

文章编号:1009-3087(2013)02-0136-06

## 改性 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化合成乙酰水杨酸

张存<sup>1</sup>, 吴过<sup>1</sup>, 潘小玉<sup>1</sup>, 郁美净<sup>1</sup>, 金亮<sup>1</sup>, 刘晓勤<sup>2</sup>

(1. 扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002; 2. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**采用共沉淀法制备  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  及 Ce、Mn 改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸, 通过 XRD、Raman 等方法对改性前后催化剂进行表征, 并将其分别用于乙酰水杨酸合成反应考察催化性能, 结果表明 Ce 改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸催化效果最好。以 Ce 改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸作为催化剂对乙酰水杨酸合成工艺进行优化, 考察反应时间、反应温度、反应物配比及催化剂用量对酰化反应的影响。最佳反应条件下乙酰水杨酸收率达 94.69%, 且催化剂回收容易, 重复使用多次仍具有较高活性。

**关键词:** 改性固体超强酸;  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂; 乙酰水杨酸; 乙酰化反应

中图分类号: TE 626.25

文献标志码: A

### Synthesis of Acetyl Salicylic Acid over Modified Solid Superacid $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ Catalyst

ZHANG Cun<sup>1</sup>, WU Guo<sup>1</sup>, PAN Xiao-yu<sup>1</sup>, YU Mei-jing<sup>1</sup>, JIN Liang<sup>1</sup>, LIU Xiao-qin<sup>2</sup>

(1. College of Chem. and Chemical Eng., Yangzhou Univ., Yangzhou 225002, China;

2. College of Chem. and Chemical Eng., Nanjing Univ. of Technol., Nanjing 210009, China)

**Abstract:**  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  and Ce, Mn-modified  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  solid superacids were respectively prepared by co-precipitation method. The as-prepared catalysts were characterized by means of XRD and Raman. The catalytic performance of the catalysts for synthesizing acetyl salicylic acid was investigated. Ce-modified catalyst showed the highest catalytic activity. Thus Ce-modified solid superacid was used as the catalyst to optimize the synthesizing technology of acetyl salicylic acid. The effects of reaction time, reaction temperature, molar ratio of reactants, as well as dosage of catalyst on synthesis of acetyl salicylic acid were investigated. The yield of acetylsalicylic acid of 94.69% was obtained under optimum reaction conditions. The catalyst is easily recovered and reused with a consistent high activity.

**Key words:** modified solid superacid;  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst; acetyl salicylic acid; acetylation

乙酰水杨酸又称阿司匹林, 是一种常用的非甾体解热镇痛和抗风湿类药。同时, 阿司匹林在体内还具有抗血栓的作用, 能够有效抑制血小板的凝聚, 现已用于预防和治疗心脑血管疾病。目前, 阿司匹林是世界上用途最广泛的药物之一, 而且其应用范围还在不断拓展, 并已开发出数目众多的乙酰水杨酸衍生药物。工业上乙酰水杨酸是采用水杨酸和乙酸酐在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  催化下经酰化反应制得。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  催化法虽然工艺成熟, 但产品收率不高, 一般在 65% ~ 67%, 且副反应多, 产品质量差, 设备腐蚀严重, 并产生大量废酸污染环境, 因

此, 寻求一种高催化活性和环保型催化剂成为研究的热点。

近年来, 使用不同催化剂催化合成乙酰水杨酸的研究国内外已有一些报道, 如采用氨基磺酸作催化剂合成乙酰水杨酸, 反应温度 81 ~ 85 °C, 产率可达 93.4%<sup>[1]</sup>。然而尽管氨基磺酸催化活性较高, 污染较少, 但氨基磺酸易溶于水, 不易回收重复使用, 因而其工业应用受到限制。采用  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型固体超强酸催化合成乙酰水杨酸, 同样表现出较高的催化活性。以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸作为催化剂, 在最佳反应条件下乙酰水杨酸收率可达 95.0%<sup>[2]</sup>。并且  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型固体超强酸克服了液体强酸的缺点, 催化剂易与液相反应体系分离, 可回收重复使用。但是  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型催化剂在多相反应体系中, 其表面的硫酸根会缓慢溶出, 使酸强度明显降低, 失活速度太快, 且热稳定性不好<sup>[3]</sup>。与  $\text{SO}_4^{2-}/$

