DOI:10.26974/j.cnki.XBGC.2026.03.012

分子筛催化剂催化酯化反应研究进展

李尧莹, 陈 万, 孙功成, 范素兵*, 吕俊敏, 赵天生
(宁夏大学 化学化工学院,省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室,宁夏 银川 750021)

摘 要:综述了近几年国内外改性分子筛催化剂应用于酯化反应的研究进展,主要介绍了金属改性、金属氧化物改性及金属含氧酸盐改性分子筛对催化酯化反应的影响,探讨了催化剂的合成方法、催化剂表面性质(酸性位数量、强度、位置和组成)和结构等与催化性能(反应物转化率、产物选择性和目标产物收率)之间的关系;分子筛催化剂同时具有适当的酸中心和可调的孔结构,在不同尺寸底物的酯化反应中均表现出优异的催化性能。未来可在进一步提高催化剂稳定性、酯化效率以及酯化反应耦合等方面开展深入研究。

关键词:分子筛催化剂;酯化反应;金属改性;金属氧化物改性;金属含氧酸盐改性
中图分类号:TQ426 **文献标志码:**A

酯类化合物是一类重要的化学品,在许多领域都有应用。大分子酯类有机化合物常常作为各类机械润滑油广泛应用于工业生产中,例如喷气发动机润滑油、车用发动机油等;小分子酯类化合物常用于香水、香料、制药、增塑剂、溶剂和中间体等。随着科学研究的发展,酯类润滑油的工业化生产将备受瞩目。合成酯类化合物的催化剂一般为液体酸,如H_2SO_4、H_3PO_4等无机酸,尽管液体酸催化剂非常有效,但是无机酸会腐蚀设备、污染环境且造成产物后续分离过程复杂。鉴于此,多相催化剂的开发和应用具有广阔的研究前景。分子筛作为工业上常用的多相催化剂,其孔结构具有较高的表面积和良好的形状选择性,有效提高了化学反应速率;孔结构和孔径可调的优点使其具有高催化活性和高选择性,且催化剂本身不会因为反应而发生改变,可以回收重复利用。目前,分子筛催化剂已广泛应用于脱水、酯化、聚合、异构化和酰基化等多种有机反应[1]。

1 酯化反应类型及其分子筛催化剂特点

酯化反应主要是指醇与羧酸或无机含氧酸生成酯和水的反应,其反应产物可分为三大类,分别是链状酯、环状酯和聚酯。多元羧酸与多元醇反应,无机含氧酸与醇反应,以及羟基酸分子间反应形成链状酯;多元醇与多元羧酸进行分子间脱水,羟基酸分子间脱水,以及羟基酸分子内脱水形成环酯;多元羧酸和多元醇酯化,有机物分子内同时含有醇羟基和羧基,可以发生单体聚合反应生成聚酯。在酯化反应中,分子筛催化剂的酸度和孔结构性质对反应转化率起决定性作用,酯化主要由弱酸性和中等强度酸性位点催化,提高催化剂的表面积和大孔体积有利于提高催化性能[2]。

2 金属负载分子筛催化剂

将分子筛应用于化学反应的过程中,需要负载金属离子作为催化剂的活性组分,利用该金属的加氢、脱氢功能,或者利用该金属与沸石酸性中心的协同作用来达到特定反应所要求的特殊目的,分子筛中的金属可以通过浸渍或离子交换等方法引入[3]。

MCM-41分子筛具有孔道结构可调的特点,因而形成了特殊的形状选择性[4],允许酯化反应大分子进入孔道反应,但其弱酸性限制了催化活性,研究人员通过使用各种金属(如Ni、Al、Co、Mo、Fe和

收稿日期:2023-08-05
基金项目:宁夏自然科学基金项目(2023AAC02006);宁夏科技创新领军人才培养计划(2021GKLRLX15)
作者简介:李尧莹(2000—),女,硕士研究生,主要从事工业催化研究(3302315731@qq.com)。
* **通信作者:**范素兵(1979—),男,研究员,博士,主要从事工业催化、分子筛材料研究(fansb@nxu.edu.cn)。
引用格式:李尧莹,陈万,孙功成,等.分子筛催化剂催化酯化反应研究进展[J].西北工程技术学报(中英文),2026,25(3):284-288.

