

铝交联膨润土负载 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸的制备及表征

蒋月秀 童张法* 莫云芬 陈金梅 陈小梅

(广西大学化学化工学院 南宁 530004)

摘 要 将超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 负载于铝交联膨润土(A1-PILC), 制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ 超强酸催化剂, 并采用 XRD、低温 N_2 吸附法、Hammett 指示剂法、XPS 及吡啶吸附红外等方法对其进行结构和表面性能的表征。测定结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 负载于载体 A1-PILC 后, TiO_2 的晶化及晶相转化受到抑制; 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ 的比表面增大, 总酸量增加; 酸强度减小。

关键词 铝交联膨润土 固体超强酸 表征 制备

Preparation and Characterization of Al-pillared Clay Supported $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Solid Superacid

Jiang Yuexiu, Tong Zhangfa*, Mo Yunfen, Chen Jinmei, Chen Xiaomei

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

Abstract $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-pillared clay}$) solid superacid was prepared by loading active component $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ on A1-pillared clay. The texture structure and surface properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ were studied by means of X-ray powder diffraction (XRD), the adsorption of N_2 , Hammett indicator method, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FT-IR spectra of absorbed pyridine technique respectively. The results indicated that A1-PILC carrier can inhibit the formation of anatase TiO_2 and the transformation of anatase TiO_2 into rutile TiO_2 . Compared to $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ has larger surface area, more acid sites and lower acid strength.

Key words A1-pillared clay, Solid superacid, Characterization, Preparation

固体超强酸是一类新型的酸催化材料, 其中以硫酸根促进的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸, 是近二十年来催化领域的研究热点之一。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 超强酸具有酸强度高、无污染无腐蚀、制备方便、易于与产品分离等优点, 因而广泛用于烷烃异构化、烯烃异构化、醇脱水、酯化、烷基化和酰化反应等有机酸催化反应。但 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 超强酸存在比表面小、酸强度不易调节、酸量少等不足之处, 因此, 在实际应用中其性能价格比低于廉价高效的浓硫酸。为此, 有关人员开展了大量的探索性研究, 以改进催化剂的性能。其中将第二组分引入 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 超强酸中以及将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 超强酸负载于高比表面的载体都是行之有效的方法^[1-4]。但有关此方面的研究报道尚为数不多。

本文将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 负载于高比表面的载体铝交联膨润土(A1-PILC)上, 制备了固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ 催化剂, 并采用 XRD、低温 N_2 吸附法、Hammett 指示剂法、XPS 和吡啶吸

蒋月秀 女, 40 岁, 副教授, 从事催化剂的制备与应用研究。*联系人, E-mail: bioche@gxu.edu.cn

广西“十百千人才工程”专项基金(2000228), 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室开放课题资助项目
2003-12-17 收稿, 2004-06-15 接受

附红外光谱等方法对其进行了结构和性能的表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 载体铝交联膨润土(A1-PILC)的制备 采用微波法^[5]制备铝交联膨润土。在强烈搅拌下将 0.25mol/L NaOH 溶液缓慢地滴加到 0.2mol/L AlCl₃ 溶液中,控制 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})=2$,微波辐射 10min 制成聚合羟基铝交联剂。然后将其滴加到质量浓度为 10%的钠化土悬浮液中进行交联(其中 Al 与土之比为 5mmol/g 土),于 80℃下搅拌 3h。抽滤分离出交联产物,以蒸馏水反复洗涤产物至滤液中无 Cl⁻后,于 110℃烘干,300℃焙烧。

1.1.2 SO₄²⁻/TiO₂/A1-PILC 的制备 称取一定量的四氯化钛,用蒸馏水稀释至无烟雾,再加入一定量的铝交联膨润土 A1-PILC,剧烈搅拌下滴加浓氨水至溶液 pH=8~9。沉淀经抽滤并反复用蒸馏水洗涤至无氯离子,110℃烘干后于 300℃下进行预焙烧,研磨,再以 1.0mol/L 的(NH₄)₂SO₄ 溶液浸渍,然后抽滤、烘干,于一定温度下焙烧 3h,置干燥器中备用。

1.2 催化剂的表征

1.2.1 样品的 XRD 在日本 Rigaku D/MAX 2500V 型 X-ray 衍射仪进行样品的 XRD 谱图测定,入射光源为 CuK_α 靶,入射波长为 1.54178Å,电压 40kV,电流 120mA,扫描速率 2°/min。

1.2.2 样品的 BET 比表面积及孔结构参数的测定 采用 Micromeritics ASAP2010 型吸附仪进行低温 N₂ 的吸附-脱附实验,以 BET 法计算样品的比表面积,BJH 模型确定样品的孔结构参数。测定前样品在 200℃下抽空处理 2h,然后在液氮温度下进行吸附。

