

负载型纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体负载 SO_4^{2-} 催化剂的制备与催化性能研究

李 凝, 王 鹏

(桂林工学院 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004)

摘 要: 分别采用沉淀法、水解法和溶胶凝胶法制备了负载型纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 同时在复合载体表面负载 SO_4^{2-} 制成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂, 并将此催化剂用于 α -蒎烯异构化反应中. 用 XRD、FTIR、TPD 等手段对催化剂的晶相结构、比表面积、孔径分布、表面酸性等进行了表征. 结果表明, 三种方法所制备的催化剂均为纳米级且拥有着丰富而规则的孔结构, 水解法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 TiO_2 的平均粒径 (10.0 nm) 较小, 比表面积 (172.88 m^2/g) 较大, 平均孔径为 3.926 nm, 表面酸中心数和酸强度均高于沉淀法和溶胶凝胶法制备的催化剂, 在 α -蒎烯催化异构化反应中的具有较高的活性, α -蒎烯转化率为 82.76%.

关 键 词: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; α -蒎烯; 异构化

中图分类号: O63.32

文献标识码: A

我国有丰富的松节油资源, 目前对其深加工力度不够, 造成松节油这种可再生资源利用率过低, 特别以其为原料开发附加值高的深加工产品尤为不够. 在石油、煤这些不可再生资源日益减少的情况下, 以再生资源为原料开发一系列重要化工中间体是一个十分紧迫的任务. 松节油的主要成分是 α -蒎烯, 以 α -蒎烯为原料可以开发一系列精细化工产品或中间体, 其中 α -蒎烯异构化是松节油深加工的一条有益的途径. α -蒎烯异构化反应的主要制约因素是异构化催化剂的研发, 目前研究者主要集中在固体酸类催化剂, 文献[1~4]研究以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ (M_xO_y 为 ZrO_2 、 TiO_2 等) 为催化剂催化 α -蒎烯异构化的反应, α -蒎烯的转化率在 88~96% 之间, 异构化产物主要是蒎烯, 其组成在 35~56% 之间. 文献[5~6]以经热处理和离子交换的天然沸石为催化剂, 该催化剂在 α -蒎烯异构化反应中表现出较高活性, 主产物为蒎烯和柠檬烯, 其中蒎烯的组成在 10%~40%, 柠檬烯为 13%~30%. 文献[7~9]研究了经酸处理改性蒙脱石催化 α -蒎烯异构化的反应, 结果表明经酸化后的催化剂可使 α -蒎烯的转化率大大提高, 而蒎烯的组成为 39%~49%. 文献[10~11]研究了脱铝超稳 Y 型沸石催化 α -蒎烯异构化反应, 催化剂硅铝比的增加对反应有利, 产物

以蒎烯为主, 组成在 35%~49%. 无论是采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 催化剂还是分子筛类催化剂, 异构化产物分布较多, 含量低, 分离困难, 制约了 α -蒎烯异构化的应用. 基于此, 本文结合择形催化原理和纳米材料的优异催化性能, 分别用沉淀法、水解法和溶胶凝胶法在经过扩孔处理的 Al_2O_3 表面直接负载纳米 TiO_2 制备负载型纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 一方面克服了纳米 TiO_2 易团聚的缺点, 另一面充分利用 Al_2O_3 的孔结构, 使 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体不仅具有较大的比表面积, 又有适宜的孔径分布. 并以此复合载体负载 SO_4^{2-} 制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂, 催化 α -蒎烯异构化以提高蒎烯的选择性. 同时用 XRD、 NH_3 -TPD、FT-IR 等手段对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的晶相结构组成、表面酸特性、比表面积和孔结构进行了表征, 以 α -蒎烯异构化为探针反应, 考察了催化剂的活性和异构化产物的分布.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 Al_2O_3 载体的制备 称取 50 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于少量去离子水中, 加入 5 g 聚乙二醇 (PEG-20000) 为扩孔剂, 搅拌均匀后加入 10% 氨水, 调节

收稿日期: 2008-03-08; 修回日期: 2008-05-18.

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划课题 (桂科攻 0630004-1D) 和广西科学基金项目 (桂科自 0728217) 资助课题.

作者简介: 李 凝, 男, 生于 1970 年, 副教授, 博士.

pH 值至 10~11. 90 ℃ 密闭陈化 18 h, 120 ℃ 干燥 5 h. 于马弗炉中 650 ℃ 焙烧 4 h, 得 Al_2O_3 载体.

