

微波辐射 sol-gel 制备纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 及其催化应用

张 扬, 邹佳智, 张昌昌, 杨星法, 庄吕超, 张立庆

(浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘 要: 采用微波辐射溶胶-凝胶法制备纳米级 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 以丙酸与正戊醇的酯化反应为探针反应, 探究催化剂制备条件对催化活性的影响。并且采用 Hammett 指示剂法、BET 法、XRD 和 TEM 进行表征。结果表明, 催化剂的最佳制备条件为乙酸 12 mL, 无水乙醇 10 mL, 去离子水 4 mL, 微波辐射功率 500 W。在常规加热条件下, 当酸醇摩尔比为 1 : 1.3, 催化剂用量为 0.7 g, 反应时间为 2 h 时, 产率为 98.11%。该方法制备得到的催化剂酸强度 $H_0 \leq -13.16$, 为固体超强酸, 催化剂比表面较大, 其中 TiO_2 为锐钛相, 且分布比较分散。

关键词: 丙酸正戊酯; 固体超强酸; 微波辐射; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TQ225.24; O643.32

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2016)01-0048-05

Nano $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ prepared by microwave radiation sol-gel method and its catalytic application

ZHANG Yang, ZOU Jiazhi, ZHANG Changchang, YANG Xingfa, ZHUANG Lüchao, ZHANG Liqing
(School of Biologocal and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Nanoscale $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalyst was prepared by tetra-n-butyl titanate, anhydrous ethanol and acetic acid with microwave-assisted sol-gel method. The catalytic activity affected by catalyst preparation condition between propionic acid and amyl alcohol esterification reaction was investigated. The characterization of catalyst was tested by Hammett tracer method, BET, XRD and TEM. The results showed that the best preparation condition of catalyst is acetic acid 12 mL, anhydrous ethanol 10 mL, ionized water 4 mL and microwave radiation power 500 W. Under the conventional heating and optimal esterification condition, the mole ratio of acid to alcohol is 1 : 1.3, the amount of catalyst is 0.7 g, the reaction time is 2 h, and the yield of n-pentyl propionate reaches 98.11%. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalyst is superacid with acid strength $H_0 \leq -13.16$, and the catalyst surface is bigger. The TiO_2 is sharp titanium phase, and the distribution is scattered.

Keywords: n-pentyl propionate; solid superacid; microwave radiation; sol-gel method

收稿日期: 2015-11-13

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y404082); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201411057012)

作者简介: 张 扬(1994—), 男, 浙江省宁波人, 2012 级制药工程专业本科生。

通信作者: 张立庆, 教授, 主要从事物理化学教学和催化研究。

丙酸正戊酯是具有甜的水果香气的无色透明液体,主要用于调合油漆和用作工业溶剂,还用于食用和酒用香精的配方中。其经典的合成方法是用浓硫酸催化,由丙酸和正戊醇酯化来合成的^[1]。此方法虽工艺比较成熟,但由于硫酸酸性很强,易引起副反应,而且会严重腐蚀设备并造成环境污染。因此,用固体超强酸代替浓硫酸进行催化合成丙酸正戊酯具有环保意义。微波作为现代新型的加热方式,具有明显的优点,如加热迅速、均匀、不存在温度梯度,可以使许多体系加快反应速率。Komarneni 等^[2]采用微波-水热法来制备纳米级 TiO_2 ,其具有加热迅速,微粒结晶速率较大,且节省能量等优点。笔者以钛酸四丁酯为钛源,用微波辐射溶胶-凝胶法制备纳米级 TiO_2 固体超强酸催化剂,并用于催化合成丙酸正戊酯,以探究催化剂制备条件对催化活性的影响,同时对催化剂的表面结构和形态形貌等进行表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙醇、乙酸、钛酸四丁酯、丙酸、正戊醇、浓硫酸,均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 催化剂制备

量取一定量的钛酸四丁酯、无水乙醇于 100 mL 烧杯中,磁力搅拌 20 min。量取一定量的乙酸逐滴加到烧杯中,继续搅拌 20 min;量取适量的去离子水,缓慢滴入烧杯中,继续搅拌 20 min。在一定温度和功率的微波中辐射至出现凝胶,继续用微波加热至干燥。粉体用去离子水浸泡过夜之后过滤,用去离子水洗涤。滤饼在 100 °C 下鼓风干燥 4 h。研钵研细,过 200 目筛。过筛后的粉末用 1 mol/L 的稀硫酸浸渍过夜之后过滤,滤饼在红外干燥箱中干燥 4 h。固体用马弗炉焙烧后即制成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。

