

文章编号: 1001-3555(2007)06-0515-05

# SiO<sub>2</sub> 含量对钛/硅复合氧化物聚酯催化剂性能的影响

杨景辉\*, 孔凡滔, 马新胜

(华东理工大学 国家超细粉末工程研究中心, 上海 200237)

**摘要:** 研究了钛/硅复合氧化物聚酯催化剂中, 二氧化硅含量对聚对苯二甲酸乙二醇酯缩聚反应的影响. 催化剂 XRD 谱图表示, 增加二氧化硅含量会抑制二氧化钛的结晶. 随着二氧化硅含量的增加, 钛/硅催化剂表面 Lewis 酸的数目和强度都减小. 比表面积和 Lewis 表面酸性都会影响钛/硅催化剂的活性.

**关键词:** 钛/硅催化剂; 缩聚; 聚对苯二甲酸乙二醇酯

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A

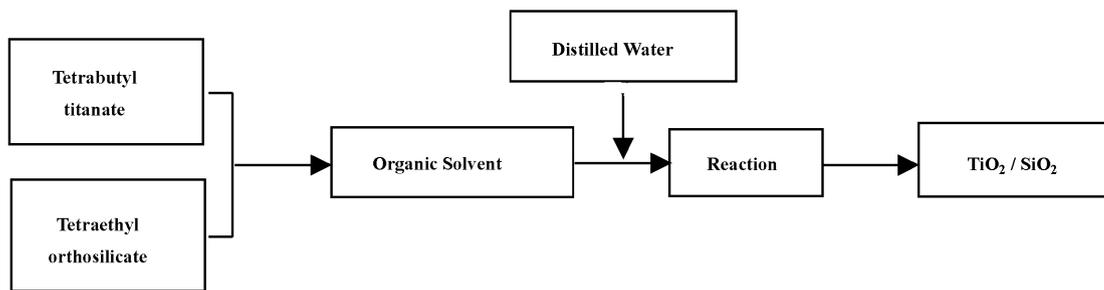
聚酯是一类应用广泛的合成材料, 其中聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)由于具有良好的成纤性能, 而引人注目. 目前, 聚酯工业生产中所使用的催化剂主要为铈化合物, 如三氧化二铈, 醋酸铈, 乙二醇铈等. 含铈的化合物由于可能会对环境和人体造成危害, 而引起人们的广泛关注. 目前许多国外 PET 生产厂商都在致力于开发新型非重金属聚酯催化剂, 其中钛系催化剂由于其较高的催化活性而倍受关注<sup>[1,2]</sup>. 在钛系催化剂中, 人们发现 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物可用作聚酯缩聚催化剂, 其催化活性远远高于传统的铈类催化剂, 同时对酯交换反应也有催化活性<sup>[3,4]</sup>. 但是对该类催化剂中 SiO<sub>2</sub> 的作用很

少有人进行研究<sup>[5]</sup>. 我们主要通过测试不同 SiO<sub>2</sub> 含量的钛/硅复合氧化物聚酯催化剂的结晶性能、表面酸性、孔结构及催化活性, 研究了 SiO<sub>2</sub> 含量对钛/硅复合氧化物聚酯催化剂性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

钛/硅混合氧化物催化剂由上海华明高技术(集团)有限公司提供, 是采用醇盐水解的方法制备, 其工艺流程如图 1 所示, 具体制备方法可参照专利<sup>[6]</sup>.



图式 1 钛硅混合氧化物制备工艺流程

Scheme 1 Technical route for preparing TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

### 1.2 聚酯合成反应

聚酯合成反应在 2L 不锈钢合成反应釜内进行. 将对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)(PTA: EG = 1:1.3)和催化剂(100 ppm 以 PTA 为基准)的混合

物放入反应釜, 加压进行酯化反应, 酯化率达到 95% 以上, 抽低真空进行预缩聚, 预缩聚 1 h 后抽高真空进行高真空缩聚, 真空度控制在 60 Pa 以下. 高真空缩聚 2 h 后, 反应结束.

收稿日期: 2006-09-08; 修回日期: 2007-04-17.

基金项目: 上海市青年科技启明星计划(04QMX1478)和上海市科委科技攻关计划(055211009)资助项目.

作者简介: 杨景辉, 男, 生于 1974 年, 副研究员; E-mail: jhyang@ecust.edu.cn.