收稿日期: 2012-10-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21106125)

作者简介: 张存(1956—), 男, 副教授, 博士。研究方向: 绿色化学与工艺。E-mail: czhanghxhg@163.com

$\text{M}_x\text{O}_y$  型固体超强酸相比,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂虽然酸强度略低,但在多相催化反应中,其热稳定性明显优于  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型催化剂,在  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  和水蒸气氛围下活性组分均不易流失<sup>[4]</sup>,是一类新型绿色环保型催化剂。人们对  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂制备和催化性能等方面的研究工作表明它对许多酸催化反应都具有很高的催化活性和选择性<sup>[5-6]</sup>。将  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸用于催化合成乙酰水杨酸,在适宜反应条件下乙酰水杨酸收率达 91.0%<sup>[7]</sup>。

随着对  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸研究的不断深入,为进一步提高其催化活性和稳定性,人们对该类固体超强酸又开展了许多改性研究,其中金属离子掺杂是改善固体超强酸催化性能的有效途径之一。通过添加过渡金属 Pt、Pd 或 Mn 可以调节催化剂表面酸中心和密度,从而达到改善  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化性能的目的<sup>[8-9]</sup>。此外,还有学者将稀土元素 Ce 引入以  $\text{ZrO}_2$  为基体的固体超强酸中,Ce 与氧化锆可形成固溶体以提高催化剂的热稳定性和催化活性<sup>[10]</sup>。作者采用共沉淀法分别制备  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  和 Ce、Mn 掺杂改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂,通过乙酰水杨酸合成反应考察 Ce、Mn 掺杂对  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸的促进作用,以催化效果最好的改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂对乙酰水杨酸合成工艺进行优化,确定最佳工艺条件并考察催化剂重复使用性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、氨水、偏钨酸铵、乙酸酐、水杨酸、三氯化铁、乙醇等试剂均为分析纯。

X-4 型显微熔点测定仪,河南豫华仪器有限公司; TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司; UV2550 型紫外可见吸收光谱仪,日本 Shimadzu 公司。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂制备

将一定量  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与一定比例偏钨酸铵水溶液混合,在搅拌条件下滴加氨水,调节 pH 至 8~9,陈化 24 h,过滤并洗涤至检测不到  $\text{Cl}^-$  离子。在 110 °C 干燥后经 700 °C 高温焙烧制得  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂,其中  $\text{WO}_3$  含量为 20%。文献<sup>[7]</sup>报道,  $\text{WO}_3$  含量为 20% 时用于催化合成乙酰水杨酸活性较高。

#### 1.2.2 $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$ 催化剂制备

将一定量  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与一定比例 Ce ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶于水中,再与计量偏钨酸铵水溶液混合,以下步骤同 1.2.1 节,即制得  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  载体掺杂改性催化剂,标记为  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2(1:n)$ , 1:n 表示 Ce:Zr 摩尔比。

#### 1.2.3 Mn- $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂制备

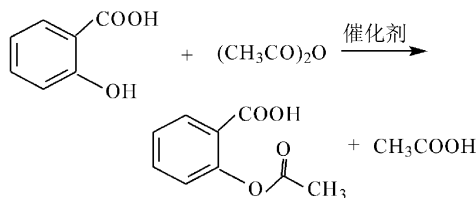
将一定量  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与一定比例偏钨酸铵和  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液混合,以下步骤同 1.2.1 节,即制得 Mn- $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  活性组分掺杂改性催化剂,标记为 Mn- $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(m\%)$ ,  $m\%$  表示 Mn/ $\text{ZrO}_2$  质量比。