Cu)负载改性以及离子交换的配位效应来改善MCM-41 分子筛的酸度。Liu 等[5]通过水热合成法制备了 Mo-MCM-41、Zr-MCM-41、Sn-MCM-41 和 Ti-MCM-41 一系列分子筛催化剂,并将其用于催化松香和甲醇酯化反应;在催化剂中引入 SO_4^{2-}酸性基团进行改性,并将 PTSA(对甲苯磺酸)负载在 Mo 分子筛上。实验结果表明,PTSA 的负载有效提高了酯化反应的催化活性,这是因为 PTSA 和松香具有相似的环状结构,它促进了反应底物松香和催化剂活性位点的结合,而 SO_4^{2-}酸性基团的引入和 PTSA 的负载增强了催化剂的 Brønsted 酸强度,将 ZrO_2 负载在 Mo 分子筛上增加了催化剂 Lewis 酸的密度,两种酸位点的协同作用使其在酯化反应中表现出优异的催化活性,松香甲酯的酯化率高达 88.2%。Sahu 等[6]通过水热合成法制备了一系列金属离子掺杂 β 沸石分子筛催化剂,用于催化合成乙酰丙酸酯。将离子 Fe^{3+}、B^{3+}、Ga^{3+}、Ti^{4+}和 Zn^{2+}引入沸石骨架中来调节沸石的酸性位点的性质和强度,在非沸石材料中,酯化的催化性能主要取决于总酸度,而在沸石催化剂中酯化性能更多地取决于孔径。高硅沸石 β 具有强酸性位点和三维孔结构,对不同金属离子改性后的高硅沸石 β,按其酸性由强到弱排序为 Al-β、Zn-β、Ga-β、Fe-β。实验结果表明,Al-β 催化剂的负载量 w=12% 时,乙酰丙酸转化率最高可达 98%,催化剂负载量的进一步增加会导致反应混合物变黏稠,从而限制传质速度;最佳反应时间为 5 h,反应时间过长,反应体系中的水分子存在促进可逆水解的现象;反应最佳搅拌速度为 400 r/m,在较低搅拌速度下固液传质受到限制,反应主要由扩散控制,而在高搅拌速度下反应主要由动力学控制。

Radhakrishnan[7]等采用纳米浇铸法制备了 CMK-3 介孔材料,通过湿浸渍法将金纳米颗粒浸渍到分子筛孔隙中,在高温下进行氢还原,成功制备了 Au/CMK-3 催化剂;研究了活性金属和载体对糠醛氧化酯化反应的影响,发现 Au/TiO_2 催化剂可实现 93.9% 的糠醛转化率,其次是 Pd/CMK-3,Au/CMK-3 和 Au/石墨等,但 Au/TiO_2 催化剂对所需产物的选择性较差;尽管 Ni/CMK-3 催化剂对 2-糠酸甲酯显示出 100% 的选择性,但糠醛转化率较低;Au/CMK-3 获得了最佳的糠醛转化率(77.7%)和较高的对 2-糠酸甲酯的选择性(96.8%),且催化剂表现出良好的稳定性和可重复使用性。

Chirra 等[8]采用溶胶-凝胶法合成了介孔 Ti-SBA-15-SO_3H 催化剂,用于催化乳酸和正丁醇的酯化反应。金属钛在氧化还原和酸催化反应中有重要应用,在介孔分子筛 SBA-15 中引入磺酸有机官能团可改善催化剂表面性质,Ti^{4+}离子增强了催化剂的氧化还原能力和 Lewis 酸强度,TiO_4 官能团提供了 Lewis 酸和氧化还原位点,SO_4H_2 官能团的 2 个氢处于可交换位置,产生了 Brønsted 酸,2 个有机官能团之间具有协同作用;该催化剂在较短的反应时间内获得了 72% 的乳酸转化率。

