文章编号:1001-3555(2011)06-0496-07

SBA-15 固载磷钨酸催化剂的制备及催化性能

郭红起,毛明富,倪中斌,陈明清,刘士荣¹⁾ (江南大学 化学与材料工程学院,江苏无锡 214122)

摘 要: 以 SBA-15 和氨基功能改性的 SBA-15/NH₂ 为载体,采用浸渍法制备了固载磷钨酸催化剂,通过 FT-IR 光 谱,Raman 光谱,XRD 衍射分析,N₂-吸附脱附实验,TEM 和 NH₃-TPD 等手段对催化剂进行表征.结果表明,磷钨酸 在两种载体上均保持 Keggin 结构,载体的介孔结构没有明显破坏.在高固载量情况下,磷钨酸在 SBA-15 载体上发 生晶相聚集,介孔孔道发生堵塞使比表面积、孔容和孔径明显减小.在 SBA-15/NH₂ 载体上,磷钨酸与载体发生酸 碱作用,能够均匀分散于 SBA-15/NH₂ 的孔道中,但催化剂酸性有所降低.考察了相同固载量的两种催化剂对苹果 酯合成反应的催化活性,结果表明,以 SBA-15/NH₂ 为载体的催化剂具有良好的重复使用性能.

关键 词: SBA-15; 氨基改性; 磷钨酸; 固载催化剂; 苹果酯

中图分类号: 0643.32 文献标识码: A

杂多酸(HPA)具有酸催化、氧化还原催化活 性、高选择性以及对环境友好等优点,已得到人们 的广泛关注^[1~4].为克服 HPA 比表面积小(<10 m²/g),热稳定性差和回收困难等缺点,HPA 的固载 化成为杂多酸催化研究的主要领域. 自 1992 年,美 国 Mobile 公司^[5]研发出 MCM-41s 系列介孔 SiO₂ 材 料,1995 年 Zhao Dongyuan 等^[6]合成了 SBA-15 介孔 SiO, 材料以来,这类无机介孔材料具有的孔道大小 均匀、孔径较大并且可以连续调节、比表面积大和 稳定性好的特点,在催化剂载体方面显示出优越性 能. 将 HPA 与介孔 SiO, 材料相结合,制备固载型杂 多酸催化剂已成为目前研究的热点. 1995年, Kozhevaikov 等^[7] 发表了第一篇将磷钨酸固载于 MCM-41 材料的研究论文. 1999 年, Herman van Bekkum 等人^[8]以 MCM-41 为载体,采用浸渍法制备 了固载量为10%~33%的磷钨酸和硅钨酸催化剂, 考察了它们在酯化反应中的催化活性,实验发现固 载催化剂的重复使用性能较差. 张雪峥等^[9]表征了 用浸渍法制备的 SBA-15 固载磷钨酸催化剂,发现 固载量高达 60%, XRD 仍未检测到磷钨酸的晶相 峰. 该固载催化剂适用于中强酸和弱酸性的酸催化 反应. Liu Qiying 等人^[10]采用浸渍法,以 SBA-15 为 载体制备了固载量为20%~80%的固载磷钨酸催

化剂.考察萘与异丙醇的烷基化反应时发现,在固 载量达到50%时,转化率可达84.3%,单异丙基萘 的选择性达到52.8%.但是,该催化剂在使用4次 以后转化率迅速下降为20%. HPA 在介孔 SiO, 材 料孔道表面的固载主要是通过 HPA 的氢质子与孔 道表面的硅羟基之间的作用,是一种非常弱的化学 键作用,因此在极性溶剂中,固载的 HPA 很容易被 溶脱. 杨丽娜^[11,12]等人采用直接合成法和后合成法 制备了一系列 SBA-15 负载磷钨酸催化剂,尤其直 接合成法可以有效减少活性组分的溶脱,并且可以 保持磷钨酸的酸强度基本不变,但是催化剂的重复 利用性能及催化性能不佳. SBA-15 的骨架利用介 孔 SiO₂ 材料孔道表面富含的硅羟基, 对介孔 SiO₂ 材料进行表面改性,进而制备固载 HPA 催化剂,可 以有效解决催化剂活性组分的溶脱. Nowinska 等^[13]通过对 MCM-41 材料的氨基功能化,再利用 HPA 与氨基碱性位之间强烈的化学作用将其固载 到 MCM-41 材料的孔道之中,制备了氨基功能化的 固载 HPA 催化剂. 之后, Tarlani 等^[14] 也进行了类 似的固载 HPA 催化剂的制备研究.

