

MCM-41 负载 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸的制备和酯化性能研究

陈静* 孙蕊 韩梅 郭微 王锦堂

(南京工业大学理学院应用化学系, 南京 210009)

摘要: 采用液相沉淀法制备了由 MCM-41 介孔分子筛负载 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 的固体超强酸催化剂。探讨了成酸机理, 并以乙酸和异戊醇的酯化反应作为探针反应考察了焙烧温度、浸渍溶液浓度等制备条件对催化剂催化活性的影响, 得到了较佳的制备条件。XRD、 N_2 吸附-脱附和 FTIR 结果表明, 固体超强酸保持了 MCM-41 的介孔结构, BET 表面积高达 $211 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有强酸性 ($H_0 < -12.70$)。

关键词: 固体超强酸; 介孔分子筛; 酯化反应

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0421-05

Solid Superacid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ Supported on MCM-41: Preparation and Catalytic Performance for Esterification

CHEN Jing* SUN Rui HAN Mei GUO Wei WANG Jin-Tang

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: The solid superacid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ supported on mesoporous MCM-41 was prepared by the liquid-phase precipitation, and the mechanism for the formation of superacid was suggested. The esterification reaction of acetic acid and iso-amyl alcohol was selected as a probe reaction to test the catalytic performance. The optimum conditions for preparation of the catalyst were obtained as follows: molar ratio of Ti to Si was 1:1, concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, impregnation time was 5 h, calcinations temperature and time were 550°C and 4 h, respectively. The structure of the solid superacid was characterized by XRD, N_2 Adsorption/desorption and FTIR. The results showed that mesoporous structure of MCM-41 was maintained in the catalyst system with a high BET surface area of $211 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and better solid acidity.

Key words: solid superacid; mesoporous molecular sieve; esterification

1979年 Hino^[1]等首次合成了固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (SZ), 随后的研究表明其对烷烃异构化、烷基化等许多反应具有较好的催化活性, 且对环境友好, 是一种有广泛应用前景的催化剂^[2]。为了提高其表面积, 有将超强酸负载在 Al_2O_3 和 SiO_2 上的尝试^[3,4], 但结果不理想。具有规整介孔结构的 MCM-41 和 SBA-15 分子筛, 其比表面积大 ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、热稳定性好, 且孔径在一定范围内可调^[5], 故在多相催化、离

子交换和吸附分离等领域具有良好的应用前景^[6,7]。最近有用不同制备方法将超强酸负载在 MCM-41、SBA-15 和 FSM-16 上获得超强酸/介孔分子筛的研究报道^[8-11]。近年来, 又有报道称 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对 ZrO_2 等氧化物成酸的促进作用明显强于 SO_4^{2-} ^[12]。

本工作用液相沉淀法制备了 MCM-41 介孔分子筛负载 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 的固体超强酸催化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$, 用 XRD、 N_2 吸附-脱附和 FTIR 等对其结构

收稿日期: 2005-07-25。收修改稿日期: 2005-12-19。

中国石油化工股份有限公司资助项目(J102012)。

*通讯联系人。E-mail: cj1908@126.com

第一作者: 陈静, 女, 41岁, 副教授; 研究方向: 催化新材料的合成与应用。

及性能进行了表征,探讨了成酸机制,并以乙酸和异戊醇的酯化反应作为探针反应,考察了各种制备条件对催化剂活性的影响。本研究的目的是希望得到性能优良且具有大比表面积的强酸性固体催化剂。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, A.R.级),上海凌峰化学试剂有限公司;正硅酸乙酯(TEOS, C.P.级),国药集团上海化学试剂有限公司;过(二)硫酸铵(A.R.级),上海殷祥生物科技有限公司。日本理学 Rigaku 公司 D/Max-rA 型 X 射线衍射仪,美国 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径测定仪, Thermo Nicolet 公司傅立叶变换红外光谱仪。

1.2 催化剂的制备

用正硅酸乙酯(TEOS)水解法将 2.08 g 十六烷基三甲基溴化铵和 10.4 g $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液于 98.8 g 去离子水中搅拌混合溶解;然后缓慢加入 TEOS,继续搅拌,溶胶在 100°C 下水热 3 d;产物经过滤、洗涤、 60°C 烘箱干燥过夜, 550°C 空气中焙烧 6 h,得纯硅 MCM-41 介孔分子筛 2.4 g。