### 1.3 催化剂的分析和表征

催化剂的 X-射线衍射采用 D/max2550 型 X-射线衍射仪(日本理学), Cu 靶,  $K\alpha = 0.154056 \text{ nm}$ ; 表面酸性采用 Nicolet NEXUS 470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国), 以吡啶作为吸附质; 孔结构分析采用 Micromeritics ASAP2400 型全自动快速比表面积及孔隙度分析仪(美国); 聚酯产品的 b 值采用测色仪(Hunterlab, 美国); 聚酯的特性粘度采用乌氏粘度计按照 GB/T14190-93 的方法进行测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SiO}_2$ 含量对催化剂结晶性能的影响

从 XRD 的测试结果可以发现随着催化剂中  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 样品的结晶性能发生了明显的变化. 不含  $\text{SiO}_2$  的 a 催化剂在  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  处理后已经形成锐钛矿结构, b 催化剂的衍射谱图中只有很细微的  $\text{TiO}_2$  结晶峰出现, 晶粒发育很不完整, 而在  $\text{SiO}_2$  含量最高的 c 催化剂经过同样的热处理后, 仍然呈无定形状态.

对比 a、b、c 3 个样品的 XRD 结果, 可以认为所使用的钛/硅催化剂并非只是  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  两种氧化物的简单混合, 而是形成了钛/硅复合氧化物, 即在催化剂中存在 Ti-O-Si 键. 文献中也曾报道过  $\text{SiO}_2$  的存在会使  $\text{TiO}_2$  在更高的温度下结晶<sup>[7, 8]</sup>, 这一现象的产生可能是由于形成了 Ti-O-Si 键的缘故<sup>[9]</sup>. 因此, 我们可以通过调整催化剂中  $\text{SiO}_2$  的含量, 调制催化剂的各种性能, 从而达到优化催化剂的效果.

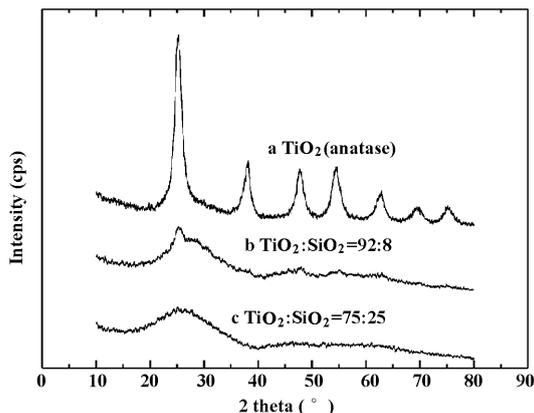


图1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of catalyst samples

### 2.2 $\text{SiO}_2$ 对催化剂表面酸性的影响

催化剂的表面酸性质采用吡啶吸附的方法进行研究, 室温下催化剂吸附吡啶的红外光谱图如图 2 所示. 对不同温度下脱附吡啶后催化剂 L 酸和 B 酸吸收峰的积分面积如表 1 所示.

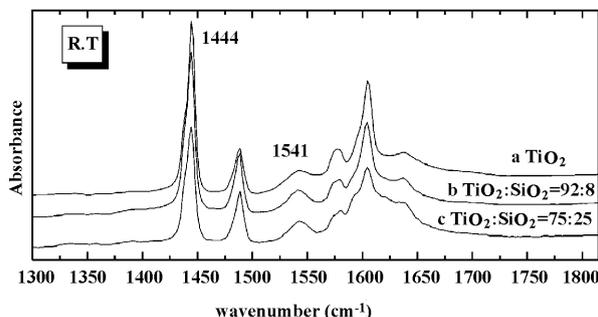


图2 室温下催化剂吸附吡啶的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of catalyst adsorbed pyridine at room temperature

表1 不同脱附温度下催化剂的 B 酸, L 酸的吸收峰面积\*

Table 1 The peak areas of B acid and L acid of catalysts at different desorption temperature