我们合成了 SBA-15 材料,并对其进行氨基功 能化改性. 分别以 SBA-15 和氨基改性后的材料 SBA-15/NH₂ 为载体,采用浸渍法制备固载磷钨酸

收稿日期: 2011-09-26; 修回日期: 2011-10-30.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20876070).

作者简介:郭红起,男,生于1987年,硕士研究生.

¹⁾ 通讯联系人, Tel: 13382888336; E-mail: liushirong1@ yahoo. com. cn.

催化剂,用 FT-IR、Raman、XRD、TEM、N₂-吸附脱 附以及 NH₃-TPD 等手段对催化剂进行了表征,并且 考察了它们对乙酰乙酸乙酯和乙二醇液相缩合制备 苹果酯的催化活性,着重讨论了固载催化剂的重复 使用性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

SBA-15 的制备:按照文献[6]方法,取 2.0 g EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123,AR,Aldrich)溶解在 15 mL 水 中,然后滴加55 mL 2 mol/L 盐酸,升温至40 ℃至少 搅拌2~3 h,滴加4.24 g 正硅酸四乙酯(TEOS,AR, 国药集团化学试剂有限公司),在40 ℃下反应24 h,然后转移至水热反应釜中,在100 ℃静置24 h,用 砂芯漏斗抽滤,水洗至中性,剩余固体先在60 ℃下 烘干后再置于500 ℃下灼烧6 h.

功能化 SBA-15 的制备:取0.5g SBA-15 在 300 ℃下活化 5h,分散于 30 mL 氯仿中,向悬浮液中滴 加1 mL 氨丙基三甲氧基硅烷(APTES, AR,上海晶 纯试剂有限公司),在 80 ℃下回流反应 24 h,离心, 用氯仿冲洗数次,置于真空干燥箱中在 70 ℃下干 燥.以下简记为 SBA-15/NH₂.

固载催化剂的制备:(1)取0.3 g SBA-15 分散在 30 mL 乙醇中,将0.13 g 磷钨酸(HPW,AR,国药集 团化学试剂有限公司)溶解在 10 mL 乙醇中,然后 滴加至上述悬浮液,搅拌浸渍24 h,蒸干溶剂,干燥, 制备成负载量为 30% 的固载催化剂,改变 HPW 的 加入量依次制备固载量 50%,80% 的固载型催化 剂.以下分别记为 30% -HPW/SBA-15,50% -HPW/ SBA-15,80% - HPW/SBA-15.(2)取 0.5 g SBA-15/ NH₂ 分散于 30 mL 乙醇中,将 0.5 g HPW 溶解在 10 mL 乙醇中,然后滴加至上述悬浮液,搅拌浸渍24 h, 蒸干溶剂,在 90 ℃下干燥.以下记为 50% -HPW/ $NH_2/SBA-15$.

1.2 催化剂表征

样品的广角 X-射线衍射(XRD)分析在德国 Bruker AXS 公司的 D8 Advance 型 X-射线衍射仪上 进行.采用铜靶 Cu Kα(λ=0.154 06 nm),功率为 1600 W(40 kV ×40 mA).

小角 X-射线衍射分析在 Rigaku 公司的 D/Max 2500 型 X-射线衍射仪上进行,采用铜靶 Cu-Kα,功 率为 2000 W(40 kV × 50 mA).

激光拉曼测试(Raman)在法国 Jobin Yivon 型 共焦显微激光拉曼光谱仪上进行,分辨率为3 cm⁽¹, 激光能量为20 mw,采用 He-Ne 激光器,激光波长为 532 nm.