### 1.3 催化剂表征

催化剂样品晶相结构测定(XRD)在德国 Bruker 公司产的 D8 - Super Speed 型 X 射线衍射仪上进行,  $\text{CuK}_\alpha$  射线, 40 kV × 30 mA, 扫描速率 2.4°/min, 扫描范围 10°~70°; 催化剂样品表面性质分析在英国 Renishaw 公司产的 In Via 型拉曼光谱仪上室温下进行,激发波长为 514 nm,功率为 17 mW。光谱在静态扫描模式下记录,波长范围为 200 ~ 1 200  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率大于 4  $\text{cm}^{-1}$ ,每条光谱的扫描总时间为 50 s。

### 1.4 乙酰水杨酸合成及表征

乙酰水杨酸合成反应式:



在反应容器中加入一定配比水杨酸、乙酸酐和所制备催化剂,恒温水浴条件下加热回流一段时间后,趁热抽滤回收催化剂,并用热水洗涤,将滤液和洗水合并后加适量水以水解过量乙酸酐为乙酸,静置冷却,析出白色晶体,冰水浴中使其结晶完全,晶体经抽滤并用适量冰水洗涤后得到乙酰水杨酸粗产品,粗产品用乙醇-水溶液重结晶。水杨酸可与三氯化铁溶液发生反应生成蓝紫色配合物,用 1% (质量分数) 三氯化铁溶液检验重结晶产物,若无蓝紫色出现,则说明产物中无反应物水杨酸,纯度较高。

测定重结晶产物熔点,并用红外光谱及紫外吸收光谱确认。按重结晶后纯产品(岛津 LC-10A 型高效液相色谱仪测定纯度)计算产率:

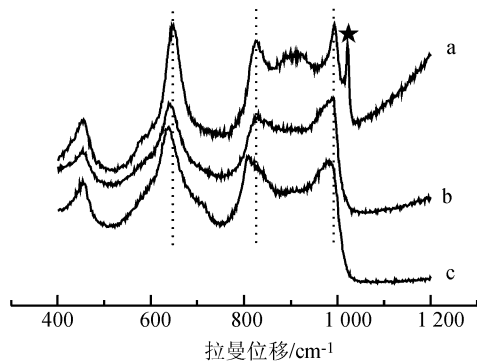
$$\text{产率} = \frac{\text{乙酰水杨酸的实际产量}}{\text{乙酰水杨酸的理论产量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂及产物表征

#### 2.1.1 催化剂拉曼分析

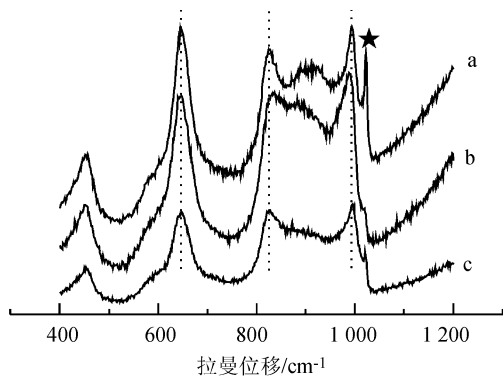
图1和2为改性前后  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂拉曼光谱图。



a.  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ; b.  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:20);  
c.  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:10)。

图1 不同 Ce 含量催化剂拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of catalysts with different amount of  $\text{CeO}_2$



a.  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ; b.  $\text{Mn-WO}_3/\text{ZrO}_2$  (0.1%);  
c.  $\text{Mn-WO}_3/\text{ZrO}_2$  (0.5%)。

图2 不同 Mn 含量催化剂拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of catalysts with different amount of Mn