取 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四氯化钛的水溶液 300 mL,加入 1.8 g MCM-41 介孔分子筛,用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水调节 pH 值至 9~10,室温下搅拌陈化 12 h,再用去离子水洗涤至用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液检测不到 Cl^- 。然后过滤、烘干、磨细,用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浸泡 5 h(1 g 固体约用 15 mL 溶液浸渍),最后过滤、 60°C 烘干, 550°C 空气中焙烧 4 h。

1.3 催化活性试验

在装有温度计、搅拌器、分水器和回流冷凝管的三口烧瓶中,加入乙酸 0.1 mol、异戊醇 0.15 mol、甲苯 15 mL 及催化剂 0.2 g,加热回流反应 1.5 h 后冷却,滤出催化剂,取样测定酸值。反应液用 10% 的 Na_2CO_3 溶液中和,有机层依次用饱和 NaCl 溶液、饱和 CaCl_2 溶液洗涤,分出有机层用无水 MgSO_4 干燥,经蒸馏得无色透明产品。其沸程为 $138\sim 142^\circ\text{C}$ 。

酯化率(Y)的计算:

$$Y(\%) = [1 - (W_2/W_1)] \times 100\%$$

上式中: W_1 : 反应前体系的酸值

W_2 : 反应后体系的酸值

1.4 催化剂的表征

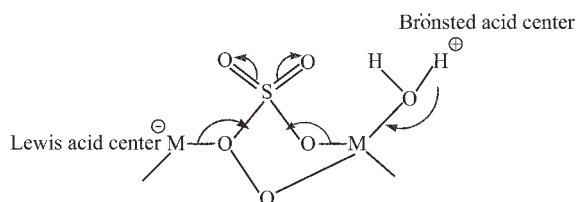
用 D/Max-rA 型 X 射线衍射仪分析催化剂的晶

体结构,采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), Ni 滤波片,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $1^\circ\sim 10^\circ$,步宽 0.02° ,扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用 Micromeritics ASAP2000 型比表面和孔径测定仪在液氮温度下测定固体酸催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线,测定前样品于 300°C 真空活化数小时至系统真空度达到 $6.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上。用 BET 法计算比表面积。在 Thermo Nicolet 公司傅立叶变换红外光谱仪 AVARTE360 上测定样品的 IR 谱,波数范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$,采用 KBr 压片法,室温扫描测定。催化剂酸强度用 Hammett 指示剂变色反应测定。

2 结果与讨论

2.1 固体超强酸成酸过程

前面曾经提到, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对 ZrO_2 等氧化物成酸的促进作用明显强于 SO_4^{2-} ^[12]。也就是说用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液比用相同浓度的 H_2SO_4 溶液浸渍得到的固体超强酸总酸量要大,这是因为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 是强的氧化剂,容易发生还原反应: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$, $E^\ominus = 2.01 \text{ V}$ ^[13]。与 SO_4^{2-} 比较,用同样浓度的溶液浸渍金属氧化物时, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不仅提供了较多的 S=O 键,而且有可能在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 还原反应过程中,因需要会从 Ti-O 配位共价键上夺取较多的电子,使金属外层缺失更多的电子(金属缺电子成为 L 酸中心)。而极性 S=O 键和缺电子金属结构是固体超强酸成酸的关键因素。从以下的电子结构也可以推测固体超强酸的成酸过程^[14]:



焙烧过程是催化剂的活化过程,不同类型的固体酸催化剂需要不同的焙烧温度。焙烧过程中配合物的 S=O 键产生吸电子诱导效应,使金属原子具有很强的接受电子能力(L 酸中心),呈现超强的酸性。低温度阶段主要是催化剂表面游离的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 脱除和脱水过程,高温阶段则为酸中心的形成过程,超温则会使金属氧化物晶化,而晶化物吸附能力差,超温也会使含硫物质分解,导致 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 以 SO_3 的形式流失^[13],超强酸结构受到破坏,失去催化活性^[12,14,15]。

2.2 焙烧温度的影响

焙烧是使催化剂具有活性的重要步骤。将在 $n_{\text{Ti}}/n_{\text{S}}=1:1$ 、陈化 12 h、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浸泡