红外光谱测定(FT-IR)在 FTLA2000 傅立叶变 换红外光谱仪上进行.

氮气吸附脱附实验在 77K 下用 ASAP2010 分析 仪测得,样品在 100 ~ 150 ℃下脱气,BET 比表面积 运用吸附分支压力在 0.05 ~ 0.35 范围内数据计算 得到,孔体积用压力在 0.95 处的数据评估,孔平均 直径和孔径分布运用 BJH 方法计算得出.

透射电镜(TEM)照片在 JEOL-JEM2100 型 TEM 上拍摄,加速电压 200 kV,样品分散在乙醇中,超声 振荡,然后滴加在铜网上.

NH₃-程序升温脱附实验(NH₃-TPD)在TP5000 Ⅱ仪器上进行.NH₃-TPD的测试条件为:样品在Ar 气流中500℃下处理1h,升温速率10℃/min,降温 到100℃以下吸氨1h,以Ar气流吹扫0.5h,等基 线平稳后,升温并开始记录NH₃的TPD 谱图.

1.3 催化剂催化性能研究

用乙酰乙酸乙酯和乙二醇缩合制备苹果酯的酸 催化反应评价催化剂的催化活性和选择性.苹果酯 是一种具有苹果香气的新型香料,在日用香料和食 品香料中有广泛应用.主要反应如下:



乙酰乙酸乙酯与乙二醇在带有分水器、回流冷凝管 和磁力搅拌器的三口烧瓶中进行.反应条件:乙酰 乙酸乙酯和乙二醇的摩尔比为1:1.2,反应温度为 80℃,反应时间为2.5h,环己烷为带水剂,环己烷 用量为体系质量的30%,催化剂用量为反应体系总 质量的0.5%.产物经离心分出催化剂,取上层液体

用气相色谱仪分析其组成. 色谱柱为 30 m×0.25 mm×0.3 μm 的 PEG-20 M 毛细管柱,进样器及检测器温度为 230 ℃,柱温为 110 ℃,以乙酸异戊酯为内标物,运用内标法计算乙酰乙酸乙酯的转化率,进而评价催化剂的催化活性. 反应混合液经 GC-MS 检测发现,除反应物和产物苹果酯外,未见明显的其它

产物,表明催化剂对该反应的选择性接近100%,产物经减压蒸馏分离后测得的FT-IR光谱与苹果酯标准图谱一致.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 FT-IR 结果

载体的FT-IR光谱图见图1,



Fig. 1 The FT-IR spectra of support. (a) SBA-15; (B) SBA-15/NH_2

1 080 cm⁻¹出现 Si-O-Si 的不对称伸缩振动峰,960 cm⁻¹为 Si-OH 的伸缩振动峰,800 cm⁻¹为 Si-O-Si 的 对称振动吸收峰. 氨基改性以后,在 2 932 cm⁻¹, 1 560 cm⁻¹,1 418 cm⁻¹出现了-NH₂ 的特征吸收 峰^[15],表明氨基成功嫁接在了 SBA-15 的孔道中,同 时,由于 SBA-15 表面羟基被 APTES 取代,所以 960 cm⁻¹处的吸收峰消失.

图 2(e) HPW Keggin 结构的四个特征峰分别为 1 080 cm⁻¹,983 cm⁻¹,892 cm⁻¹,和 800 cm⁻¹.各种 催化剂样品的 FT-IR 光谱中出现 HPW 和载体吸收 峰重叠现象.但是,50%-HPW/NH₂/SBA-15 在 947 cm⁻¹和 892 cm⁻¹处出现 Keggin 结构特征峰,由于 HPW 与载体之间存在的强烈化学作用,原先在 983 cm⁻¹处的特征峰红移至 947 cm⁻¹处出现强度不同的 吸收峰,其中 30%-HPW/SBA-15 样品的吸收峰最 弱,而 80%-HPW/SBA-15 的吸收峰几乎与纯 HPW 一致.说明在两种载体上,HPW 基本保持 Keggin 结 构不变,但是磷钨酸与载体之间存在一定的化学作 用,尤其是 50%-HPW/NH₂/SBA-15 最为明显.在 高固载量情况下,在 SBA-15 载体上,HPW 发生颗粒 堆积呈现出与 HPW 本体 Keggin 型结构基本一致的 吸收峰.