1.1.2 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体的制备

1.1.2.1 沉淀法 将 10 mL 的 TiCl_4 缓慢滴加于无水乙醇中, 加入 1 g Al_2O_3 载体, 搅拌条件下加入 10% 氨水, 调节 pH 值至 8, 常温下陈化 18 h, 抽滤并用去离子水洗涤除去 Cl^- (用硝酸银溶液检验), 微波干燥, 于 450 ℃ 焙烧 4 h, 得 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 标记为 TA-CD.

1.1.2.2 水解法 将 10 mL 的 TiCl_4 缓慢滴加于去离子水中, 加入 1 g Al_2O_3 载体, 搅拌条件下加热沸腾使其彻底水解, 常温下陈化 18 h, 抽滤并用去离子水洗涤除去 Cl^- (用硝酸银溶液检验), 微波干燥, 于 450 ℃ 焙烧 4 h, 得 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 标记为 TA-SJ.

1.1.2.3 溶胶凝胶法 将 10 mL 的钛酸四正丁酯缓慢滴加于 10 mL 无水乙醇中, 加入 2 mL 冰醋酸为抑制剂, 强力搅拌形成溶胶, 加入 1 g Al_2O_3 载体, 搅拌条件下加入去离子水直至形成凝胶, 常温下陈化 18 h, 抽滤并用去离子水洗涤, 微波干燥, 于 450 ℃ 焙烧 4 h, 得 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 标记为 TA-RJ.

1.1.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸的制备 以 1 mol/L 的 H_2SO_4 浸渍 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载体 24 h, 过滤除去过量的 H_2SO_4 溶液, 微波干燥, 于马弗炉中 500 ℃ 焙烧 3 h, 得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 采用荷兰 PANalytical B. V. 公司 X'Pert PRO X 衍射仪进行测试. 实验条件: 铜靶, 管电压 45 kV, 管电流 55 mA, 扫描速率 $1^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$. 用美国 Quantachrome 公司生产的 NOVE—1200e 型比表面积与孔径测定仪测定复合载体的比表面积与孔结构. 红外光谱分析 (IR) 在 Nicolet A-VATAR 360 FT-IR 光谱仪上进行, 将经过吡啶吸附的样品在玻璃板上涂膜, 干燥后与溴化钾压片. NH_3 -TPD 实验在天津先权公司的 TP-5000 多用吸附仪上进行, 称取 0.1 g 催化剂装于反应管内, 室温吸附 NH_3 30 min 后切换 N_2 (40 mL/min) 于 120 ℃ 吹扫至基线平直. 然后以 $10^\circ/\text{min}$ 速率升温至 600 ℃. 记录流出曲线即得 NH_3 -TPD 曲线.

1.3 催化剂活性评价

在装有回流冷凝器、电动搅拌器和温度计的

250 mL 三口瓶中按一定比例加入 α -蒎烯、醋酸与催化剂, 搅拌并加热至 150 ℃ 反应 2 h, 过滤. 样品用上海精密仪器公司生产的 GC112A 型气相色谱仪进行分析, FID 离子火焰检测器, OV-101 (30 $\times$ 0.3 mm) 毛细管柱, 检测温度 250 ℃, 进样温度 250 ℃, 程序升温.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相结构

图 1 是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA}$ 样品的 XRD 图, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA}$ —

