维普资讯 http://www.cqvip.com

3.027-434

第4期 1999年7月 | 无机化学学报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY | Vol. 15, No. 4 July, 1999

Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物的制备条件对酸性的影响

064.31
069.36

朱建飞* 朱毅青

(江苏石油化工学院应用化学系，常州 213016)

用两种方法制备了 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物。经不同温度焙烧后，用 Hammett 指示剂滴定法、吡啶吸附 IR 法、正丁胺——TPD 法对其表面酸性质进行了测定。结果表明：随着 Al_2O_3 含量增加，Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物的总酸量、酸强度和 L 酸比例都增加；随着焙烧温度的增大，总酸量下降，L 酸比例和酸强度较大的酸量、百分数则增加。

关键词：Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物 酸量 酸强度 酸中心性质

分类号：O611.62

固体酸 氧化铝 二氧化钛 酸性

固体酸是指具有给出质子或接受电子对能力的固体物质。它作为催化剂或载体，广泛地应用于石油及化学工业。田部[1]等对固体酸的研究作了较为系统的总结，指出固体酸的酸性质对其催化性能起着十分重要的作用。作为固体酸的一种重要类型，二元氧化物的研究一直是十分活跃的。已有报道[2]，二元氧化物的酸性质能够通过配比加以调变。Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物作为催化剂或载体已有若干报道[3,4]。我们用两种方法制备了 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物。用 Hammett 指示剂滴定法、正丁胺-TDP 法测定了酸强度和酸量。用吡啶吸附 IR 法测定了 B 酸和 L 酸的相对比例。用低温 N_2 吸附测定了比表面积。还测定了 XRD 图谱。主要考察了 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物的酸性质与配比和焙烧温度之间的关系。

1 实验部分

1.1 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物的制备和配比测定(所用试剂均为 A. R. 级)

1.1.1 制备方法

方法(一)：用异丙醇铝的醇溶液与钛酸丁酯混合，搅拌均匀后加入适量水，继续搅拌至粘稠状，然后把它滴入剧烈搅拌的氨水溶液中，并控制 pH=8，所生沉淀在 80℃下老化 4 h，抽滤、120℃烘干。

方法(二)：在硝酸铝溶液中加入四氯化钛，并用氨水调节 pH=8，沉淀在 80℃下老化 4 h，抽滤、洗涤至无 Cl^-，120℃烘干。

用上述两种方法分别制备了四个样品，并用 S_2～S_5、P_2～P_5 编号，每个试样又分成五份，分别在 250℃、350℃、450℃、550℃、650℃焙烧 4 h。此外，分别用两种方法制备了单组分的 Al_2O_3 和 TiO_2，分别用 S_1、S_6 和 P_1、P_6 编号，并用相同的方法进行焙烧。

收稿日期：1998-06-08。 收修改稿日期：1998-12-23。

* 通讯联系人。

第一作者：朱建飞，男，37 岁，讲师；研究方向：固体酸催化剂。

维普资讯 http://www.cqvip.com

1.1.2 试样配比测定

取经过 450℃焙烧的试样，用 $K_2S_2O_7$ 熔融、硫酸浸取，按文献[5]中的方法测定样品中 Al_2O_3 和 TiO_2 的含量并计算其配比($Al_2O_3(g)/TiO_2(g)$)，结果见表 1。

1.2 酸量、酸强度和比表面积的测定(试剂均为 A.R. 级，正丁胺和苯经 5A 分子筛处理)

1.2.1 用返滴法测总酸量

称取试样 1.000 (g)于 100 mL 碘量瓶中，加入 0.0500 mol · L^{-1}正丁胺的苯溶液 25.00 mL，振荡 4 h。过滤，用苯洗涤三次，将滤液合并，以结晶紫为指示剂，用 0.0488 mol · L^{-1}高氯酸的冰醋酸溶液滴定，每个试样重复三次，取平均值为总酸量。计算公式：