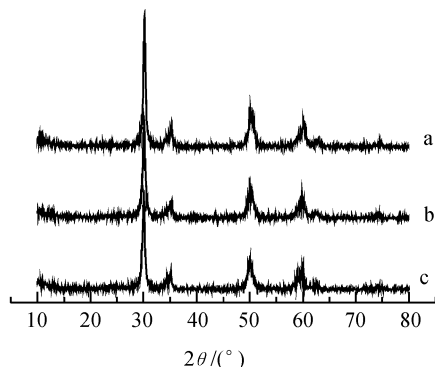
由图1可见,与改性前  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸拉曼光谱(a)相比,b、c谱图中未发现任何杂相峰,添加的 Ce 完全掺入到  $\text{ZrO}_2$  晶格中形成固溶体,增加其 Lewis 酸性,使得 Ce 改性催化剂相比于改性前  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  酸性更强<sup>[11-12]</sup>。

从图2可知,与未改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  拉曼光谱(a)相比,b、c谱图中  $\text{W-O-W}$  键和  $\text{W=O}$  键特征峰位置均无变化。Mn 含量为 0.1% 时,  $\text{W=O}$  键振动峰强度增大,说明 Mn 的添加使  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  表面

更容易形成酸中心<sup>[13]</sup>。但是当 Mn 含量增加到 0.5% 时,  $\text{W=O}$  键振动峰强度却减弱,表明 Mn 含量过高会覆盖部分酸中心。因此,添加适量 Mn 才能改变固体超强酸的酸量及其催化活性。

#### 2.1.2 催化剂 XRD 分析

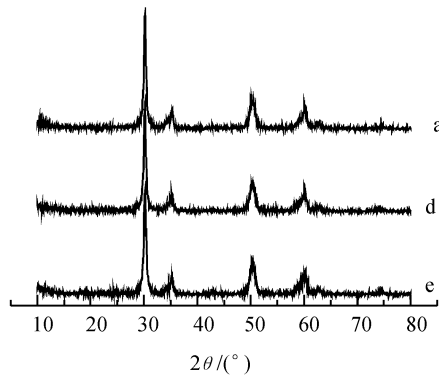
图3和4为改性前后  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂 XRD 谱图。



a.  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ; b.  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:20); c.  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:10)。

图3 Ce 改性催化剂 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ce modifying catalysts



a.  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ; d.  $\text{Mn-WO}_3/\text{ZrO}_2$  (0.1%); e.  $\text{Mn-WO}_3/\text{ZrO}_2$  (0.5%)。

图4 Mn 改性催化剂 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Mn modifying catalysts

四方晶相  $\text{ZrO}_2$  (t) 的存在是  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  具备超强酸性的必要条件之一,在单斜晶相  $\text{ZrO}_2$  (m) 上很难形成强酸位。由图3和4可知,Ce、Mn 改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸 XRD 谱图(b、c、d、e)与未改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  谱图(a)基本相同,均只出现四方晶相  $\text{ZrO}_2$  (t) 特征衍射峰,并未发现单斜晶相特征衍射峰; $\text{ZrO}_2$  四方晶相衍射角也未发生偏移,说明 Ce、Mn 掺杂没有引起  $\text{ZrO}_2$  晶相变化。所以 Ce、Mn 的添加均有利于四方晶相稳定,为制备出高活性固体超强酸提供了前提条件。

#### 2.1.3 乙酰水杨酸表征

利用显微熔点测定仪测得产物熔点为 134.5 ~

135 ℃(文献[14]值 135 ℃)。对产物进行红外光谱分析见图5:ν<sub>OH</sub>(-COOH)为3 491 cm<sup>-1</sup>,ν<sub>C=O</sub>(-COOCH<sub>3</sub>)为1 755 cm<sup>-1</sup>,ν<sub>C=O</sub>(-COOH)为1 690 cm<sup>-1</sup>,并与乙酰水杨酸标准谱图对照一致。