3　金属氧化物改性分子筛催化剂

金属氧化物纳米材料具有较高的表面能,在化学反应过程中往往会发生团聚,导致具有高反应活性的表面电子态丧失。利用分子筛的表面或者核壳结构可以固定或保护金属氧化物的活性中心,形成分散性较好的催化剂,在抑制浸出和溶解的同时保持较好的催化活性。

Nizam 等[9]通过水热合成法将磁性氧化铁纳米粒子固定在微孔分子筛 13X 上,制备了 Fe_2O_3/MS(MS 为分子筛 13X),并将其作为高效多孔催化剂催化酯交换与酯化反应。实验结果表明,Fe_2O_3/MS 作为一种高效的负载型催化剂,相较市售 Fe_2O_3 具有更大的表面积,更好的水热稳定性和更好的催化性能。在葵花籽油与乙醇的酯交换反应中,4 h 内收率达到 84.5%;用于乙酸和乙醇的酯化反应时,1 h 内乙酸乙酯产率就达到了 100%。除此之外,Fe_2O_3/MS 具有磁性,可以使用磁铁回收反应混合物中的催化剂,经过 4 个循环的回收再利用,催化效率没有显著变化。

Hu 等[10]将硼掺杂的铜氧化物负载到 SBA-15 介孔分子筛上,制备了一种酸碱双功能催化剂,即 Cu_nO-B_s/SBA-15),用于催化甘油三酯的酯交换反应。表征结果表明,Cu_nO-B_s/SBA-15 的优异活性和稳定性来源于高度分散的结晶酸性硼和碱性铜氧化物位点的结合。此外,Cu_nO 和 B_2O_3 物种不会阻断 SBA-15 通道,保证了酯交换过程中的有效传质。原位漫反射红外分析结果表明,催化剂存在酸性和碱性催化途径,共同促进了甘油三酯酯交换;Cu 和 B 物种的共存表明,Cu_nO-B_s/SBA-15 是一种酸碱双功能催化剂,它在近室温下对甘油三酯酯交换反应表现出显著的催化活性,在 40 ℃时生物柴油的产率高达 97.5%,使用制备的催化剂进行 8 次催化循环后,生物柴油产率保持在 91.0% 以上。

4 金属含氧酸盐(固体超强酸)改性分子筛催化剂

金属氧化物经酸处理后成为金属含氧酸盐,可以产生较高的酸强度,酸处理后形成的小颗粒表面缺陷、角或边缘等低配位点与强酸位点有关。常见的含氧酸盐种类很多,根据含氧酸根的不同可以分为以下几类:碳酸盐、硝酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等[11]。

Wang 等[12]将硫酸化二氧化钛(S-TiO_2)浸渍负载在介孔 MCM-41 表面,制备了 S-TiO_2/MCM-41 复合材料,并将其作为乙酸和正丁醇酯化反应的催化剂。硫酸化二氧化钛作为一种超强酸,其在酯化、酰化、异构化反应中表现出优异的催化活性,因而受到广泛关注。$Ti(SO_4)_2$经煅烧后,催化剂表面出现 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位,研究表明,S-TiO_2/MCM-41 催化剂酸强度随着含硫量的增加而增加,负载 TiO_2(w=80%)的催化剂在反应 2 h 后达到 90% 的酯化率。将金属氧化物直接浸渍负载到介孔表面可实现直接交换,同时保持了催化剂的介观结构。Wang 等[13]使用浸渍法制备了 SO_4^{2-}/ZrO_2-SiO_2 催化剂,用于对硝基苯甲酸和甲醇的酯化反应,相对于单一载体 ZrO_2,复合载体 ZrO_2-SiO_2 具有高比表面积、高活性和高介电常数。催化剂经硫酸浸渍并煅烧后形成 Zr—O—Si 键,SO_4^{2-}连接金属氧化物的类型属于螯合配体,有助于形成更多的活性位点。催化剂中含有非晶 SiO_2 和四方氧化锆(t-ZrO_2),其提供的 Brønsted 酸和 Lewis 酸提高了催化剂的活性,反应 5 h 后,对硝基苯甲酸甲酯的收率达 90.5%,相较于未改性的催化剂,目标产物收率提高了 29.5%。