Desorption temperature ( $^\circ\text{C}$ )	B acid peak areas ( $1\ 543 \text{ cm}^{-1}$ )			L acid peak areas ( $1\ 444 \text{ cm}^{-1}$ )		
	a	b	c	a	b	c
R. T.	0.783	0.981	0.972	6.006	5.760	4.779
100	0.594	0.710	0.764	4.121	3.484	2.829
150	0.417	0.492	0.602	3.346	2.527	2.086
200	0.181	0.266	0.430	2.601	1.826	1.530
250	0.027	0.102	0.193	1.973	1.208	1.072
300	-	-	-	1.492	0.713	0.755

\* a:  $\text{TiO}_2$ ; b:  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 92:8$ ; c:  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 75:25$

在 PET 的合成过程中, 金属催化剂主要起 Lewis 酸的作用, 即提供空的电子轨道与反应物中酯基上的羰基氧提供的孤对电子形成配位共价键,

从而增加了羰基上碳原子的正电性, 使碳原子更容易与羧基酯基中羟基上的氧结合, 使反应不断进行下去<sup>[10, 11]</sup>. 对其它聚酯类化合物的研究也表明, 金

属与氧的配位能力对催化剂有重要影响<sup>[12]</sup>. 所以对催化剂表面酸性质的表征对研究催化剂的催化活性具有重要意义.

从表1的结果看, 3种催化剂的表面均主要为L酸中心(对应于1 444 cm<sup>-1</sup>处的吸收谱带), 而B酸中心(对应于1 543 cm<sup>-1</sup>处的吸收谱带)则相对较少. 由于低温下能吸附吡啶的包括强酸中心和弱酸中心, 而高温下仍未脱附的吡啶只能吸附于强酸中心上, 所以低温下吸附吡啶的谱带面积正比于催化剂表面的总L酸中心数, 而高温下仍未脱附的吡啶的谱带面积正比于催化剂表面的强L酸中心数, 而两者面积之差正比于催化剂表面的弱L酸中心.

从表1的数据可以发现, a、b、c 3种催化剂随着SiO<sub>2</sub>含量的增加, 总L酸中心的数目在减少, 而且随着温度的升高, L酸的峰面积在减少, 即L酸的酸中心的数目在减少. 而3种催化剂的B酸中心数目的变化规律与L酸正相反, b与c在室温时总的B酸中心数基本相同, 都比a催化剂的B酸数目多, 而随着温度的升高, c的B酸积分面积要比a和b都大, 也即随着SiO<sub>2</sub>含量的增加, 催化剂的B酸的强酸中心数目增加.

在TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>复合氧化物中, Ti、Si原子周围为正电荷, 而O周围为负电荷. Ti原子带有较大的正电荷, 而Si原子次之, 所以Ti原子比Si原子有更强的接受电子的能力, 是催化剂表面L酸强酸中心的主要来源. 随着催化剂中Si含量的增多, 则相应的Ti原子数量减少, 这是导致催化剂中的L酸中心的数目减少, 特别是L酸的强酸中心数目减少的主要原因. 氨的TPD曲线同样可以证明L酸的酸性随着Si的结合而逐渐减弱<sup>[13]</sup>. 相反, B酸酸性中

心数目随着Si含量的增加而增加, 这表明Si的存在对B酸的生成起着很重要的作用.

### 2.3 SiO<sub>2</sub>对催化剂孔结构的影响

对PET的合成而言, 钛/硅催化剂是非均相催化剂, 即在反应过程中, 须经历反应物扩散到催化剂表面附近, 反应物在催化剂表面吸附, 反应发生, 生成物在催化剂表面脱附以及生成物扩散远离催化剂这5个步骤. 通常而言, 反应物及生成物的扩散主要决定于反应釜内物料的流动状态, 而这通常是由反应器的搅拌装置决定的. 反应物及生成物在催化剂表面的吸附和脱附过程则与催化剂本身的比表面积及孔结构密切相关. 对a、b、c、d 4个样品的比表面积及孔结构进行了分析, 结果列于表2中.