产物在乙醇溶液中的紫外可见吸收光谱见图6,在275 nm处有强吸收峰,与文献[14]报道的乙酰水杨酸紫外可见谱图一致。由以上分析可知,所得产物为乙酰水杨酸。

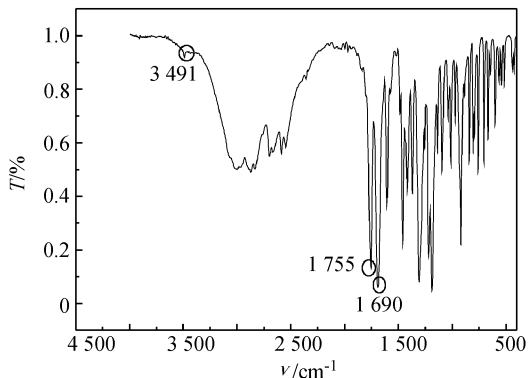


图5 产物的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of acetylsalicylic acid

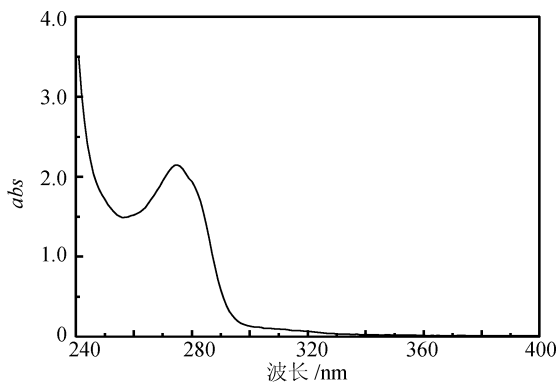


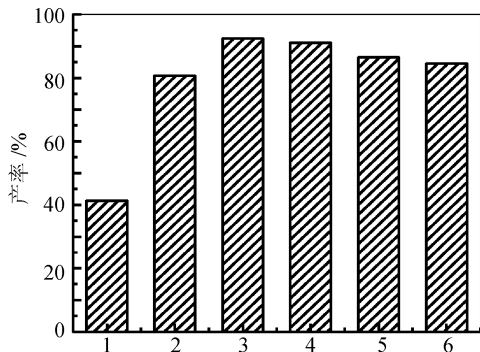
图6 产物的紫外可见光谱

Fig.6 UV-visible spectra of acetylsalicylic acid

## 2.2 乙酰水杨酸合成

### 2.2.1 不同催化剂对乙酰水杨酸产率的影响

将改性前后WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>固体超强酸在相同反应条件下用于催化合成乙酰水杨酸,结果如图7所示。



1. 无催化剂; 2. WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>; 3. WO<sub>3</sub>/Ce-ZrO<sub>2</sub> (1:10);
4. Mn-WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (0.1%);
5. WO<sub>3</sub>/Ce-ZrO<sub>2</sub> (1:20); 6. Mn-WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (0.5%)。

图7 不同催化剂对乙酰水杨酸产率的影响

Fig.7 Yield of acetylsalicylic acid on the modified catalysts

由图7可以看出,Ce、Mn改性催化剂乙酰水杨酸产率均高于未改性固体超强酸,充分说明Ce、Mn掺杂可提高WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>催化活性,其中以WO<sub>3</sub>/Ce-ZrO<sub>2</sub> (1:10)催化剂反应效果最佳。

WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>固体超强酸中引入稀土元素Ce,在增强催化剂Lewis酸性,即提高催化剂酸强度更有利于酰化反应发生的同时,保持催化剂表面Brönsted酸中心,因此Ce的引入不仅可以调节催化剂表面B/L酸比例,而且还能提高催化剂中Brönsted酸稳定性<sup>[10]</sup>,当固体超强酸中Brönsted酸和Lewis酸达到某一比例时,催化活性最强。

以WO<sub>3</sub>/Ce-ZrO<sub>2</sub> (1:10)为催化剂,乙酰水杨酸合成机理如图8所示,其中B酸有利于过渡态(CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>)离子的形成<sup>[15]</sup>。