总酸量 $=0.0500\times25.00-0.0488\ V_{HClO_4}$ (mmol · g^{-1})。

1.2.2 用正丁胺直接滴定法测定不同酸强度的酸量

称取经不同温度焙烧的 S_3 和 P_3 试样 1.000 (g)于 100 mL 碘量瓶中，加入 25 mL 苯，分别以甲基红($pK_a=4.8$)、甲基黄($pK_a=3.3$)、百里酚蓝($pK_a=1.7$)和结晶紫($pK_a=0.8$)为指示剂，用 0.0500 mol · L^{-1}正丁胺的苯溶液滴定，每个试样重复两次，取平均值。

1.2.3 正丁胺-TPD 测定

所用仪器为 SP-2305 型色谱仪和 COMC-2A 型色谱处理机。取经 450℃焙烧的样品经压片后粉碎筛分，取 60～80 目 50 mg 放入反应管中，在 450℃下用流速为 40 mL · min^{-1}的 N_2 吹扫 1 h，降温至 80℃，分 5 次注入 10 μL 正丁胺，继续用 N_2 吹扫至基线平直，以 10℃ · min^{-1}的速率升温至 600℃。色谱柱为空管，柱温 100℃，汽化室温度 120℃，热导检测器，桥流 100 mA，池体温度 100℃。

1.2.4 B 酸和 L 酸的测定

取经不同温度焙烧的编号为 S 的样品，并在各自的焙烧温度下抽空 12 h，冷却至室温吸附吡啶，80℃抽空 4 h，测定红外光谱。所用仪器是岛津 IR-460 型红外光谱仪，KBr 压片。

1.2.5 比表面积的测定

用旅顺产 BC-1 型比表面积测定仪测定样品的比表面积，液氮温度下吸附。

1.3 XRD 测定

用日本 Rigaku-2078 型 X-射线衍射仪测定样品的 XRD 图谱。测试条件：Cu$K\alpha$、40 kV/40 mA，Ni 滤波，步进速度 2° · min^{-1}(2θ)，DS1°，RS 0.15 mm，SS1°。

2 结果和讨论

2.1 制备方法对酸性的影响

表 1 是不同配比样品的总酸量和比表面积的测定结果。从表 1 可见两种方法制备的样品的总酸量差别并非很大，单位面积内的酸量基本相同。这可能是 Al_2O_3-TiO_2 混合溶胶在氨水解时发生了非均匀沉淀，它使两种方法制备出来的样品结构趋于相同。因此，从制备成本考虑，用第二种方法较合适。

2.2 配比对酸性的影响

2.2.1 配比对总酸量的影响

总酸量指的是酸性中心的总数目，根据 Tanabe 等[6]的观点，酸性中心是氧化物的正电荷或者负电荷过剩所产生的，前者形成 L 酸中心，后者形成 B 酸中心。对于 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化