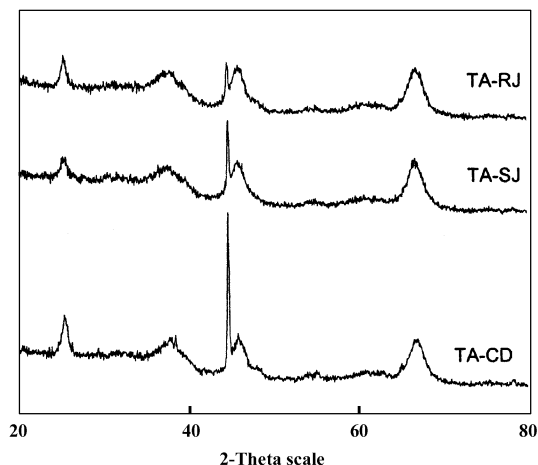


图 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

CD、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-RJ}$ 三个催化剂的 XRD 谱图较为相似, 在 $2\theta = 44.6^\circ$ 、 45.9° 和 66.7° 处出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰. 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 54.5° 出现锐钛矿型特征衍射峰, 表明经过 450 ℃ 的焙烧 TiO_2 以锐钛矿型为主. TA-SJ 样品中 TiO_2 的 101 和 004 晶面特征峰 (25.3° 和 37.8°) 峰形较为弥散, 表明用水解法制备的 TA 复合载体中 TiO_2 粒径较小或结晶不完全. 谱图中未见其它特征衍射峰, 表明 TiO_2 仅负载在 Al_2O_3 表面, 没有生成新的复合氧化物或固溶体. 根据 Scherrer 公式计算 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-CD}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-RJ}$ 三个样品中的 TiO_2 平均粒径分别为 18.3 nm, 10.0 nm, 16.2 nm, 结果表明水解法所制备的复合载体中 TiO_2 粒径最小, 这可能因为当 TiCl_4 溶于水会迅速生成 $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, 升高体系温度后 $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ 会经历电解和再次水解最终生成 TiO_2 [12], 而这一过程较为缓慢, 使得其粒径较小.

2.2 催化剂的比表面积与平均孔径

根据表 1 可知, 催化剂比表面积、平均孔容、

表 1 载体的不同制备方法对比表面积和平均孔径的影响

Table 1 Effect of preparation methods of supports on surface area and average pore radius

Sample	Surface aeva (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore radius (nm)
SO ₄ ²⁻ /TA-CD	148.42	0.22	3.019
SO ₄ ²⁻ /TA-SJ	172.88	0.33	3.926
SO ₄ ²⁻ /TA-RJ	155.21	0.28	3.275

平均孔径随 TiO₂ 粒径的减小而增大. 水解法有利于 TiO₂ 在 Al₂O₃ 载体上均匀分布, 所形成的粒子较小, 对 Al₂O₃ 的孔堵塞程度小, 从而得到较大的比表面积、平均孔容和孔径. 而其它方法所得粒子相对较大, 在一定程度上堵塞了载体 Al₂O₃ 的孔道, 造成比表面积、孔容和孔径的下降. 图 2 为不同方法制备的催化剂的孔径分布图, 各催化剂均呈单峰型分布, 最可几孔径分布随 TiO₂ 粒径的减小而增大, 其孔径主要分布在 2.3 ~ 6.2 nm 之间, 孔径分布较窄. 水解法制备的催化剂的表面积较大 (172.88 m²/g), 平均孔容与孔径也均大于其它两种方法所得催化剂. 图 3 为催化剂的 N₂ 等温吸附曲线, 3 个图较为相似可归属为 Langmuir IV 型, 为典型的介孔物质的吸附类型, 样品在 0.8 ~ 1.0 范围出现明显

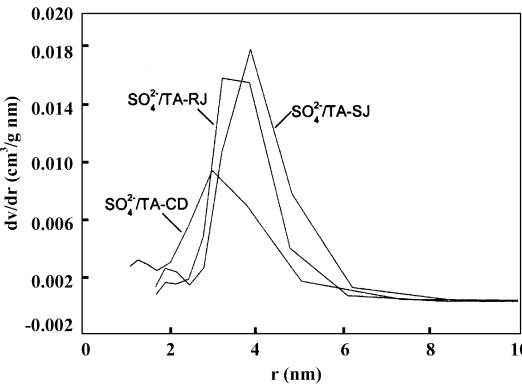


图 2 不同方法制备的 SO₄²⁻/TiO₂/Al₂O₃ 催化剂的孔径分布

Fig. 2 Pore diameter distribution of SO₄²⁻/TiO₂/Al₂O₃ prepared by various methods

的滞后环, 说明催化剂拥有丰富的孔道.