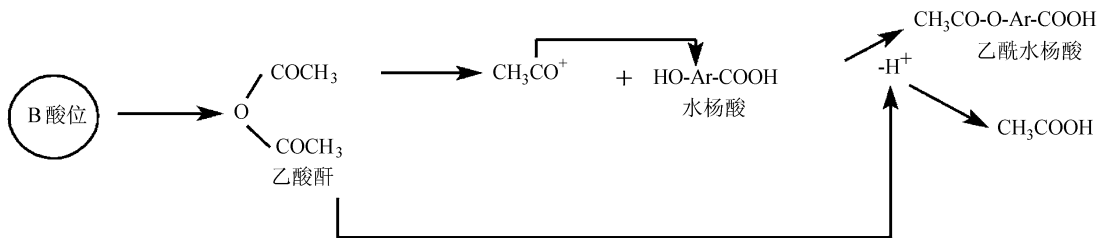


图8 合成机理

Fig.8 Synthesis mechanism

### 2.2.2 反应时间对乙酰水杨酸产率的影响

水杨酸 3.0 g, 乙酸酐 4.1 mL, 即反应物摩尔比为 1:2,  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:10) 催化剂 0.1 g, 反应温度 75 °C, 考察不同反应时间的乙酰水杨酸产率, 结果列于表 1。

表 1 反应时间对产率的影响

Tab.1 Effect of reaction time on yield of acetyl salicylic acid

反应时间/min	产率/%
15	78.85
30	87.29
45	94.69
60	87.80

如表 1 所示, 随着反应时间增加, 乙酰水杨酸产率逐渐增加, 在 45 min 时, 产率接近最大值。若继续增加反应时间, 酰化产率反而有下降趋势。由于该体系中不仅存在水杨酸酰化反应, 而且还存在着水杨酸分子间缩合等副反应, 因此反应时间过长, 生成副产物增多, 使产率有所下降, 故选择 45 min 为适宜反应时间。

### 2.2.3 反应温度对乙酰水杨酸产率的影响

反应时间 45 min, 其余条件同上, 乙酰水杨酸产率随反应温度的变化见表 2。

表 2 反应温度对产率的影响

Tab.2 Effect of reaction temperature on yield of acetyl salicylic acid

反应温度/°C	产率/%
65	83.21
75	94.69
85	92.40
95	86.02

从表 2 数据可以看出, 反应温度低于 75 °C 时, 酰化反应尚未完全, 随着温度升高, 反应速率加快, 产率明显增加; 而反应温度高于 75 °C 时, 产物收率则随着温度升高而减少。这是因为高温情况下, 分子间相对运动加快, 粒子发生有效碰撞的几率增加, 加剧水杨酸分子间, 水杨酸与乙酰水杨酸分子间缩合等副反应发生, 且温度过高还会使生成产物分解, 从而导致乙酰水杨酸产率下降。故适宜反应温度为 75 °C。

### 2.2.4 反应物摩尔比对乙酰水杨酸产率的影响

该反应体系未加溶剂, 用过量乙酸酐作反应溶剂, 有利于回流反应。因而乙酸酐在酰化过程中不仅是反应物, 还起到溶剂作用, 故其用量直接影响酰化反应产率。其它条件同上, 考察反应温度 75 °C 时

反应物摩尔比对乙酰水杨酸产率的影响, 结果见表 3。

表 3 反应物摩尔比对产率的影响

Tab.3 Effect of molar ratio of reactants on yield of acetyl salicylic acid

水杨酸: 乙酸酐 ( $n:n$ )	产率/%
1:1.5	74.25
1:2	94.69
1:3	89.08
1:4	87.55

当水杨酸与乙酸酐摩尔比为 1:1 时, 水杨酸尚未完全溶解, 反应难以正常进行, 分离较困难, 适当加入过量乙酸酐有利于乙酰水杨酸产率的提高。由表 3 可知, 当水杨酸与乙酸酐摩尔比为 1:2 时, 乙酸酐作为溶剂达到最佳效果, 此时水杨酸和催化剂均很好地分散在乙酸酐中, 使反应得以充分进行。但乙酸酐加入量过高时, 水解后会生成过多乙酸, 部分乙酰水杨酸产物在结晶时会溶于水和乙酸而使收率下降。因此, 适宜的反应物摩尔比为 1:2。

