

研究简报

纳米固体超酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的研究

战永复* 战瑞瑞

(北华大学师范学院化学系, 吉林 132013)

关键词: 纳米固体超酸 催化酯化 环境友好
分类号: 0613.51 0614.41*1

0 引言

固体超酸是指酸度比 100% 硫酸更强的酸, 即 Hammett 酸度函数 $H_0 < -11.93$ 的酸就是超强酸。对固体超强酸的研究与开发仅有二十几年的历史, 1979 年 Hino 等首先合成了固体超酸, 并报道了在烷烃骨架异构化反应中的催化作用^[1], 1981 年 Tanabe 等报道了在烯烃双键异构化反应中的催化作用^[2], 1984 年 Hattori 等报道了在煤液化反应中的催化作用^[3], 自 1989 年以来本文作者关于固体超酸在酯化反应中的催化作用作了系列报道^[4-6]。目前, 固体超强酸作为一类新的催化剂材料已成为国内外研究的热点, 其中以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$ 型固体超强酸催化剂, 由于制备方法简单、稳定性好、催化活性高、易分离、不腐蚀设备、不污染环境。是对环境友好的、很有应用前景的绿色工业催化剂。

本文采用了合成纳米材料的方法^[7]合成了纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。应用于酯化反应中有很好的催化活性, 还研究了影响 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化活性的因素及再生的条件。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按合成纳米材料的方法在低温条件下剧烈搅拌, 将适量的 TiCl_4 缓慢加入到含有一定量有机醇的 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中, 调 pH 至 9~10, 得到 $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 在 0°C 条件下陈化 24h, 用蒸馏水洗至无

Cl^- 检出, 将沉淀于 90°C 烘干并研磨至 100 目以下, 即得无定形 TiO_2 , 按 $15\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 比例分别用不同浓度的 H_2SO_4 溶液浸渍 TiO_2 , 浸 30min, 过滤后于 90°C 烘干, 然后在不同温度下焙烧 3h 得到催化剂样品。

1.2 催化剂的含硫量、酸强度的测定

用 ZnO 和无水 Na_2CO_3 (4:1) 混合熔剂熔融样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 然后用硫酸钡重量法测定样品的硫含量。用流动 Hammett 指示剂法测定样品的酸强度。使用硝基苯做指示剂, 用直径为 5\AA 的分子筛充分干燥的苯做指示剂溶剂, 将新鲜的超强酸细粉同少量新配制的 1% 指示剂的苯溶液接触, 视其对不同指示剂的颜色变化来确定超强酸的 Hammett 函数值 H_0 的范围。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X-衍射分析

D/MAX-IV 型 X 衍射仪 (日本理学电机公司) 管电压 40kV , 管电流 20mA , 扫描速率 $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{Cu K}\alpha$ 。测定图谱见图 1。

1.3.2 电子能谱分析

ESCA650-B 型 X-光电子能谱仪 (日本岛津)。 $\text{Mg K}\alpha = 1253.6\text{eV}$, 以 $\text{C}(1s) = 284.6\text{eV}$ 校正样品荷电。测定图谱见图 2。

1.3.3 样品比表面积测定

用 ST-03 型比表面测定仪 (北分仪器厂)。

1.4 酯的合成

反应在一由三颈烧瓶、分水器、回流冷凝管、温度计及搅拌器组成的装置中进行。加料顺序及加入

收稿日期: 2001-09-24。收修改稿日期: 2001-12-30。

吉林省科委资助课题 (No. 2000.034)。

* 通讯联系人。E-mail: zhanyongfu@sina.com

第一作者: 战永复, 男, 58 岁, 教授; 研究方向: 固体酸催化剂的研究及示波极谱分析的研究。

量: 催化剂 2g, 苯(带水剂)适量, 丁醇 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 乙酸 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 回流加热 2h, 反应结束。冷至室温, 滤去催化剂, 滤液称重, 用毛细管柱色谱法测定酯的含量, 求 HAc 转化率, 乙酸丁酯收率。

2 结果与讨论

2.1 结构研究

2.1.1 XRD 分析

从图 1 可见焙烧温度低于 90°C 时, TiO_2 保持无定形状态, 110°C 开始出现 A 晶相, 焙烧温度继续升高, 晶化过程逐渐趋于完善, 至 500°C 时 A 晶相已完整; 用 H_2SO_4 浸渍的 TiO_2 在 300°C 以下为无定形状态, 300°C 时开始出现 A 晶相峰, 500°C 时晶化趋于完善, 至 600°C 时 A 晶相完整。 650°C 时出现 R 晶相峰, 750°C 时 R 晶相峰完整。说明 SO_4^{2-} 的存在不仅抑制 TiO_2 晶粒的生长, 使粒度更加细化, 比表面积大幅度增大, 而且还对晶相的形成有诱导的作用。 500°C 时制得的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 晶化趋于完善, 该温度下的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 酸性最强, $H_0 = -13.3$ 。