金淼燕等[14]利用浸渍法制备 $S_2O_8^{2-}$-TiO_2 超强酸,并将其负载在 HZSM-5 分子筛上,经过负载改性,催化剂 $S_2O_8^{2-}$-TiO_2/HZSM-5 颗粒比表面积增大。研究表明,$S_2O_8^{2-}$与 TiO_2 结合发生固相反应,形成稳定的酸结构,提高了催化剂酸强度,增加了酸性位点;焙烧适宜温度为 500 ℃,温度过高会导致金属氧化物晶型转换,晶体有序度增加,造成 $S_2O_8^{2-}$与 TiO_2 反应不易进行,以及催化剂酸中心减少。将催化剂用于乌桕皮油的预酯化反应,反应 4 h,转化率可达 80%,焙烧可使催化剂再生,其活性可恢复到新鲜催化剂活性的 78%。Abdullah[15]等利用硫酸化氧化锆负载 SBA-15 制备 SZ- SBA-15 催化剂,用于催化甘油与月桂酸酯化合成月桂酸单酯。结晶氧化锆是形成强酸位点所必须的,硫酸化氧化锆主要沉积在 SBA-15 内表面,且经改性后分子筛的介孔结构未被破坏,SZ-SBA-15 催化剂在 6 h 内实现了 94.9% 的月桂酸转化率,以及 83.4% 的月桂酸单酯选择性。小孔硅铝磷酸酯分子筛 SAPO-34 具有适宜的酸度和孔入口,SAPO 材料中的 Brønsted 酸性归因于 Si 取代骨架中的 P 或 Al 元素,而具有较低硅含量和中空富铝结构的纳米 SAPO-34 分子筛在工业上有着广泛的应用前景[16]。Xu 等[17]采用初湿浸渍法制备了 SAPO-34 分子筛负载硫酸锆(ZS)固体酸催化剂,用于催化乙酸与乙醇酯化。煅烧可以增强 ZS 和 SAPO-34 之间的相互作用,热处理后的催化剂具有更稳定的催化活性;乙酸的转化率随着 ZS 的负载量增加而增加,ZS 的最优负载量为 w=40%,在更高的负载量下 ZS 分散性变差,导致催化活性降低。

Shen 等[18]采用湿法浸渍制备了负载 12-磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$,记为 HPW)的 MHY-5 和 MHY-40 催化剂,用于催化乳酸与乙醇酯化合成乳酸乙酯。多金属氧酸盐(POMs)或杂多酸(HPAs),特别是具有 Keggin 型结构的 12-钨磷酸,是一种热稳定性好、腐蚀性低、酸强度高的经济环保型非均相酸。将 HPAs 负载在多孔载体上可以解决 HPW 的低表面积和易溶于极性溶剂的问题,其中,Y 型沸石因具有良好的热稳定性、独特的超笼状结构、可调的骨架组成,以及灵活的孔隙结构,被用作分散 HPAs 的载体。反应后混合物 pH 值增加,催化剂回收率随着沸石催化剂的 SAR(硅与铝物质的量之比)的降低而降低;采用 Cs 金属离子改性可解决反应中 MHY40 催化剂上 HPW 的浸出问题,Cs 交换的 MHY40 稳定了 HPW,经过 6 次乙醇洗涤后,HPW 浸出率仅为 3.3%。杂多酸的酸度取决于脱水程度,随着催化剂活化温度的升高,杂多酸中物理吸附水和部分结晶水被去除,杂多酸在水分子上的极化增加,催化剂的酸度逐渐增加,进而提高了相应酸催化反应的转化率。

将金属氧化物经酸处理后形成的金属含氧酸盐负载于分子筛上,可以增加催化剂酸性位点,提高酸强度。金属含氧酸盐具有良好的热稳定性、低腐蚀性和高酸强度,被公认为是经济环保的非均相酸。