为了进一步确认 HPW 在载体上保持 keggin 型 结构不变,测定了 50%-HPW/NH₂/SBA-15 催化剂 样品的 Raman 光谱.载体 SBA-15/NH₂ 没有吸收 峰,HPW 的吸收峰分别是 1 004 cm⁻¹,986 cm⁻¹, 9 25 cm⁻¹,523 cm⁻¹和216 cm^{-1[17]}.由图3可见,



Fig. 3 The Raman spectra of samples

50% -HPW/NH₂/SBA-15 催化剂样品在 1 045 cm⁻¹、 985 cm⁻¹、859 cm⁻¹、502 cm⁻¹和 221 cm⁻¹处出现 特征吸收峰,应是 HPW 的 keggin 型结构特征峰,但 是由于 HPW 质子与 SBA-15/NH₂ 的氨基之间强烈 的化学作用使 HPW 特征峰发生较大偏移.

2.1.2 TEM 分析 图 4 中(a),(b)是 SBA-15 材 料不同方向的TEM 照片,可以看出SBA-15规整的



图 4 样品的 TEM 照片 Fig. 4 TEM images of SBA-15 (a,b), 50%-HPW/NH₂/SBA-15 (c) and 50%-HPW/SBA-15(d)

二维六方相结构,并且孔道排列规整,孔径分布均 一.(c),(d)分别是 50%-HPW/SBA-15 和 50%-HPW/NH₂/SBA-15 的 TEM 照片,由图可以看出, HPW 的固载没有破坏 SBA-15 材料的有序孔道 结构.

2.1.3 比表面积和孔结构分析 图5是载体及





Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution(b) of different samples

50% 固载量的催化剂样品的 N₂-吸附脱附等温线和 孔径分布曲线.由图 5(a)可以看出,各个样品均有

一个明显的 H1 型滞后环,并且在滞后环内吸附分 支与脱附分支平行,说明载体和催化剂样品均为典

第25卷

型的介孔材料.回滞环比较陡直说明样品的孔径分 布较窄,同时表明 HPW 在载体上的分散比较均匀. 催化剂样品较载体的回滞环向低压方向偏移,即发 生毛细凝聚的起始压力减小,说明催化剂样品的孔 径较载体有所减小,表1的分析结果也验证了上述 观点.

表1 样品的孔结构参数

Table 1	Nitrogen	physi	sorption	parameters	of th	ne san	ples	
			2 1.			2		

Materials	$S_{BET}(m^2 \cdot g^{-1})$	V ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D _{BJH} (nm)
SBA-15	721	1.096	9.5
SBA-15/NH ₂	579	0.919	7.5
50% -HPW/NH ₂ /SBA-15	264	0.395	6.1
30% -HPW/SBA-15	451	0.755	7.2
50%-HPW/SBA-15	163	0.204	5.2
80%-HPW/SBA-15	98	0.079	4.0

表1列出了载体以及各种固载量的催化剂样品的比表面积、孔径和孔容数据.由表1数据可以看出,各种催化剂样品的比表面积远大于纯 HPW 的比表面积(<10 m²/g),说明 HPW 固载化确实可以提高多相催化反应的催化活性.在以 SBA-15 为载体时,随着固载量提高,比表面积、孔容和孔径明显减小,比如当固载量为 80% 时,比表面积下降了86.4%,同时,孔容和孔径迅速减小,说明固载量高时,HPW 在 SBA-15 孔道内部分聚集,导致孔道堵

塞,同时也说明了 HPW 与 SBA-15 的相互作用较弱. 而以 SBA-15/NH₂ 为载体时,50% 固载量的催化剂样品比表面积下降了 54.4%,相对于 50%-HPW/SBA-15 的比表面积下降 77.4% 来说下降趋势较缓,说明 SBA-15 进行氨基改性后 HPW 与载体之间存在化学键作用,HPW 在载体上分散均匀,没有聚集现象的发生.