1.3 催化剂表征

1.3.1 酸强度测定

用 Hammett 指示剂法测定催化剂表面的酸强度。

1.3.2 比表面测定

用美国康塔仪器公司生产的 ASIQC0000-4 型比表面测定仪。

1.3.3 XRD 表征催化剂晶相

催化剂晶相表征用荷兰 Panalytical 的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪,样品研磨过筛后,均匀平铺于载玻片上测定,X 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),电压 40 kV,电流 40 mA。

1.3.4 TEM 表征催化剂形貌特征

使用日本日立公司 H-7650 型透射电镜表征催化剂,无水乙醇悬浮催化剂样品,吸取少量悬浮液,滴于铜网支撑的碳膜上,等到乙醇自然挥发后,置于电镜内观察。

1.4 催化合成丙酸正戊酯

在带有分水器、冷凝回流装置、机械搅拌装置和温度计的 250 mL 三口圆底烧瓶中,依次加入丙酸 15.0 mL、正戊醇 28.1 mL、催化剂 0.7 g,加热反应液至回流状态并保持反应温度在 132~144 °C,冷凝回流 2 h。减压抽滤,将滤液转移至 500 mL 烧杯中,用饱和碳酸钠溶液中和至 pH 值为 7~8,将滤液倾入分液漏斗中,静置,分去水层。酯层用无水 MgSO_4 干燥约 4 h。蒸馏,收集 160~169 °C 的馏分,称重,计算产率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件对催化活性的影响

2.1.1 乙酸用量对催化活性的影响

在钛酸四丁酯 10 mL、乙醇 10 mL、去离子水 4 mL、微波辐射功率 500 W 的条件下,探究乙酸用量对合成产率的影响。从图 1 可以看出,酸催化剂在溶胶-凝胶法中,可以控制前驱体的水解与缩合反应速率

而得到纳米级 TiO_2 固体,在反应过程中形成凝胶网络,从而减弱相邻 TiO_2 粒子间的作用力^[3]。适量的乙酸可以促进纳米 TiO_2 的形成。

2.1.2 无水乙醇用量对催化剂催化活性的影响

在钛酸四丁酯 10 mL、乙酸 12 mL、去离子水 4 mL、微波辐射功率 500 W 的条件下,探究乙醇用量对合成产率的影响。由图 2 可以得出,乙醇的用量对催化剂的活性有较大影响,当乙醇用量为 10 mL 时,催化剂活性最高。乙醇为质子极性溶剂,对溶质有很好的溶解度,而且有利于过渡态电子的分散,当乙醇的量过多时,会导致溶质浓度过低。当乙醇用量较低时,会使水解过程中热量不能马上分散而影响催化剂的活性。

