挖掘技术研究该磷酸盐对乙酸丁酯合成反应的催化作用, 获悉其对酯化反应有较高的催化活性, 在最佳的合成条件 (反应时间 6h, 醇酸物质质量比 1.56: 1, 催化剂用量 1.73g) 下酯化率可达 98.6%。

综上所述, 水合磷酸铁铵不仅合成工艺简单, 可行, 而且作为乙酸丁酯的催化剂时, 具有良好的催化活性。水合磷酸铁铵是一种颇有工业应用前景的, 绿

色环保酯化催化剂, 值得进一步研究与开发。

参考文献:

- [1] 凌关庭, 唐述潮, 陶民强. 食品添加剂手册 [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1997: 323-324.
- [2] 罗士平, 郭登峰, 裘兆蓉, 等. SO_2 载负回收全氟磺酸树脂催化乙酸丁酯合成 [J]. 应用化学, 2004, 21(10): 1072.
- [3] 张新友, 王庆勇. 固载杂多酸盐催化合成乙酸丁酯的研究 [J]. 吉林师范大学学报: 自然科学版, 2003(4): 39.
- [4] 胡玉才, 林洁, 李敏. 微波辐射杂多酸催化合成乙酸丁酯的研究 [J]. 化学工程师, 2004(10): 1.
- [5] 崔秀兰, 林明丽, 郭海福, 等. 含锆固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ 催化合成乙酸丁酯的研究 [J]. 稀土, 2002, 23(3): 8-10.
- [6] 陈淑芬, 甘黎明. 活性炭负载钨催化合成乙酸丁酯的研究 [J]. 化学工程师, 2004(8): 1.
- [7] 贾树勇, 任玉荣. 硫酸钛催化合成乙酸丁酯的研究 [J]. 应用化工, 2003, 32(6): 29-30.
- [8] 陈洪, 谢建英, 许亚平, 等. 维生素 C 催化合成乙酸丁酯 [J]. 香料香精化妆品, 2003(1): 8-9, 15.
- [9] Bazif, Badaouihe, Tamani S, et al. Catalysis by phosphates: A simple and efficient procedure for transesterification reaction [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2006, 256: 43-47.
- [10] 谭国进, 廖森, 罗芳, 等. 碱式碳酸锌前驱体合成纳米氧化锌 [J]. 无机盐工业, 2005, 37(8): 29-30.
- [11] 姜求宇, 吴文伟, 廖森, 等. 室温固相合成球形氧化锆纳米晶体 [J]. 无机盐工业, 2005, 37(11): 20-22.
- [12] 孙雅博, 吴文伟, 吴昆, 等. 固相反应合成多元微肥缓溶磷酸锌铵及其表征 [J]. 无机盐工业, 2005, 37(12): 12-14.
- [13] 方开泰, 马长兴. 正交与均匀试验设计 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [14] 廖森, 陈超球, 李毅, 等. 均匀设计及最优化技术在应化试验研究中的应用 [J]. 广西化工, 1994, 23(2): 41-45.
- [15] 廖森, 宋宝玲, 吴文伟, 等. 数据挖掘技术在磷酸锌钠纳米晶合成中的应用 [J]. 有色金属, 2005, 57(1): 50-55.
- [16] 周纪芾. 实用回归分析方法 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.

(责任编辑: 邓大玉)