1.2.3 样品的酸强度测定 采用 Hammett 指示剂法测定催化剂的酸强度。样品在 250℃下抽真空处理 30min,冷却至室温后与指示剂溶液蒸汽接触,由指示剂的变色情况确定其酸强度。

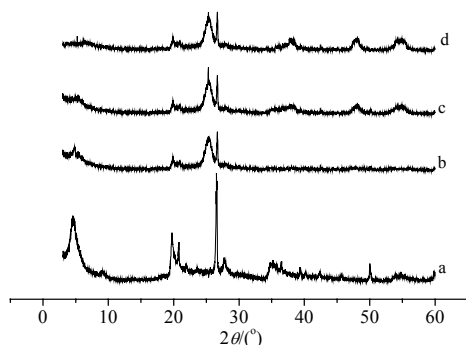
1.2.4 样品的 XPS XPS 分析在 VG ESCALAB MK II 电子能谱仪上进行,激发源为带单色器的 AlK_α 靶(hν=1486.6eV),系统真空度为 10⁻⁸Pa。以污染 C_{1s}=284.6eV 为基准校正电子结合能。

1.2.5 样品的吡啶吸附红外光谱 在美国 PE 公司的 Spectrum2000 光谱仪上进行吡啶吸附红外光谱测定。MCT-B 检测器,分辨率 4cm⁻¹,扫描 32 次。将样品自载片装入红外真空样品池中,在 1×10⁻²Pa,250℃下处理 2h,在 100℃下吸附吡啶蒸汽 15min,抽真空 0.5h,然后升温脱附并摄谱。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶相结构

图 1 为 SO₄²⁻/TiO₂/A1-PILC 样品(SO₄²⁻/TiO₂ 负载量均为 29.5%)在不同温度下焙烧 3h 的 XRD 谱图。由图可知,样品在 300℃焙烧时 TiO₂ 处于无定形态;400℃时开始有 TiO₂ 的锐钛矿晶相形成;500℃时出现锐钛矿 TiO₂ 的所有特征衍射峰,且当温度高达 700℃仍无金红石相 TiO₂ 的特征衍射峰出现。据高滋等^[6]报道,对 SO₄²⁻/TiO₂ 在 300℃时 TiO₂ 的锐钛矿晶相开始形成,而金红石相 TiO₂ 特征衍射峰在 665℃即出现。由此可见,载体 A1-PILC 的加入,使 TiO₂ 的锐钛矿晶相形成及向金红石相转变的温度提高,即载体效应抑制了 TiO₂ 的晶相的形成及晶相的转变。

图 1 不同焙烧温度 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ 的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ calcined at different t temperatures

(a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 700°C

2.2 样品的比表面、孔容及孔径分布

表 1 列出了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 负载量对样品的比表面积的影响。由表中可见, 随着 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 负载量的增加, 催化剂的比表面呈下降趋势。所有负载后样品的比表面均小于载体的比表面, 但比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的增加了许多。这表明载体的引入, 可有效地增大 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的比表面积, 改善催化剂的表面性能。

表 1 不同样品的比表面积

Tab.1 The surface area of different samples

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
10.0% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	190.2
20.5% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	171.3
29.5% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	149.0
40.0% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	127.7
60.0% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	101.5
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	97.7
A1-PILC	215.0

焙烧温度 500°C

表 2 为焙烧温度对样品比表面、孔容及孔径分布的影响。由表 2 可知, 随着焙烧温度的升高, 样品的比表面积下降。当温度达 600°C 以上时, 样品比表面及孔容显著减小, 孔径分布也明显宽化。表 2 的结果表明高温下载体 A1-PILC 的部分孔道结构已被破坏。

表 2 不同温度下焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ 样品的比表面、孔容及孔径分布Tab.2 BET surface area, pore volume and pore size distribution of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ calcined at different temperatures

焙烧温度/°C	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	最可几孔分布范围/nm
300	189.5	0.252	2.4~3.8
400	171.3	0.254	2.4~3.9
500	149.0	0.258	2.5~4.2
600	124.2	0.229	2.7~4.6
700	81.5	0.194	2.7~5.3

 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的负载量为 29.5%

2.3 样品的酸强度

不同负载量 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的样品酸强度见表 3。由表 3 可知, 当 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的负载量低于 29.5%

时，样品不具有超强酸性，因此，通过控制载体与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的比例，可调节样品的酸强度。