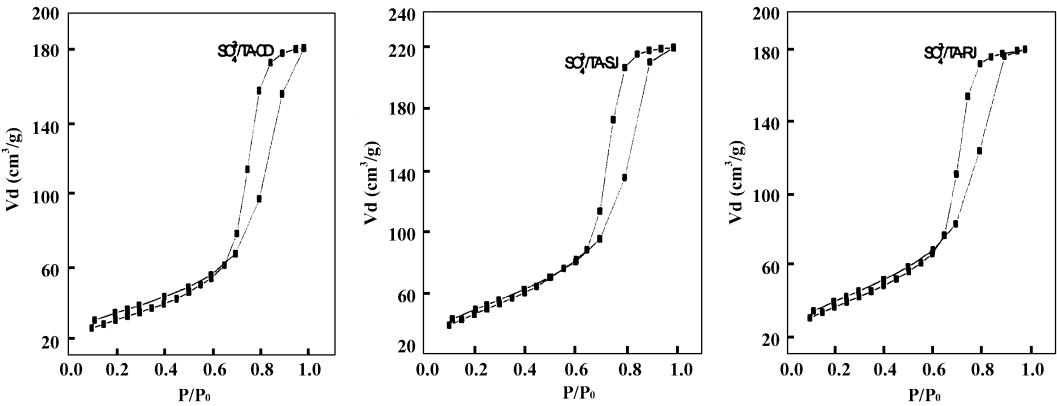


图 3 不同方法制备的 SO₄²⁻/TiO₂/Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 等温吸附线

Fig. 3 N₂ adorption isotherms of SO₄²⁻/TiO₂/Al₂O₃ prepared by various methods

2.3 催化剂的 FTIR 表征

图 4 是催化剂的 FTIR 图, 结果表明, SO₄²⁻/TA-CD、SO₄²⁻/TA-SJ 和 SO₄²⁻/TA-RJ 在 1 060、1 150 和 1 230 cm⁻¹ 有 3 个较为明显的吸收峰, 这 3 个峰被认为是由 SO₄²⁻ 在氧化物上双配位吸附结构所引起^[13], SO₄²⁻/TA-SJ 样品各峰吸收较强, 说明样品表面 SO₄²⁻ 负载量较大. 1 650 和 3 450 cm⁻¹ 为样品表面吸附水的 -OH 弯曲振动和伸缩振动吸收峰, 表明样品较易吸水, 这是催化剂形成 B 酸中心的必要保证. 图 5 为催化剂的 Py-FTIR 图, 吡啶分

子在 L 酸中心和 B 酸中心吸附形成的 PyL 和 PyH⁺ 物种分别在 1 450 cm⁻¹ 和 1540 cm⁻¹ 产生特征吸收峰, 1 490 cm⁻¹ 为这两种酸中心共同作用的结果. 各样品均在 1 454 cm⁻¹ 和 1 540 cm⁻¹ 处有吸收峰, 说明 SO₄²⁻/TA 催化剂中既有 B 酸中心又有 L 中心存在. SO₄²⁻/TA-SJ 各峰吸收较强, 说明催化剂酸强度较大.

2.4 催化剂的 NH₃-TPD 分析

图 6 是催化剂的 NH₃-TPD 曲线图, SO₄²⁻/TA-CD 的 NH₃-TPD 曲线分别在 209 和 319 °C 处出现两

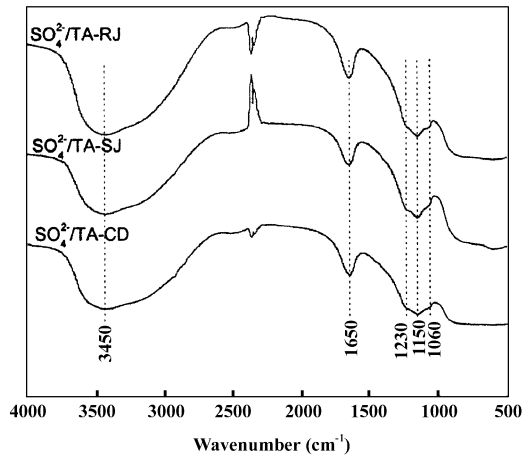


图 4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 FTIR 图
Fig.4 FTIR spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

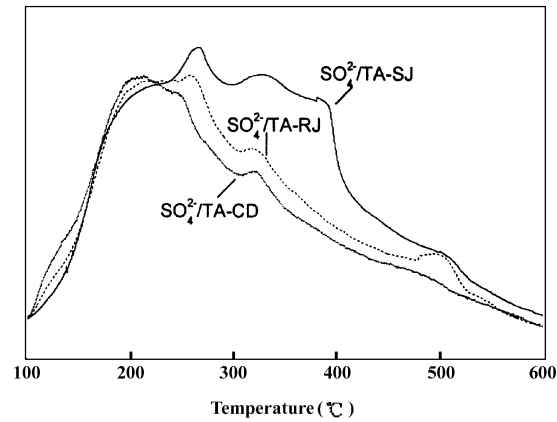


图 6 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 -TPD 图
Fig.6 NH_3 -TPD profiles of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