5 结语

水热法金属改性通过离子交换的配位效应来改变分子筛的 Brønsted/Lewis 酸强度,浸渍法则通过

将金属离子分散在分子筛表面提供氧化还原位点,进而提高催化剂催化性能。金属氧化物与分子筛形成的核壳结构可实现多步反应的耦合,防止金属氧化物团聚并使其不受浸出和溶解的影响,还能保留金属氧化物的磁性物理性质,利于催化剂的回收和重复利用。基于金属氧化物在分子筛上的单层分散行为,可以通过浸渍法将金属氧化物负载在分子筛表面,从而保证反应的有效传质。金属含氧酸具有热稳定性好、低腐蚀性和酸强度高的特点,酸根连接金属氧化物形成螯合配体的形式,其稳定的酸结构有助于形成更多的活性位点。分子筛的孔结构调控在不影响传质的情况下同时具有择型效果,结合金属、金属氧化物、金属含氧酸等活性中心,分子筛表现出了较高的活性和稳定性。

分子筛作为固体酸催化剂,具有高催化活性及高选择性,不易腐蚀反应装置,易与反应产物分离,使用寿命长,以及可以重复回收利用等优点。然而,负载型分子筛催化剂存在金属活性位点易浸出与溶解的问题,可以通过制备多层核壳结构催化剂以减少活性位流失,提高催化剂稳定性。另外,从酯化反应特性考虑,制备具有疏水功能的分子筛催化剂有利于反应生成水的快速脱附,从而提高酯化效率。未来需制备复合型分子筛催化剂,将其应用于醛氧化和酸醇酯化两步反应耦合,这对实现酯类化合物的工业化生产具有重要的研究意义。

参考文献:

[1] 姚琦, 刘晓诺, 王骁, 等. 分子筛制备方法及在工业领域应用研究进展[J]. 安徽化工, 2025, 51(4): 7-10.

[2] 富彩霞, 吴江林. 酯化反应的研究进展及影响因素[J/OL]. 化学世界, 2026. https://doi.org/10.19500/j.cnki.0367-6358.20250505.

[3] 韩蕾, 宋烨, 王鹏, 等. 一种金属改性的介孔ZSM-5分子筛及其制备方法: CN115196650B[P]. 2023-11-10.

[4] 鲁奇林, 李雨擎. MCM-41分子筛的水热合成、改性及其应用研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 40-44.

[5] Liu Y, Lü M X, Li L, et al. Synthesis of rosin methyl ester using PTSA/ZrO_2/Mo-MCM-41 mesoporous molecular sieves [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(7): 1911-1918.

[6] Sahu P, Sakthivel A. Zeolite-β based molecular sieves: A potential catalyst for esterification of biomass derived model compound levulinic acid [J]. Materials Science for Energy Technologies, 2021, 4: 307-316.

[7] Radhakrishnan R, Thiripuranthagan S, Devarajan A, et al. Oxidative esterification of furfural by Au nanoparticles supported CMK-3 mesoporous catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 545: 33-43.

[8] Chirra S, Kalakuntala R, Siliveri S, et al. Synthesis of a novel bifunctional mesoporous Ti-SBA-15-SO_3H catalyst and studies on their enhanced performance and kinetic modeling of lactic acid esterification reaction with *n*-butanol [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 45: 3699-3708.

[9] Nizam A, Warrier V G, Devasia J, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles immobilized on microporous molecular sieves as efficient porous catalyst for photodegradation, transesterification and esterification reactions [J]. Journal of Porous Materials, 2022, 29(1): 119-129.

[10] Hu N M, Ning P, He L, et al. Near-room temperature transesterification over bifunctional Cu_nO-B_s/SBA-15 catalyst for biodiesel production [J]. Renewable Energy, 2021, 170: 1-11.

[11] 卢静, 李大成, 康文君, 等. 关于金属含氧酸盐热稳定性的讨论[J]. 大学化学, 2022, 37(11): 207-215.