2.1.4 XRD 分析 载体和催化剂样品的小角 XRD 衍射图见图 6(a),图中可以看出SBA-15 的 3



图 6 XRD 衍射图样

Fig. 6 XRD patterns of different samples. (a) Small angles; (b) Wide angles

个特征晶面峰(100)、(110)、(200),SBA-15/NH₂ 载体和固载 HPW 以后各样品的(100)特征衍射强 度有所减弱,表明氨基改性及负载 HPW 以后致使 样品有序性有所下降^[18].值得注意的是,80%-HPW/SBA-15 的(100)衍射峰有较大幅度的减弱, 说明介孔结构已经得到破坏.此外,图6(b)中可以 看出,以 SBA-15 为载体的催化剂随着固载量的增 加出现了 HPW 的特征晶相峰,当固载量达到 80% 时已基本呈现 HPW 本体的晶相峰. 但是,50%-HPW/NH₂/SBA-15 却没有出现 HPW 的晶相峰,再次说明,HPW 在 SBA-15/NH₂上由于存在化学键合作用而高度分散,这与前面的结论是一致的.

2.1.5 NH₃-TPD 分析 为比较两种不同载体制备的催化剂酸性变化,测定了 50%-HPW/SBA-15 和 50%-HPW/NH₂/SBA-15 催化剂样品的 NH₃-TPD 曲线,见图 7. 两种催化剂的弱酸中心脱附温度均在

105 ℃左右,而强酸中心脱附温度却有较大变化.



50%-HPW/NH₂/SBA-15 强酸中心脱附温度低于 50%-HPW/SBA-15,且在 300 ℃ 左右出现了中强酸 的脱附峰,表明经过氨基改性后,催化剂的酸性有所 降低.再次说明以 SBA-15/NH₂ 为载体固载 HPW 时,HPW 的质子与-NH₂ 发生了化学作用,以至于在 载体表面高度分散的同时,HPW 的酸强度也有所减 弱,并且出现了不同强度的酸中心.

2.2 催化活性结果

50%-HPW/SBA-15 和 50%-HPW/NH₂/SBA-15 两种催化剂在苹果酯合成中,乙酰乙酸乙酯的转化 率数据见图 8. 载体SBA-15基本没有反应活性,而



Fig. 8 Catalytic activity of catalysts

在固载 HPW 以后表现出良好的反应活性.图中可 以看出,50%-HPW/SBA-15 第一次反应转化率为 88.7%,但是重复3次以后迅速降低,第6次使用时 转化率不到10%,表明该催化剂的重复使用效果很 差.50%-HPW/NH₂/SBA-15 第一次反应转化率为 54.73%,但是重复使用6次以后转化率仍维持在 50%左右.究其原因,HPW 固载于 SBA-15,主要是 吸附于 SBA-15 的孔道中,存在的化学作用很弱,而 HPW 固载于 SBA-15/NH₂ 材料时,由于存在较强的 化学键合作用,其固载牢固度大大提高,催化剂的重 复使用性能得到很大改善.但是由于该催化剂中的 质子与-NH₂ 反应,导致酸强度有所降低,体现为酸 催化活性有所降低.总体而言,SBA-15 氨基改性以 后更有利于催化剂的重复使用,对于需要中强酸催 化的有机反应更加具有应用价值.

3 结 论

以 SBA-15 和氨基改性的 SBA-15/NH₂ 为载体, 采用浸渍法制备了固载 HPW 催化剂,主要得到了 以下结论: 以 SBA-15 为载体, 固载不同量的 HPW 时,HPW的 Keggin 型结构基本不变,较低固载量 时,SBA-15的有序性没有明显改变;但是高固载量 下,SBA-15的有序性发生一定破坏,且 HPW 在载体 表面发生颗粒堆积,随着固载量的增加,催化剂的比 表面积、孔容和孔径均有不同程度的减小. 以 SBA-15/NH, 为载体, HPW 的 Keggin 型结构基本不变, 目 SBA-15 材料的有序性及形貌没有改变, HPW 在 载体上不仅高度分散而且存在化学键合作用.相同 负载量下,该类催化剂的比表面积、孔容和孔径减 小幅度有所放缓. 对苹果酯合成的催化性能研究表 明,固载 HPW 催化剂具有很高的选择性,以 SBA-15/NH₂ 为载体的固载 HPW 催化剂虽然活性有所 降低,但是重复使用性能良好,具有很大的应用 价值.