表2 不同催化剂的比表面积、孔体积及孔面积

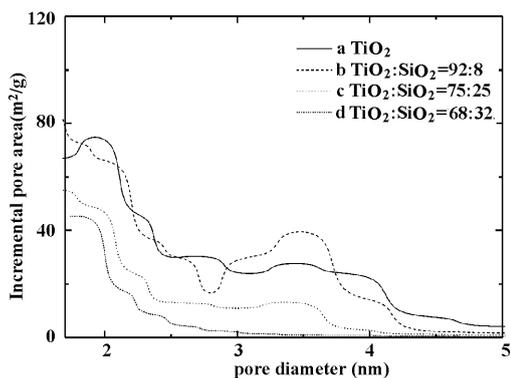
Table 2 Specific surface, pore volume and pore area of different catalyst samples

Sample	BET Specific surface (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (ml/g)	Pore area (m <sup>2</sup> /g)
a	460.6	0.20	274.6
b	553.1	0.22	316.2
c	410.3	0.10	133.2
d	231.6	0.05	83.0

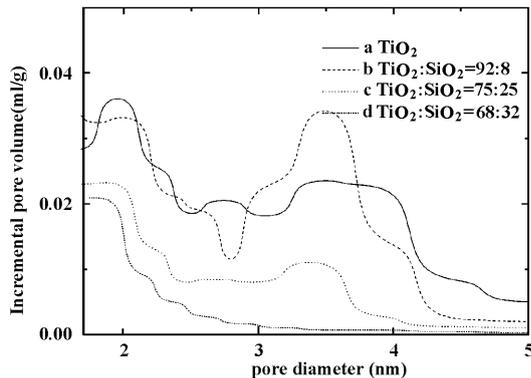
\* a: TiO<sub>2</sub>; b: TiO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub> = 92: 8; c: TiO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub> = 75: 25; d: TiO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub> = 68: 32

从表2的结果看, SiO<sub>2</sub>含量的变化对催化剂的比表面积及孔结构产生了明显的调制作用. 随着SiO<sub>2</sub>含量的增加, 催化剂的比表面积, 孔体积与孔面积均呈现先变大, 后变小的规律.

不同催化剂的孔径分布如图3所示.



(a)



(b)

图3 催化剂的孔径分布

Fig. 3 Pore diameter distribution of different catalyst samples

从图 4 可以发现,  $\text{SiO}_2$  含量的变化对孔的分布有明显的调制作用, 与不含  $\text{SiO}_2$  的 a 样品相比, 含 8%  $\text{SiO}_2$  的 b 样品的孔分布更为集中, 主要在孔径 3~3.8 nm 间. 而含  $\text{SiO}_2$  25% 的 c 样品的孔在 3~3.8 nm 的范围内也有部分集中, 含  $\text{SiO}_2$  32% 的样品只在小于 2 nm 处有孔集中分布, 在 3~3.8 nm 处未发现孔的集中分布. 此外, 随着硅含量的增加, 催化剂的平均孔径也在持续变小.

## 2.4 $\text{SiO}_2$ 含量对催化剂活性的影响

采用 2L 不锈钢反应釜, PTA 路线合成 PET, 利用同样浓度(以 PTA 为基准, 催化剂浓度为 50 ppm)的 a、b、c 3 种催化剂催化反应. 在同样的温度, 真空和时间条件(反应终温 280 °C, 极限真空 25 Pa, 终缩聚时间 120 min)下进行反应, 通过测试所合成 PET 切片的特性黏度判断催化剂的活性. 所得的结果列于表 3 中.

表 3 不同催化剂催化的 PET 特性黏度

Table 3 Intrinsic viscosity of PET samples with different catalyst

Catalysts	Intrinsic viscosity (dL/g)	b* value
a	0.75	9.34
b	0.80	5.02
c	0.67	3.85

从测试的结果看, b 催化剂的催化活性最高, a 次之, 而 c 的活性最低. 催化剂活性大小的顺序与催化剂比表面积及孔面积的顺序是一致的, 这说明  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合氧化物催化剂的比表面积是其催化 PET 合成反应过程中一个非常重要的参数, 这主要是由于反应为非均相催化反应, 存在反应物在催化剂表面的吸附等与催化剂比表面积大小密切相关的步骤.

从催化剂的表面酸性的测试结果来看, a 的 L 酸中心数目和强度均大于 b, 但是反应活性却不如 b, 这主要是由两方面的原因造成的: 一是 a 的比表面积及孔面积不如 b 大, 导致在反应过程中, 反应物在 a 表面吸附的几率小于在 b 表面吸附的几率, 而吸附是反应的前提, 无法吸附就无法反应; 另一方面, L 酸催化剂不仅催化生成 PET 的反应, 也同样催化 PET 的热降解和热氧化降解等副反应, 而这些副反应的发生会使 PET 的分子链发生断裂, 特征黏度降低, 使产品变黄, 表现为产品的 b\* 值偏高. a 的 L 酸酸性强于 b, 所以 a 对副反应的催化也强于 b. 而 c 的 L 酸中心数、强度以及比表面积在 3

种催化剂中都最小, 所以其催化活性是最低的.