[12] Wang Y H, Gan Y T, Whiting R, et al. Synthesis of sulfated titania supported on mesoporous silica using direct impregnation and its application in esterification of acetic acid and *n*-butanol [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(9): 2530-2534.

[13] Wang G, Tao L Y, Hou X, et al. Preparation, characterization of superacid SO_4^{2-}/ZrO_2-SiO_2 and its activity on catalytic synthesis of methyl p-nitrobenzoate [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2014, 29(5): 895-899.

[14] 金森燕. $S_2O_8^{2-}$-TiO_2/HZSM-5固体超强酸催化乌桕皮油预酯化反应研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

[15] Abdullah A Z, Gholami Z, Ayoub M, et al. Selective monolaurin synthesis through esterification of glycerol using sulfated zirconia-loaded SBA-15 catalyst [J]. Chemical Engineering Communications, 2016, 203(4): 496-504.

[16] 侯铭, 白子玉, 刘若涵, 等. SAPO-34分子筛的合成方法及影响因素研究进展[J]. 无机盐工业, 2025, 57(10): 1-10.

[17] Xu D Y, Ma H, Cheng F. Preparation and application of zirconium sulfate supported on SAPO-34 molecular sieve as solid acid catalyst for esterification [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 53: 15-20.

[18] Shen H Y, Zhou Y T, Wen G D, et al. Cs exchanged 12-tungstophosphoric acid supported on high-silica mesoporous Y zeolites for synthesis of ethyl lactate via catalytic esterification [J]. Biomass and Bioenergy, 2022, 165: 106552.

Research Progress on Molecular Sieve Catalysts for Esterification Reactions

LI Yaoying, *CHEN Wan*, *SUN Gongcheng*, *FAN Subing**, *LÜ Junmin*, *ZHAO Tiansheng*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Yinchuan 750021, China)

Abstract: This paper reviews recent progress in modified molecular sieve catalysts for esterification reactions. It mainly introduces the effects of metal modification, metal oxide modification, and metal-containing oxyacid salt modification of molecular sieves on their catalytic performance in esterification reactions. The relationship between the synthesis methods of the catalysts, the surface properties of the catalysts (the number, strength, position, and composition of acidic sites), and their structures with catalytic performance (reactant conversion rate, product selectivity, and target product yield) is discussed. Molecular sieve catalysts possess suitable acidic centers and tunable pore structures, exhibiting excellent catalytic performance in esterification reactions with substrates of varying sizes. Future research should focus on enhancing catalyst stability, esterification efficiency, and the coupling of esterification reactions.

Keywords: molecular sieve catalysts; esterification reactions; metal modification; metal oxide modification; metal-containing oxyacid salt modification

(责任编辑 李 琼)

(上接第283页)

Advance in Catalysts for the Direct Conversion of Syngas to Aromatics

WANG Xue, *YIN Yihan*, *ZHU Bing*, *LI Haibo*, *FAN Subing**, *LÜ Junmin*, *ZHAO Tiansheng*
(State Key Laboratory of High-effciency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Syngas is an important C1 chemical feedstock that can be derived from a wide range of sources, while aromatics are also important basic chemicals. The direct conversion of syngas to aromatics can overcome thermodynamic equilibrium limitations, and the distribution of aromatic products is strongly influenced by the properties of the metal catalysts and zeolites. This review summarizes research progress in catalysts for the conversion of syngas to aromatics via the Fischer-Tropsch and oxygen-mediated routes, with particular emphasis on the effects of metal catalytic performance. To address the low conversion and poor stability of existing catalysts, future research should focus on constructing highly efficient active sites, precisely regulating zeolite acidity and pore structure, and elucidating catalytic mechanisms, thereby facilitating the development of catalysts with high activity, selectivity, and stability.

Keywords: syngas; aromatics; direct conversion; Fischer-Tropsch route; oxygenate-mediated route; metal catalysts; zeolites; coupling

(责任编辑 王德平)