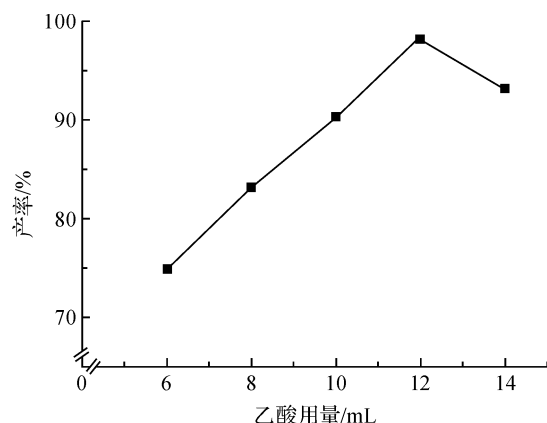


图 1 乙酸用量对产率的影响

Fig. 1 Effect of acetic acid dosage on production

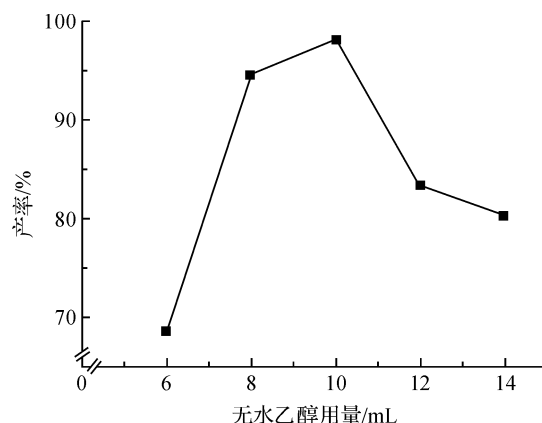


图 2 无水乙醇用量对产率的影响

Fig. 2 Effect of anhydrous ethanol dosage on production

2.1.3 去离子水用量对催化剂催化活性的影响

在钛酸四丁酯 10 mL、乙醇 10 mL、乙酸 12 mL、微波辐射功率为 500 W 的条件下,探究去离子水用量对合成产率的影响。由图 3 可以得出的结论为,加水量的多少会直接关系到水解产物的结构。水量的增加使水解平衡向右移动,凝胶化时间明显缩短;但当水量过大时,又会造成溶胶浓度太低,不利于凝胶化^[4]。

2.1.4 微波功率对催化剂催化活性的影响

在钛酸四丁酯 10 mL、乙醇 10 mL、去离子水 4 mL、乙酸 12 mL 的条件下,探究微波辐射功率对合成产率的影响。由图 4 可得,当反应器中存在温度梯度时,单分散 TiO_2 粒子不易形成。而微波具有加热迅速、均匀等优点,因此,在制备催化剂过程中其优势可以得到充分体现^[5]。在微波功率适宜时,制备的催化剂具有较高的活性。

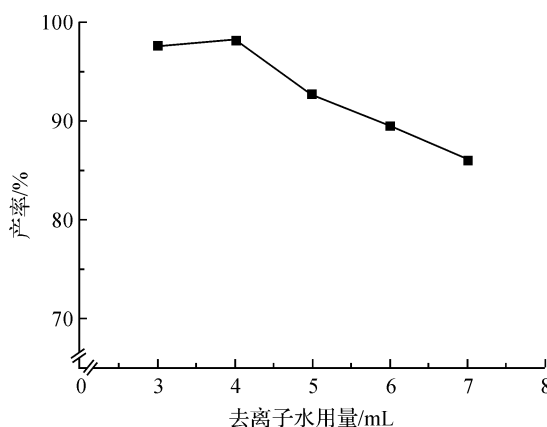


图 3 去离子水用量对产率的影响

Fig. 3 Effect of deionized water dosage on production

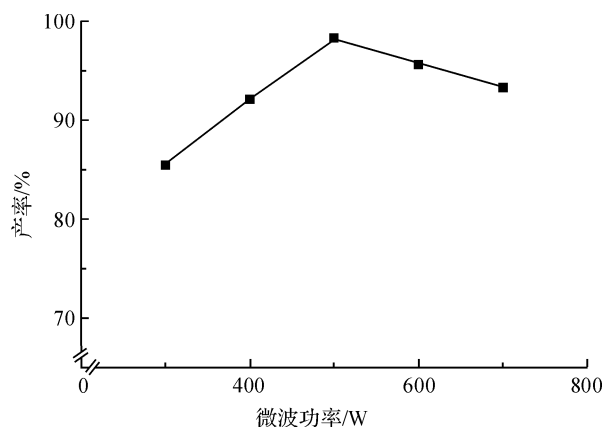


图 4 微波功率对产率的影响

Fig. 4 Effect of microwave power on production

2.1.5 焙烧温度对催化剂催化活性的影响

用上述条件制备得到 TiO_2 粉体,探究焙烧温度对催化剂合成产率的影响。由图 5 可知,焙烧温度对催化剂的催化活性有较大影响,随着焙烧温度的升高,酯化反应的产率增加,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大。随着焙烧温度进一步升高,酯化反应的产率下降。其可能的原因是催化剂表面 SO_4^{2-} 的流失和对酯化反应活性较低的金红石的产生^[6]。上述结果与催化剂的 XRD 表征结果一致。

2.1.6 焙烧时间对催化剂催化活性的影响

用上述最优条件制备得到 TiO_2 粉体,确定焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,探究焙烧时间对催化剂合成产率的影响。由图 6 可知,焙烧时间对催化剂活性有很大的影响,当焙烧时间为 3 h 时,催化剂的活性最强。焙烧时间太短,催化剂不能形成足够的活性中心;焙烧时间过长,则会使催化剂烧结,从而破坏活性中心,导致催化性能降低^[7]。