从催化剂的活性测试结果与比表面积及酸性测试结果的关系来看, 一种好的催化剂做到既有较高的催化活性, 又有较好的催化选择性要综合考虑比表面积与表面酸性质两个因素.

## 3 结 论

通过测试不同  $\text{SiO}_2$  含量的钛/硅复合氧化物 PET 催化剂的结晶性能、表面酸性、比表面积等数据, 分析了  $\text{SiO}_2$  对钛/硅复合氧化物催化剂的影响, 主要结论如下.

**3.1** 采用醇盐水解法制备的钛/硅氧化物催化剂中  $\text{SiO}_2$  的存在影响了  $\text{TiO}_2$  的结晶, 说明两者之间有较强的相互作用, 有可能生成了 Ti-O-Si 键.

**3.2** 催化剂中  $\text{SiO}_2$  的含量对催化剂表面酸性质及比表面积和孔结构具有明显的调制作用. 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 催化剂的表面 L 酸中心数目减少, L 酸的强度减弱; 催化剂的比表面积以及孔体积和孔面积均呈现先变大后变小的趋势.

**3.3** 催化剂的催化效果主要与催化剂的比表面积及 L 酸的酸性相关, 两者共同决定了催化剂的催化活性和选择性.

## 参考文献:

- [1] Deng Yuan(邓元), Wang Ke-quan(王克政), Zhu Bao-xiang(祝宝祥). *Polymer Industry* (聚酯工业) [J], 1993, **6**(1): 1~5
- [2] Wei Gao-fu(魏高富). *Polymer Industry* (聚酯工业) [J], 1995, **8**(3): 10~19
- [3] Maril M, Mezger T, Kuhn B, et al. US [P] 5789528, 1998
- [4] Qian Jin-hua(钱锦华), Wang Gong-ying(王公应), Wang Qing-yin(王庆印), et al. *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2005, **19**(4): 315~320
- [5] Finelli L, Lorenzetti C, Messori M, et al. *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2004, **92**(3): 1887~1892
- [6] Yang Jing-hui(杨景辉), Ma Xin-sheng(马新胜), Cao Hong-ming(曹宏明), et al. CN [P] 1415643, 2003
- [7] Johnston J B, Miller S T, Ko E I. *J. Catal.* [J], 1994, **150**(2): 311~320
- [8] Sohn J R, Jang H J, Park M Y, et al. *J. Mol. Catal.* [J], 1994, **93**(2): 149~167
- [9] Basudeb K, Dibyendu G. *Technol.* [J], 1987, **25**(6): 282~289
- [10] Tomita Kosuke. *Polymer* [J], 1976, **17**(3): 221~224

- [11] Tomita Kosuke. *Polymer* [J], 1973, **14**(2): 50 ~ 54  
1999, **13**(5): 378 ~ 382
- [12] Gao Ping(高平), Ma Zu-fu(马祖福), Wang Xiao-lai  
(王晓来), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化)[J],  
[13] Zhufang Liu, Jose Tabora, Robert J. Davis. *J. Catal.*  
[J], 1994, **149**(1): 117 ~ 126

## The Effect of Silica on Catalytic Properties of Titania/Silica Mixed Oxides in Preparation of Poly (ethylene terephthalate)

YANG Jing-hui<sup>\*</sup>, KONG Fan-tao, Ma Xin-sheng

(*National Engineering Research Center of Ultrafine Powders, East China University of Science and Technology, Shanghai, P. R. 200237, China*)

**Abstract:** The effect of silica on catalytic properties of Titania/Silica Mixed Oxides in Preparation of Poly (ethylene terephthalate) was investigated. The X-ray diffraction pattern showed that the addition of silica to titania restrained the crystallization of titania. The amount and strength of Lewis acid of titania/silica decreased with increase of content of silica. Both Specific surface area and surface Lewis acid had an effect on catalytic activity of titania/silica.

**Key words:** Titania/Silica; Polycondensation; Poly (ethylene terephthalate)