### 2.2.5 催化剂用量对乙酰水杨酸产率的影响

在其它条件同上, 反应物摩尔比为 1:2 的情况下, 改变水杨酸与  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:10) 质量比, 催化剂用量对乙酰水杨酸产率的影响如表 4 所示。

表 4 催化剂用量对产率的影响

Tab.4 Effect of catalyst amount on yield of acetyl salicylic acid

水杨酸: 催化剂 ( $m:m$ )	产率/%
60:1	93.41
30:1	94.69
20:1	92.14
15:1	74.53

由表 4 可知, 水杨酸与催化剂质量比为 60:1 时, 产物收率就达到 93.41%, 充分表明  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:10) 固体超强酸对乙酰水杨酸合成反应具有较高的催化活性。而且随着催化剂用量增加, 酸性中心数目增多, 水杨酸酰化反应趋于充分, 乙酰水杨酸产率在水杨酸与催化剂质量比为 30:1 时接近最高。当继续增加催化剂用量, 乙酰水杨酸收率却明显下降, 这可能是因为催化剂用量过大, 反应达到平衡时间缩短, 过量的催化剂反而促进副反应进行, 从而使乙酰水杨酸收率降低。因此, 选择水杨酸与催化剂质量比 30:1 作为适宜催化剂用量。

### 2.2.6 催化剂重复使用对乙酰水杨酸产率的影响

理想的催化剂不仅催化活性高, 选择性好, 还必

须性能稳定,不易失活,使用寿命长,可循环套用。将回收所得催化剂经乙醇洗涤,于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 3 h,在最佳工艺参数下重复用于水杨酸酰化反应,考察催化剂重复使用性能。结果见图 9。

由图 9 可以看出随着重复使用次数增加,乙酰水杨酸收率缓慢下降,但在重复使用 6 次后,其收率降低也不到 10%。将重复使用 6 次的催化剂洗涤干燥后,于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 3 h,经再生处理的催化剂用于相同条件下水杨酸酰化反应获得与新鲜催化剂几乎同样的产物收率,这充分说明催化剂失活的主要原因是有机物吸附于活性位上,高温焙烧除去吸附有机物,从而使催化剂活性恢复。

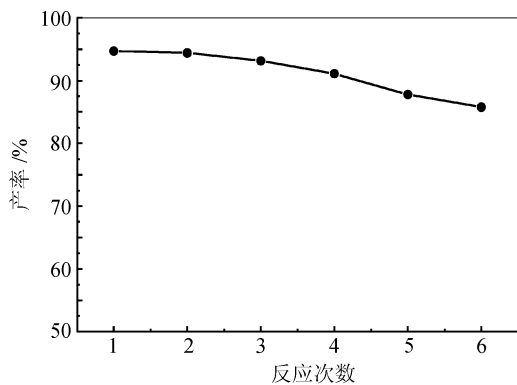


图 9 催化剂的重复使用对产率的影响

Fig.9 Effect of reused catalyst on yield of acetylsalicylic acid

### 3 结论

采用共沉淀法制备  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  及 Ce、Mn 改性  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  固体超强酸,改性前后  $\text{ZrO}_2$  几乎均为使  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  具备超强酸性的四方晶相;虽然 Ce、Mn 掺杂并未引起  $\text{ZrO}_2$  晶相变化,但却更容易形成酸中心,增强酸性,从而更有利于制得高活性固体超强酸。Ce、Mn 改性催化剂在水杨酸酰化反应中表现出比改性前更优异的催化性能,其中以  $\text{WO}_3/\text{Ce-ZrO}_2$  (1:10) 催化剂反应效果最佳,适宜反应条件下乙酰水杨酸收率达 94.69%。而且该催化剂制备过程简单,回收再生容易,可保持高活性重复使用,对环境友好。