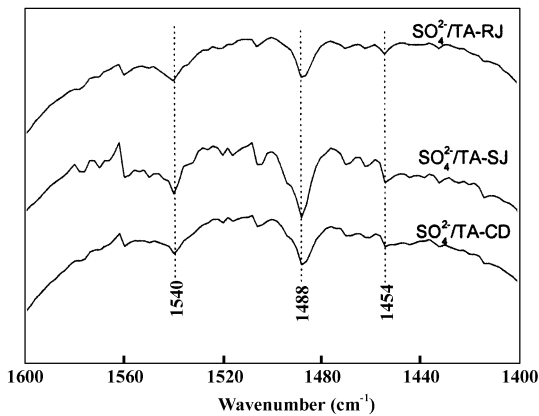
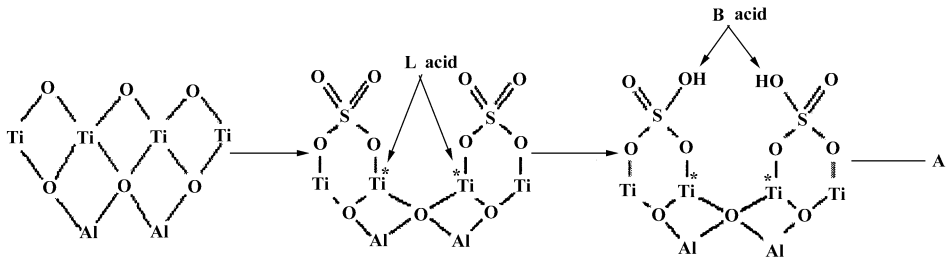


图 5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 Py-FTIR 图
Fig.4 Py-FTIR spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

个明显的脱附峰， $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 的 NH_3 -TPD 曲线分别在 265、330 和 505 $^{\circ}\text{C}$ 处出现 3 个明显的脱附峰， $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-RJ}$ 的 NH_3 -TPD 曲线分别在 259、322 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 出现 3 个明显的脱附峰， $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 样品的各峰温相对较大，表明催化剂表面酸中心强度较大，这与催化剂中 TiO_2 粒径较小有关， TiO_2 粒径越小其与载体的相互作用就越大，在 $\text{Al}-\text{O}$ 键的诱导下， Ti^+ 带有较多正电荷，使得 SO_4^{2-} 便较容易被负载，在 SO_4^{2-} 强电负性作用下， Ti^+ 带上更多正电荷而形成强 L 酸中心，而 Ti^+ 的强 L 酸性会使相邻的 SO_4^{2-} 上吸附羟基所形成的 $\text{SO}-\text{H}$ 键得到弱化，使得质子更容易离去形成强的 B 酸中心^[14]（其变化如 A 式所示），所以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 催化剂的各酸中



心强度均强于其它催化剂。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 催化剂的峰面积较大，说明催化剂表面酸量较大。

2.4 催化剂活性与异构化产物分布

表 2 结果表明， $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 催化剂的 α -蒎烯转化率最高， $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-CD}$ 的最低。 所参与的反应中 α -蒎烯的转化率与催化剂表面酸中心数和强度以及催化剂的比表面积和孔径分布有关。 催化剂表面酸中心数越多、酸强度越强、比表面积和孔径越

大，其活性越高。 不同方法所制备的复合载体催化剂的异构化产物中都以蒎烯为主产物，其百分含量随催化剂孔径增大而增大，这是因为较小的孔径会限制大分子半径的蒎烯的生成^[15]， $\text{SO}_4^{2-}/\text{TA-SJ}$ 催化剂孔径较大，提高了蒎烯的选择性。 在 α -蒎烯异构化反应中，催化剂的表面酸中心数和酸强度及催化剂的孔径分布是影响异构化产物分布的主要因素。

表 2 SO₄²⁻/TiO₂/Al₂O₃ 催化剂对异构化反应的影响

Table 2 Effect of various SO₄²⁻/TiO₂/Al₂O₃ catalysts on isomarization

Sample	α-pinene conversion(%)	Distribution (GC, %)				
		Camphene	α-terpinene	Limonene	γ-terpinene	Terpinolene
SO ₄ ²⁻ /TA-CD	67.33	77.72	6.52	10.50	3.21	1.93
SO ₄ ²⁻ /TA-SJ	82.76	81.80	5.31	8.51	2.93	1.18
SO ₄ ²⁻ /TA-RJ	70.09	78.25	5.93	9.65	3.12	1.7