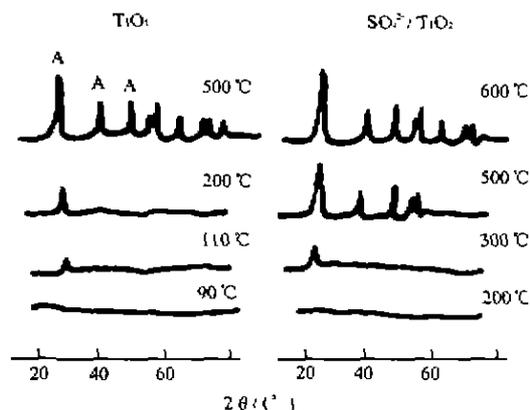


图 1 TiO_2 及 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ X 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

2.1.2 电子能谱分析

图 2 是经 0°C 陈化 12h, $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 浸渍 30min, 500°C 焙烧 3h 处理过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的能谱图, 从图 2 可见 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 化合物表面硫元素的 S_{2p} 电子结合能为 168.98eV , 对照标准硫元素为 S^{6+} 态时在 $2p$ 处的电子结合能 168eV , 说明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 表面上的硫为高价氧化态 (S^{6+}), 这是形成超酸的必要条件。样品中钛元素的电子能谱与对照标准品中钛元素的电子能谱相符。

2.2 影响 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化活性的因素

2.2.1 添加 SO_4^{2-} 之前 TiO_2 结晶态的影响

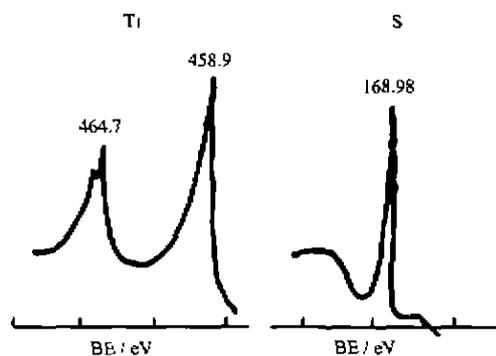


图 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 能谱

Fig. 2 Energy spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

TiO_2 结晶形态对制备超强酸来说十分重要, TiO_2 在 90°C 以下焙烧为无定型结构, 制备固体超强酸时, 必须使用无定型氧化物, 晶形氧化物经 H_2SO_4 处理后得不到超强酸。

2.2.2 含硫化合物的影响

TiO_2 添加氧化态不同的含硫化合物时其酸强度有很大差异。对酯化反应, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 具有很高的催化活性, TiO_2 本身活性较小, $\text{H}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ 则完全没有活性。有活性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 在 350°C 经 H_2 还原处理后, 活性完全消失; 而无活性的 $\text{H}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ 在 500°C 经 O_2 氧化处理后就显示出很高的催化活性。由此可见氧化物表面上的硫为高价氧化态是形成固体超酸的必要条件, 氧化物表面上的硫为还原态时就不会形成固体超强酸, 这与电子能谱分析的结果是一致的。

2.2.3 硫酸浸渍液浓度的影响

不同金属氧化物用硫酸溶液处理时, 都有一个最佳的硫酸浓度范围, 所用硫酸的浓度高于或低于这个范围, 所制样品的酸强度就会下降, 甚至得不到超强酸。 TiO_2 用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的硫酸处理时, 所制得的样品表面生成了一部分 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 而不能得到固体超强酸。 TiO_2 硫酸处理的适宜浓度为 $0.25 \sim 0.75\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用流动 Hammett 指示剂法测定经不同浓度 H_2SO_4 浸渍的 TiO_2 、又经 500°C 焙烧 3h 的样品的酸强度的结果列于表 1。由表 1 可见, H_2SO_4 浸渍液的浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品酸强度影响很大, 经 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 浸渍, 又经 500°C 焙烧 3h 得出

表 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的酸强度

Table 1 Acid Strength of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Samples

H_2SO_4	0.1	0.25	0.5	0.75	1.0
$H_0(-13.3)$	—	±	+	±	—

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品, 其酸强度最强, $H_0 = -13.3$ 。

2.2.4 沉淀条件对 TiO_2 比表面积的影响

比表面积大, 催化活性高。比表面积受其沉淀条件的影响, 降低沉淀温度、加入有机醇分散剂有利于提高比表面积, 可提高 30% ~ 50%; 金属盐溶液浓度应适中, 过高、过低则比表面积均下降; 沉淀时溶液的酸度过高, 比表面积降低甚至得不到氢氧化物沉淀, 酸度过低会发生吸留现象, 适宜的酸度 $\text{pH} = 8 \sim 10$ 。