5 h,然后置于马弗炉中焙烧 4 h 后制备的催化剂用于酯化反应,考察了酯化率随焙烧温度的变化关系,结果见图 1。

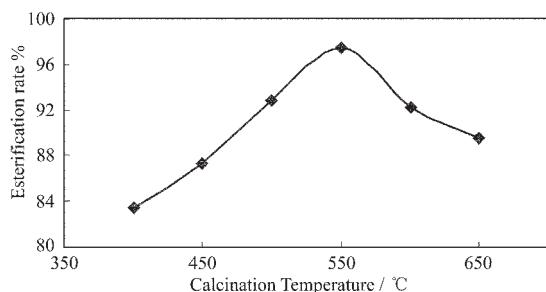


图 1 焙烧温度对催化活性的影响

Fig.1 Effect of calcination temperature on the activity of the catalyst

由图 1 可以看出,随焙烧温度升高催化剂的活性增加,至 550 °C 左右活性最高,此后活性随温度进一步升高而下降。这与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 体系在焙烧温度升高过程中样品的失硫量有关,适当的含硫量是此类固体超强酸体现其强酸性的保证^[12]。因为在焙烧过程中发生 2 个相反的过程:一方面被吸附的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与金属氧化物作用生成具有超强酸结构的表面物种——超强酸中心;另一方面当焙烧温度过高时,这种超强酸物种将分解放出 SO_3 ,降低了超强酸中心数。要获得足够强和尽可能多的酸中心,需要适当的焙烧温度,焙烧温度过高或过低都不利于催化剂表面活性结构的形成^[15]。本催化剂合适的焙烧温度为 550 °C 左右。

2.3 浸渍溶液浓度的影响

浸渍溶液的浓度必须控制恰当。溶液过浓,不易在催化剂表面和孔道内部很好地渗透,活性组分在载体上也就分布不均;溶液过稀,一次浸渍就达不到所要求的负载量,而要采用反复多次浸渍。本文采用一次浸渍,在 $n_{\text{T}}/n_{\text{S}}=1:1$,选用不同浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浸渍 5 h,550 °C 焙烧 4 h,考察了浸渍液浓度对

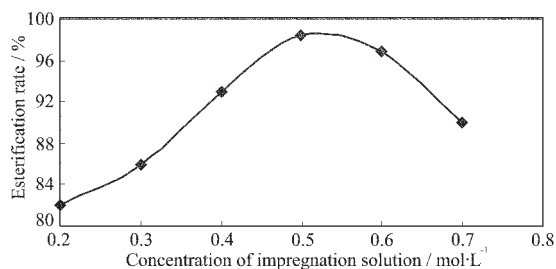


图 2 浸渍液浓度对催化活性的影响

Fig.2 Concentration of impregnating solution vs. the activity of the catalyst

催化活性的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,过硫酸根浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时催化活性最高。这可能是因为溶液浓度过稀,达不到所要求的负载量;而当溶液浓度过高时, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子不易在催化剂表面和孔道内部很好地渗透,使活性组分在载体上分布不均或催化剂表面酸强度偏大,使形成的吸附中间物不易脱附,导致催化活性下降,影响酯化效果。为此确定过硫酸根最佳浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 焙烧时间的影响

在 $n_{\text{T}}/n_{\text{S}}=1:1$,取浸渍液 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,浸渍时间为 5 h,于 550 °C 焙烧,通过改变焙烧时间,考察焙烧时间对催化活性的影响,结果见图 3。

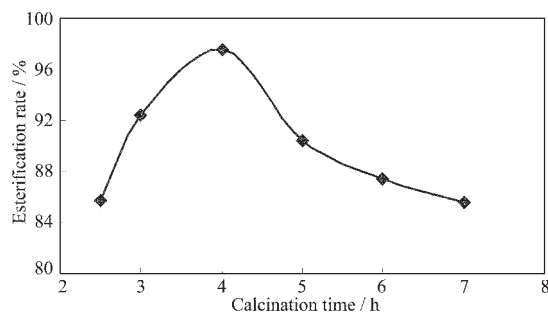


图 3 焙烧时间的影响

Fig.3 Calcination time vs. the activity of the catalyst

由图 3 可知,焙烧时间对催化活性的影响很大。焙烧时间大于 4 h,催化剂表面的活性中心结构受到破坏;焙烧时间小于 4 h,不够形成一定量的超强酸,同样催化活性下降。综合以上因素,确定 4 h 为最佳焙烧时间。

2.5 浸渍时间的影响

在 $n_{\text{T}}/n_{\text{S}}=1:1$,取浸渍液 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,550 °C 焙烧 4 h,改变在过硫酸根溶液中的浸渍时间。考察了浸渍时间对催化剂活性的影响,结果见图 4。

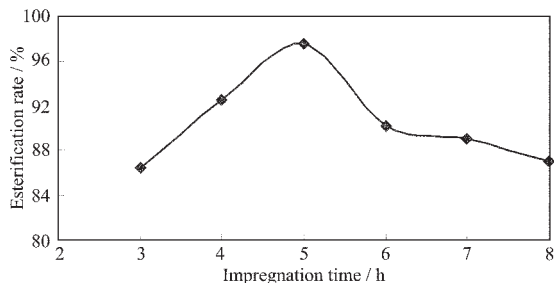


图 4 浸渍时间的影响

Fig.4 Impregnating time vs. the activity of the catalyst

由图 4 可知, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子的浸泡时间对催化剂的活性有较大的影响, 浸渍时间过长或过短都不利于催化活性的提高, 最佳的浸渍时间为 5 h。