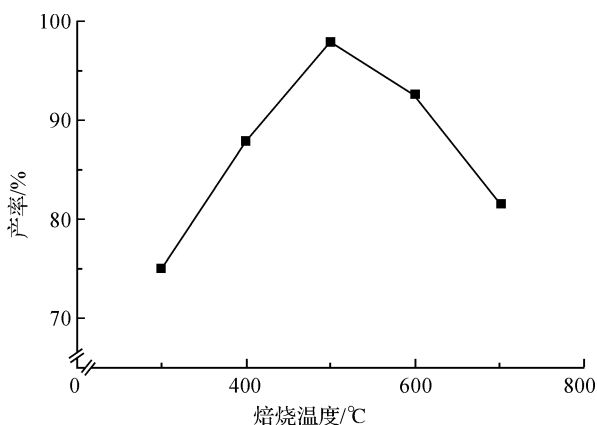


图 5 焙烧温度对产率的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on production

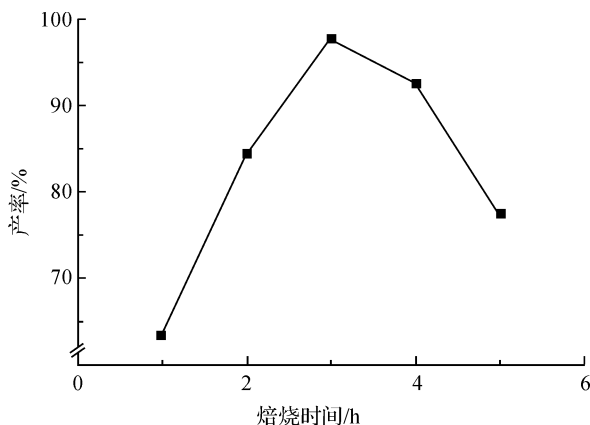


图 6 焙烧时间对产率的影响

Fig. 6 Effect of calcination time on production

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 催化剂酸强度测定

用 Hammett 指示剂法测定催化剂酸强度,结果表明,按最佳制备条件所制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂能使 Hammett 指示剂间硝基氯苯溶液呈黄色,表明该催化剂的酸强度 $H_0 \leq -13.16$,因此表明本实验所制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂是固体超强酸^[8]。

2.2.2 催化剂 XRD 分析

由图 7 可以看到,这 5 条谱线都有 TiO_2 锐钛相的衍射峰,不过在温度较低时峰形不是很明显,说明催化剂已经开始晶化。随着焙烧温度的升高,衍射角的特征峰越尖细,表明形成的晶面越完善,但是随着温度继续升高,逐渐出现金红石的吸收峰^[9]。因此,焙烧温度过高或过低都会降低催化剂的活性。

2.2.3 催化剂 TEM 分析

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂中, TiO_2 分布较为松散,基本呈多孔网状结构,这与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的比表面积较大相对应^[5]。从反应前的 TEM 图谱(图 8)中,可以清楚地看到催化剂的粒径达到纳米级,大约为 20 nm。而反应后的催化剂则部分烧结,且有结块(见图 9),使得比表面积降低,催化活性减小。

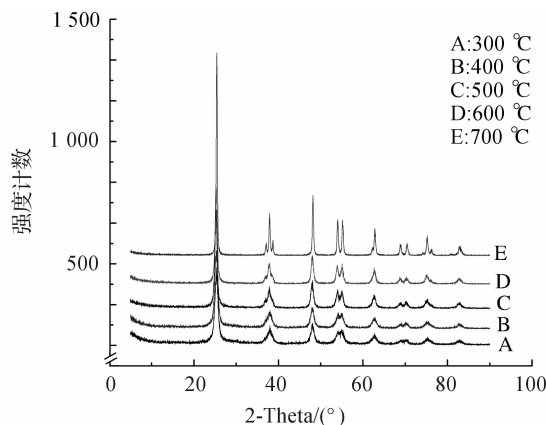
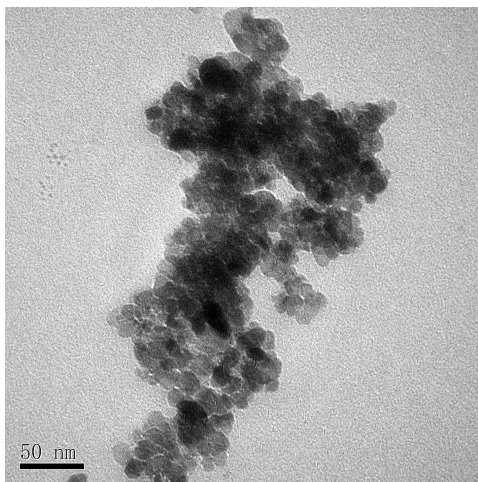
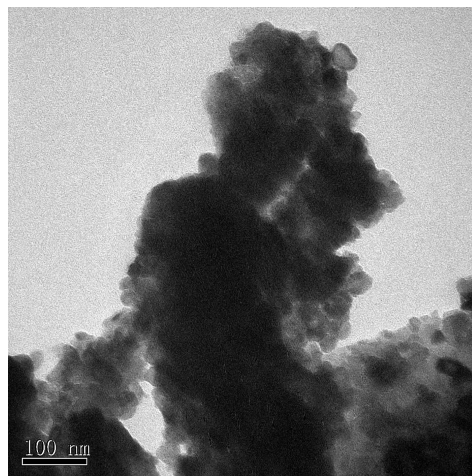