表 3 不同样品的酸强度
Tab.3 Acid strengths of various samples

样品	指示剂变色情况	
	对硝基氟化苯	2,4-二硝基甲苯
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	+	+
20.5% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	-	-
25.0% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	±	-
29.5% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	+	-
40.0% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	+	±
60.0% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$	+	+

对硝基氟化苯($\text{p}K_{\text{a}}=-12.44$), 2,4-二硝基甲苯($\text{p}K_{\text{a}}=-13.75$); +:指示剂变色明显; ±:指示剂变色不明显; -:指示剂不变色; 样品焙烧温度 500℃

焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ 催化剂酸强度的影响见表 4，结果表明，催化剂在 500℃ 以上焙烧才具有超强酸性。由此可见，焙烧温度是影响催化剂超强酸性的关键因素之一。

表 4 焙烧温度对样品酸强度的影响
Tab. 4 The effect of calcination temperature on the acid strengths

焙烧温度/℃	300	400	500	600	700
对硝基氟化苯	-	±	+	+	-

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的负载量为 29.5%。+:指示剂变色明显; ±:指示剂变色不明显; -:指示剂不变色

2.4 样品的表面酸性

图 2 为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的负载量为 29.5%)及 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的吡啶吸附红外光谱图。图中 1400~1700 cm^{-1} 范围出现了样品吸附吡啶后产生的 C—C 伸缩振动吸收峰，1447~1449 cm^{-1} 的峰为吡啶吸附在 Lewis 酸中心上所产生的特征峰，而 1544~1545 cm^{-1} 的峰为吡啶吸附在 Brönsted 酸中心上所产生的特征峰。由于样品的酸量与其吡啶吸附红外光谱图中峰面积的大小成正比关系，因此，图 2 中负载后 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$ 的总酸量比负载前 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的有所增加。这可能是由于载体 A1-PILC 对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的分散作用，使得样品具有更多的酸中心。

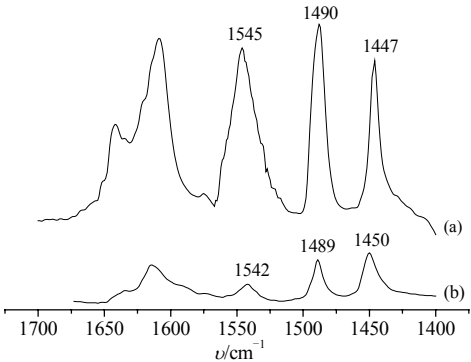


图 2 不同样品的吡啶吸附红外光谱图

Fig.2 Py-IR spectra of different samples

(a) $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{A1-PILC}$; (b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

2.5 样品的 XPS 研究

表 5 列出了不同焙烧温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al-PILC}$ 样品($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的负载量为 29.5%)的表面 S/Ti 元素的比值。从表 5 中可知,在低于 500°C 焙烧时,样品表面 S/Ti 元素的比值随温度升高而减小的幅度不大,但温度高于 500°C 以后,样品表面 S/Ti 比值迅速下降, 600°C 焙烧后更为显著。这表明高温焙烧会使样品表面的硫物种大量脱附,因而会导致样品表面的酸中心数量的减少。因此,为避免样品表面的硫物种大量流失,保留尽可能多的酸中心,样品应在低于 600°C 的温度下焙烧。

表 5 焙烧温度对样品的表面 S/Ti 的影响

Tab.5 The effect of calcination temperature on the surface S/Ti

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700
S/Ti	0.96	0.90	0.83	0.68	0.24

3 结论

(1)载体铝交联膨润土的引入使样品中 TiO_2 的晶化及晶相转化被迟滞。

(2)控制载体与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的比例,可调节样品的酸强度,当 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的负载量达 29.5%时,样品具有超强酸性。

(3)载体的引入,可增大 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的比表面积。当焙烧温度高于 600°C ,样品的比表面积及孔容显著下降,孔径分布也明显宽化。

(4)在不低于 500°C 进行焙烧处理时,样品才具有超强酸性,但焙烧温度高于 600°C 则会使样品表面的硫物种大量流失。

参考文献

- [1] T Lopez, J Navarrete, R Gomez. Applied Catalysis A: General, 1995, 125: 217~224.
- [2] T Lei, J S Xu, Y Tang et al. Applied Catalysis A: General, 2000, 192(2): 181~188.
- [3] 赵国良, 张武阳, 腾加伟 等. 分子催化, 2002, 16(3): 191~194.
- [4] 李 红, 杨辉荣, 黄承亚. 石油化工, 1998, 27(6): 398~429.
- [5] A M de Andrés, J Merino, J C Galván et al. Research Bulletin, 1999, 34 (4): 641~651.
- [6] 高 滋, 陈建民. 高等学校化学学报, 1994, 15(6): 873~877.