2.6 Ti/Si 物质的量比对催化剂活性的影响

MCM-41 介孔分子筛的引入可增加催化剂的比表面积、提高活性、增强催化剂的机械强度以及提供附加的活性中心等^[9]。取浸渍液 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浸渍时间 5 h, 550°C 焙烧 4 h, 考察不同 $n_{\text{T}}/n_{\text{Si}}$ 对催化剂活性的影响, 结果见图 5。

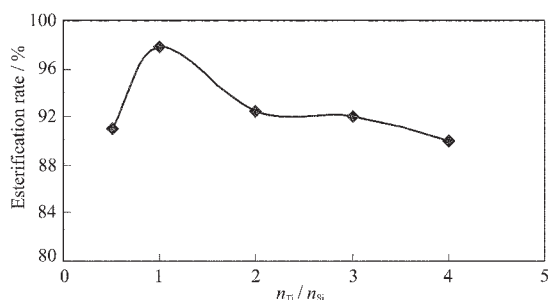


图 5 $n_{\text{T}}/n_{\text{Si}}$ 对催化活性的影响

Fig.5 $n_{\text{T}}/n_{\text{Si}}$ vs. the activity of the catalyst

由图 5 可知, 当 $n_{\text{T}}/n_{\text{Si}}=1$ 时, 酯化率最高。这是因为金属氧化物催化剂的活性不仅与表面结构有关, 而且与金属原子和氧原子的电负性大小有关。在 MCM-41 介孔分子筛表面和孔道内部引入 TiO_2 , 会改变原子的电子结合能, 从而改变催化剂表面原子的化学状态, 增加了催化剂的催化活性。

2.7 催化剂重复使用性

为了考察催化剂的重复使用效果, 在上述最佳条件下反应结束后过滤分离出催化剂, 烘干后用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浸泡 5 h (1 g 固体约用 15 mL 溶液浸渍), 置于马弗炉中于 550°C 焙烧 4 h, 在酯化反应中应用, 催化活性见表 1 所示。

表 1 催化剂重复使用的影响

Table 1 Effect of the repeated use of the catalyst on the esterification rate

Times of use	1	2	3	4	5	6
Esterification rate / %	99.3	98.2	98.0	96.3	90.0	87.3

由表 1 可知, 催化剂经再生后重复使用, 对酯化率的影响不大, 仍能保持很高的酯化率, 因此重复使用性能良好。

2.8 催化剂结构表征

对催化剂进行 XRD 分析, 结果见图 6。

由 XRD 图可以看出, 催化剂仍具有长程有序的一维六角介孔结构。用布拉格衍射公式 ($\lambda=2d\sin\theta$) 计

算了晶面指数 d_{hkl} 和晶胞参数 $a_0=\frac{2\sqrt{3}}{3}d_{100}$, 得到纯硅分子筛和催化剂的 d_{100} 分别为 3.98 nm 和 1.90 nm, a_0 分别为 4.59 nm 和 2.19 nm。与纯硅 MCM-41 的 XRD 图相比, 催化剂的峰形有一定程度的变化, 特别是 (100) 面的特征强吸收峰明显向高角度位移, 在 $3^\circ<2\theta<6^\circ$ 之间 2~3 个弱衍射峰大大减弱甚至消失, 这是因为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 附着在介孔分子筛孔道内壁和表面, 导致孔径有所减小, 孔形有所变化。

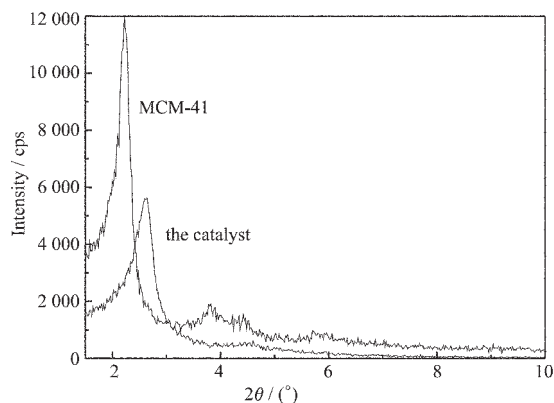


图 6 分子筛和固体超强酸催化剂的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the catalyst and MCM-41