参考文献:

- [1] Kozhevnikov I V, Matveevk I. Appl. Catal. A: Gen. [J], 1983, 5: 135
- [2] Izumi Y, Urabe K. Chem. Lett. [J], 1981, 151: 663 666
- [3] Okuhara T, Misono N, Misono M. Adv. Catal. [J], 1996,
 41: 113
- [4] Wang E B(王恩波), Duan Y B(段颖波), Zhang Y F (张云峰). Chin. J. Catal. (催化学报)[J], 1993, 14: 147
- [5] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Nature [J], 1992, 3 359: 710
- [6] Dongyuan Zhao, Qisheng Huo, Jiang lin Feng, Stucky GD. Science [J], 1998, 279: 710

- [8] Michel J V, Patricial J K, Joop A P, Herman van Bekkum. Microporous and Mesoporous Materials[J], 1999, 27: 365
- [9] Zhang Xue-zheng(张雪峥), Yue Ying-hong(乐英红), Gao Zi(高 滋). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, 22:1 169
- [10] Liu Q Y, Wu W L, Jun W, et al. Microporous and Mesoporous Materials[J], 2004, 76: 51
- [11] Yang Li-na(杨丽娜), Qi Yu-tai(亓玉台), Yuan Xing-dong(袁兴东). Petrochemical Technology(石油化工)
 [J], 2005, 34: 222 227
- [12] Xu Yun(许 芸), Xue Jian-wei(薛建伟), Wang Shao-peng(王少鹏). Journal of Taiyuan University of

Technology(太原理工大学学报)[J], 2006, 37: 342 - 345

- [13] Kaleta W, Nowinska K. Chem. Comm. [J], 2001, 535 536
- [14] Tarlani A, Abedini M, Nemati A, et al. Journal of Colloid and Interface Science [J], 2006, 303: 32
- [15] Li Hong liang, Perkas Nina, Li Qiao-ling, et al. Langmuir [J], 2003, 19: 10 409 - 10 413
- [16] Jessica M. Rosenholm, Mika Linde' n. Chem. Mater
 [J],2007, 19: 5 023 5 034
- [17] Bridgeman A J. Chem. Phys. [J], 2003, 287: 55
- [18] Jin H X, Wu Q Y, Zhang P, Pang W Q. Solid State Sciences[J], 2005, 7: 333 - 337

Preparation of Heterogeneous Mesoporous Silica-Supported 12-Tungstophosphoric Acid Catalyst and Its Catalytic Performance

GUO Hong-qi, MAO Ming-fu, NI Zhong-bin, CHEN Ming-qing, LIU Shi-rong¹⁾

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: 12-tungstophosphoric acid was supported on SBA-15 and amine-modified SBA-15 by impregnation. The structure and properties of the catalyst were characterized by FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption, TEM, Raman spectra and NH_3 -TPD technology. The result confirmed the mesostructure for SBA-15 and the Keggin structure of the heteropolyanions was preserved. However, aggregation occured in the high loading, and because of the pore blockage, the BET surface area, pore volume and pore diameter decreased obviously. The tungstophosphoric acid can disperse in the pore of the support SBA-15/ NH_2 , but the acidity of the catalyst reduced. The catalytic activities of the catalysts were evaluated for the esterification reaction of ethyl acetoacetate and ethylene glycol . and the catalysts supported on amine-modified SBA-15 show excellent reusability and selectivity. **Key words**: SBA-15; amino modification; 12-Tungstophosphoric Acid; supported catalyst; ethyl acetoacetate

ethylene glycol ketal