图 7 不同温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ catalyst in different temperatures

图 8 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 反应前的 TEM 谱图Fig. 8 TEM spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ before reaction图 9 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 反应后的 TEM 谱图Fig. 9 TEM spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ after reaction

2.2.4 催化剂比表面测试

用 BET 法测定催化剂的比表面,常规方法制备的催化剂的比表面为 $74.13 \text{ m}^2/\text{g}$,合成产率为 90.91% ;最优方法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂比表面为 $89.70 \text{ m}^2/\text{g}$,比常规方法制备的比表面积更大。这说明在制备催化剂的过程中采用微波辅助可以增加比表面,增大反应场所的面积,提高催化反应的产率。反应 1 次后,催化剂的比表面减小为 $60.91 \text{ m}^2/\text{g}$,合成产率为 81.95% ,这是因为催化剂在反应 1 次后有部分烧结、结块,从而导致比表面下降,催化效率降低。这与 2.2.3 中的结果一致。

2.3 微波辐射下固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的重复性测试

确定酸醇摩尔比为 $1:1.3$,将反应后的催化剂回收干燥,再次用于催化合成丙酸正戊酯。由图 10 分析可知,催化剂的活性随反应次数的增加而呈降低趋势,当反应进行到第 5 次时,所得产率较低。其主要原因:一是由于反应物和产物在催化剂表面吸附反应,碳及体系杂质会部分沉积在催化剂活性部位上而造成积碳,使催化剂活性下降^[10];二是催化剂表面上的 SO_4^{2-} 流失,使表面的酸中心数减少,导致固体酸强度减弱;三是在加热条件下,催化剂的结构因烧结而受到一定程度的破坏,导致活性下降。

2.4 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的再生性测试

反应 5 次后,催化剂用去离子水洗涤后在鼓风干燥箱内烘干。重新研磨,过 200 目筛,所得粉末用 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 浸渍过夜,减压抽滤、烘干,放入马弗炉内,在 500°C 下焙烧 3 h。将再生后的催化剂重新用于合成丙酸正戊酯,所得产率为 93.37% ,这与新制催化剂催化效果相比,产率降低较小。因此,在加热条件下,催化剂具有良好的再生性。

3 结 语

综上,以钛酸四丁酯、乙醇、乙酸为基本原料,采用微波辐射溶胶-凝胶法制备纳米级催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的最佳条件是:乙酸 12 mL ,无水乙醇 10 mL ,去离子水 4 mL ,微波辐射功率 500 W ,焙烧时间 3 h ,焙烧温度 500°C 。得到的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 粒径为 20 nm ,为纳米级催化剂;比表面积为 $89.70 \text{ m}^2/\text{g}$,且 TiO_2 的晶相为锐钛矿。

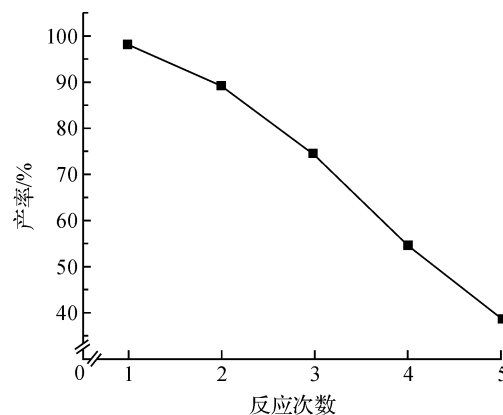


图 10 催化剂重复性测试

Fig. 10 Test of catalyst repeatability