比表面和孔径测试结果表明: 未负载的纯硅 MCM-41 的比表面积为 $998 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 主孔分布在 2.6 nm 左右; 负载后所得固体超强酸比表面积为 $211 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 主孔分布在 2.4 nm 左右。负载后样品的比表面、孔容和孔径均减小, 这显然与分子筛吸附了超强酸物质有关。传统的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的比表面一般在 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右^[14], 而本文中固体超强酸的比表面积高达 $211 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这显然是由于 MCM-41 介孔分子筛充当载体为催化剂提供了更多的可附着表面。

催化剂的 IR 光谱表明, 样品中不仅保存了原有 MCM-41 的特征峰 (1096 cm^{-1} , 806 cm^{-1} , 469 cm^{-1} , 973 cm^{-1})^[6], 而且还出现了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的特征吸收峰 (1188 cm^{-1} , 1401 cm^{-1})^[12]。说明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被成功负载, 且催化剂保持了原有的介孔结构, 这个结果与 XRD 表征结果一致。另外, 纯硅 MCM-41 介孔分子筛 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰, 在催化剂中发生明显红移, 出现在 3156 cm^{-1} , 这说明样品形成了质子酸, 且酸性较强。

用 Hammett 指示剂 (对硝基氯化苯, $H_0=-12.70$) 对催化剂酸强度进行了测定, 结果表明该催化剂能使对硝基氯化苯指示剂变色, 证明该催化剂属固体超强酸。

3 结 论

采用液相沉积法制备得到了 MCM-41 负载 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 的固体超强酸催化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ 。以乙酸和异戊醇的酯化反应作为探针反应,得到了制备此催化剂的最佳工艺条件为: $n_{\text{T}}/n_{\text{S}}=1, 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 溶液浸渍 5 h, 干燥后 550 °C 下焙烧 4 h。从成酸机理看, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对成酸具有促进作用。在乙酸和异戊醇的酯化反应中, 所得固体酸催化剂具有很高的催化活性: 在最优化条件下, 酯化率可达 98% 以上, 且可回收循环使用, 无废液排放。说明所得固体酸催化剂是一种良好的酯化催化剂。此外介孔结构的 MCM-41 作载体为超强酸提供了更多的比表面。

参考文献:

- [1] Hino M, Kobayashi S, Arata K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**:6439~6440
- [2] Yadav G D, Nair J. *J. Microporous and Mesoporous Mater.*, **1999**, **33**:1~48
- [3] Lei T, Xu J S, Tang Y, et al. *Appl. Catal. A*, **2000**, **192**: 181~188
- [4] Huang Y Y, Zhao B Y, Xie Y. *Appl. Catal. A*, **1998**, **173**:27~35
- [5] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710~712
- [6] ZHOU Chun-Hui(周春晖), ZHANG Bo(张 波), LI Qing-Wei(李庆伟), et al. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao(J. Chem. Eng. of Chinese Univ.)*, **2001**, **15**(5):425~428
- [7] YUAN Zhi-Ging(袁志庆), CAI Ye(蔡 晔), SHEN Lian(慎炼), et al. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao(J. Chem. Eng. of Chinese Univ.)*, **2002**, **16**(2):145~148
- [8] Chen C L, Cheng S, Lin H P, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **215**:21~30
- [9] LEI Ting(雷 霆), HUA Wei-Ming(华伟明), TANG Yi(唐颐), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(8):1240~1243
- [10] Hua W, Yue Y, Gao Z. *J. Mol. Catal. A*, **2001**, **170**:195~202
- [11] Matsubashi H, Tanaka M, Nakanura H, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **208**:1~5
- [12] SONG Guo-Xin(宋国新), WANG Lin(王 琳), XUE Hua-Xin(薛华欣), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2003**, **24**(1):131~134
- [13] FU Xian-Cai(傅献彩). *University Chemistry, Vol.2* (大学化学(下册)). Beijing: Higher Education Press, **1999**.706
- [14] LI De-Qing(李德庆), MI Zhen-Tao(米镇涛), *Huagong Jinzhan (Chemical Industry and Engineering Progress)*, **1996**, (4):5~10
- [15] YANG Shui-Jin(杨水金), BAI Ai-Min(白爱民), YU Xie-Qing(余协卿), et al. *Youji Huaxue(Chinese Journal of Organic Chemistry)*, **2004**, **24**(10):1262~1266
- [16] LIU Lei(刘 雷), ZHANG Gao-Yong(张高勇), DONG Jin-Xiang(董晋湘). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**, **20**(1):65~69