3 结 论

分别采用沉淀法、水解法和溶胶凝胶法所制备的复合载体 SO₄²⁻/TA 催化剂中，水解法所得到的复合载体催化剂中 TiO₂ 平均粒径较小，比表面积和孔径较大，而且具有较多的表面酸中心数和较高的酸强度。在 α-蒎烯异构化反应中，水解法所制备的复合载体催化剂具有较高活性且在异构化产物中蒎烯百分含量最高，表明催化剂的表面酸中心数和酸强度及催化剂的孔结构均会影响异构化反应的活性与选择性。

参考文献：

[1] Comelli N A, Ponzi E N, Ponzi M I. *J. Chem. Eng.* [J], 2006, **117**(2): 93 ~ 99

[2] Luo Jing-yue(罗金岳), Ni Chuan-gen(倪传根), Wang Zhi-guo(王志国), *et al J. Nanjing Forestry Univer.* (Natur Sci Edition)(南京林业大学学报(自然科学版)) [J], 2004, **28**(3): 51 ~ 54

[3] Wang Ya-ming(王亚明), Xie Hui-ding(谢惠定), Huang Wei-li(黄伟莉). *Chem. Ind Forest Prod.* (林产化学与工业) [J], 2002, **22**(4): 10 ~ 14

[4] Luo Jing-yue(罗金岳), Yang Yun(杨 云), Fan Yi-min(范一民), *et al. Chem. Ind. Forest Prod.* (林产化学与工业) [J], 2004, **24**(2): 15 ~ 19

[5] a Akpolat O, Gündüz G, Ozkan F, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2004, **265**(1): 11 ~ 22
b Peng Shao-hong(彭少洪), Zhong Li(钟 理). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 245 ~ 248

[6] Özkan F, Gündüz G, Akpolat O, *et al. J. Chem. Eng.* [J], 2003, **91**(2 ~ 3): 257 ~ 269

[7] Volzone C, Masini O, Comelli N A, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2001, **214**(2): 213 ~ 218

[8] Yadav M K, Chudasama C D, Jasra R V. *J. Mol. Catal. A(Chem.)* [J], 2004, **216**(1): 51 ~ 59

[9] Beşün N, Özkan F, Gündüz G. *Appl. Catal. A* [J], 2002, **224**(1 ~ 2): 285 ~ 297

[10] Guo Jian-ping(郭建平), Yin Du-lin(尹笃林). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2002, **16**(3): 213 ~ 216

[11] Yuan Xian-you(袁先友), Yin Du-lin(尹笃林), Li Qian-he(李谦和), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1996, **10**(6): 435 ~ 439

[12] Wei Shao-dong(魏绍东), Yin Dao-chun(殷道纯). *Modern Paint & Finishing* (现代涂料与涂装) [J], 2006, **5**: 45 ~ 50

[13] Yamaguchi T, Jin T, Tanabe K. *J. Phys. Chem.* [J], 1986, **90**(12): 3 148 ~ 3 152

[14] Clearfield A, Serrette G P D, Khazi-Syed A H. *Catal. Today* [J], 1994, **20**(2): 295 ~ 312

[15] Wang Ya-ming(王亚明), Yang Xian-wan(杨显万). *Chem. Ind. Forest Prod.* (林产化学与工业) [J], 1999, **19**(3): 1 ~ 6

Preparation of the Sulfated $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst and the Characterization of the Catalytic Property

LI Ning, WANG Peng

(*Department of Material and Chemical Engineering, Guilin university of Technology, Guilin Guangxi 541004*)

Abstract: Precipitation method、hydrolysis method、Sol-gel method were applied to prepare the nano-meter supported $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite supports. Catalyst of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ which were prepared by supporting SO_4^{2-} on the surface of the composite supports were used in the isomerisation of α -pinene. Surface area, pore diameter, crystal structure and acid strength of the catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transformation infra-red (FTIR), and temperature-programmed desorption (TPD), et al. The results indicated that the grain size of TiO_2 (10.0 nm) in the composite supports prepared by hydrolysis method was smaller with the bigger surface area ($172.88 \text{ m}^2/\text{g}$) and average pore diameter of 3.926 nm. The acid center and acid strengths were higher than all the others. The catalyst prepared by hydrolysis showed higher activity towards α -pinene isomerisation. α -pinene conversion ratio was 82.76%.

Key words: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; α -Pinene; Isomerisation