#### 参考文献:

[1] Li Jizhong, Wang Junmei, Tian Man. Synthesis of acetyl salicylic acid over sulfamic acid supported on activated carbon [J]. *Industrial Catalysis*, 2008, 16(11): 61-63. [李继忠, 王俊梅, 田曼. 氨基磺酸催化合成乙酰水杨酸的研究 [J]. *工业催化*, 2008, 16(11): 61-63.]

[2] Tyagi B, Mishral M K, Jasra R V. Solvent free synthesis of acetyl salicylic acid over nano-crystalline sulfated zirconia solid acid catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 317(1/2): 41-45.

[3] Larsen G, Lotero E, Parra R D, et al. Characterization of palladium supported on sulfated zirconia catalysts by DRIFTS, XAS and n-butane isomerization reaction in the presence of hydrogen [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 130(2): 213-226.

[4] Parida K M, Pattanayak P K, Mohapatra P. Liquid phase mononitration of chlorobenzene over  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ : A study of catalyst and reaction parameters [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 260(1/2): 35-42.

[5] Bordoloi A, Mathew N T, Devassy B M, et al. Liquid-phase veratrole acylation and toluene alkylation over  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  solid acid catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 247(1/2): 58-64.

[6] López D E, Suwannakarn K, Bruce D A, et al. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature [J]. *Journal Catalysis*, 2007, 247(1): 43-50.

[7] Zhang C, Liu T, Wang H J, et al. Synthesis of acetyl salicylic acid over  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  solid superacid catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 236-241.

[8] Xu Ping, Xu Yunpeng, Teng Fei, et al. Preparation of Pd/ $\text{WO}_3$ - $\text{ZrO}_2$  solid superacid catalyst and its catalytic performance for n-heptane hydroisomerization [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(9): 750-754. [徐平, 徐云鹏, 滕飞, 等. 固体超强酸催化剂 Pd/ $\text{WO}_3$ - $\text{ZrO}_2$  的制备及其对正庚烷异构化反应的催化性能 [J]. *催化学报*, 2005, 26(9): 750-754.]

[9] Hernández M L, Montoya J A, Hernández I, et al. Effect of the surfactant on the nanostructure of mesoporous Pt/Mn/ $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  catalysts and their catalytic activity in the hydroisomerization of n-hexane [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 89(1/2/3): 186-195.

[10] Jong R, Sohnsi H, Lee J S L. New solid superacid catalyst prepared by doping  $\text{ZrO}_2$  with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(2): 143-150.

[11] Martínez A, Prieto G, Arribas M A, et al. Influence of the preparative route on the properties of  $\text{WO}_x$ - $\text{ZrO}_2$  catalysts: A detailed structural, spectroscopic, and catalytic study [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248(2): 288-302.

[12] Lebarbier V, Clet G, Houalla M. A comparative study of the surface structure, acidity, and catalytic performance of tungstated zirconia prepared from crystalline zirconia or amorphous zirconium oxyhydroxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(28): 13905-13911.

[13] Hernández P M L, Montoya J A, Angel P D, et al. A comparative study of the  $\text{WO}_x$  dispersion on Mn-promoted tungstated zirconia catalysts prepared by conventional and high-throughput experimentation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 345(2): 233-240.

[14] 章思规. 精细有机化学品技术手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1991: 35.

[15] Chitralakha Khatri, Ashu Rani. Synthesis of a nano-crystalline solid acid catalyst from fly ash and its catalytic performance [J]. *Fuel*, 2008, 87(13/14): 2886-2892.