2.3 焙烧温度对比表面积及含硫量的影响

经不同温度焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 比表面积和含硫量列于表 2, 由表 2 可见, 焙烧温度对样品的比表面积及含硫量影响很大, 未经 H_2SO_4 处理的 TiO_2 比表面积随焙烧温度升高显著降低, 说明晶化过程加快; 而经过硫酸处理的 TiO_2 比表面积随焙烧温度升高降低速度变慢, 说明 SO_4^{2-} 的存在抑制 TiO_2 晶粒的生长, 使粒度细化, 比表面积增大, 这与 XRD 分析结果一致。

表 2 TiO_2 及 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的比表面积和含 S 量

Table 2 BET and Sulfur Content of TiO_2 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

sample	calcination temp / °C	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$w(\text{SO}_3) / \%$
TiO_2	400	180.0	
	500	128.4	
	600	54.2	
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	400	238.2	4.4
	500	158.0	3.0
	600	113.9	1.2

2.4 催化活性与性能分析

2.4.1 催化剂活性对比

以醋酸酯为模型反应, 各种催化剂的酯产率列于表 3, 结果表明以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 作催化剂酯产率均比 H_2SO_4 高, 也高于其它催化剂。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备条件: 0°C 陈化 12h, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 浸渍 30min, 500°C 焙烧 3h。

表 3 几种催化剂的酯产率

Table 3 Conversion of Esterification on the Catalysts

catalyst	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$
ethanol	78.8	79.2	79.0	81.0
n-propanol	70.5	77.2	77.0	79.5
n-butanol	78.0	78.4	78.6	81.6
isopentanol	66.8	77.5	77.2	78.8

2.4.2 催化剂使用寿命

使用一次后的催化剂经烘干后加入下次反应体系, 以后反复使用。表 4 是不同使用次数的 $\text{SO}_4^{2-}/$

TiO_2 催化酯化反应结果。从酯化率看, 随反应次数增加, 催化剂活性虽有所下降, 但使用 6 次后仍比 H_2SO_4 强, 况且该催化剂可经焙烧使其活性恢复, 还可继续使用。

表 4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的催化稳定性

Table 4 Stability of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Catalyst

time	1	2	3	4	5	6
conversion / %	81.0	80.8	80.7	80.3	79.8	79.3

3 结 论

(1) 采用合成纳米材料的方法合成了纳米固体超酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 并用 XRD、XPS 和比表面积测定进行了表征。

(2) 通过对样品的酸强度、比表面积、含硫量的测定结果分析, 探讨了影响 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化活性的因素, 并得出制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的最佳条件: 0°C 陈化 12h, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 浸渍 30min, 500°C 焙烧 3h。

(3) 以醋酸酯的合成作为模型反应, 结果表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化活性高, 不腐蚀设备, 不污染环境, 可反复使用多次, 老化后还可经焙烧再生。

(4) 低温沉淀及陈化, 再加入一定量的有机醇分散剂, 提高了溶质在溶液中的相对过饱和度, 增大了沉淀颗粒的分散度, 有利于沉淀颗粒的细化; 经浸渍液处理, 引进了 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 抑制了晶粒的生长, 再经适宜温度的焙烧有利于纳米材料的形成。

参 考 文 献

- [1] Hino M., Arata K. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 1148; **1980**, 851.
- [2] Tanabe K., Delmon B. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1981**, 602.
- [3] Hattori H., Tanabe K. *Fuel.*, **1982**, **61**, 389.
- [4] ZHAN Yong-Fu (战永复) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1989**, **5**(1), 106.
- [5] ZHAN Yong-Fu (战永复) *Cuthua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, **1989**, **10**(3), 333.
- [6] ZHAN Yong-Fu (战永复) *Huaxue Shijie (Chinese J. Chemical World)*, **1993**, **34**(1), 5.
- [7] LIN De-Juan (林德娟), SHEN Shui-Fa (沈水发), CHEN Nai-Sheng (陈耐生) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(5), 757.

Studies on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ Nanosolid Superacid Systems

ZHAN Yong-Fu* ZHAN Rui-Rui

(Teacher's Science College of Beihua University, Jilin 132013)

The new nanosolid superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ is compounded with nanometer chemical technology. This catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ has good catalytic effects on esterificational reactions of ethylic acid and ethyl alcohol. It has many other advantages such as strong water-proof quality, being able to be used repeatedly, being easy to be reclaimed, non-corroding, non-polluting. So it is a green industrial catalyst which is helpful to the environment and possesses wide prospect of applications.

The crystallo-process, specific surface area and sulphur content of the $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ system have been studied with the method of XRD, XPS and the chemical analysis, the result of which indicates that catalytic activity and acid strength of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ is affected by the H_2SO_4 saturant concentration, baking temperature, precipitating condition, specific surface area and sulphur content. The best preparation conditions of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ are: ageing temperature at 0°C ., $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of H_2SO_4 concentration, baking temperature at 500°C and 3 hours of baking time.

Keywords: nanosolid superacid catalytic esterification environmental friendship