维普资讯 http://www.cqvip.com

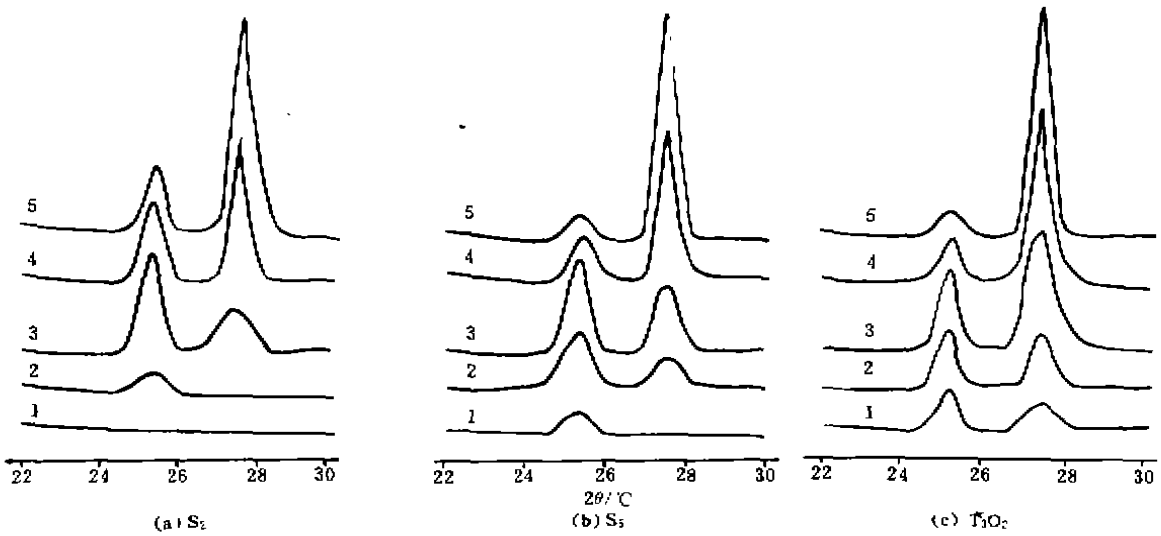
表 1　不同配比的样品经不同温度焙烧后的总酸量和比表面积的测定结果

Table 1　Total Number of Acid Sites and Specific Surface Area of Samples by Calcinating at Different Temperature

sample	Al_2O_3/TiO_2 /(g/g)	250℃		350℃		450℃		550℃			
		sites	area	sites	area	sites	area	sites	area	sites	area
S_1	∞	0.460	312.6	0.533	276.6	0.478	250.5	0.429	231.1	0.412	225.1
S_2	3.90/1	0.760	252.1	0.798	231.2	0.689	206.4	0.607	188.1	0.560	165.0
S_3	1.10/1	0.595	246.1	0.612	224.2	0.534	198.5	0.452	178.6	0.384	157.4
S_4	0.66/1	0.493	240.5	0.455	218.8	0.349	191.6	0.284	170.2	0.239	149.6
S_5	0.27/1	0.384	215.7	0.350	201.6	0.290	180.1	0.216	152.5	0.154	116.2
S_6	0	0.234	174.6	0.188	147.2	0.134	115.7	0.074	86.5	0.055	75.1
P_1	∞	0.421	280.6	0.476	244.1	0.401	206.7	0.362	190.5	0.343	188.5
P_2	4.20/1	0.688	230.9	0.738	215.8	0.608	184.2	0.530	165.1	0.492	154.7
P_3	1.09/1	0.522	217.5	0.552	202.9	0.447	165.2	0.384	152.4	0.316	130.5
P_4	0.64/1	0.431	213.4	0.395	192.7	0.265	138.9	0.209	126.7	0.148	98.7
P_5	0.27/1	0.328	187.4	0.286	168.2	0.208	130.8	0.136	98.6	0.072	54.5
P_6	0	0.168	124.4	0.122	93.8	0.086	73.5	0.051	60.0	0.032	42.7

Notes: Sites-the number of acid sites/(mmol/g), Area-specific surface area/(m^2/g)

物来说，随着配比的不同可能出现三种不同的结构(1)以 Al_2O_3 为基本骨架，TiO_2 分散在其表面。(2)形成 Al-O-Ti 骨架。(3)以 TiO_2 为基本骨架，Al_2O_3 分布在 TiO_2 的表面。文献[7]认为 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物的配比 Al_2O_3(g)/TiO_2(g)大于 2 时，TiO_2 是分散在 Al_2O_3 的表面的。图 1(a)和(b)是样品 S_2 和 S_5 经不同温度焙烧后的 XRD 图谱，图 1(c)是用方法(一)制备的单组分 TiO_2 经同样温度焙烧后的 XRD 图谱。可以看到 S_5 比 S_2 更易出现晶相结构，说明 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物中 TiO_2 含量增加，有利于 TiO_2 晶相的形成。而且随着 TiO_2 含量的增加，晶相峰逐渐加强和尖锐，说明晶粒也随 TiO_2 含量的增加而长大，图 1(c)证明了这一点，结果与文献[6]的测定一致。因此，可以认为 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物随着 TiO_2 比例的增加，结构上是以从 Al_2O_3 为



1:250℃ 2:350℃ 3:450℃ 4:550℃ 5:650℃

图 1　经不同温度焙烧后 S_2、S_5 和 TiO_2 的 XRD 图谱

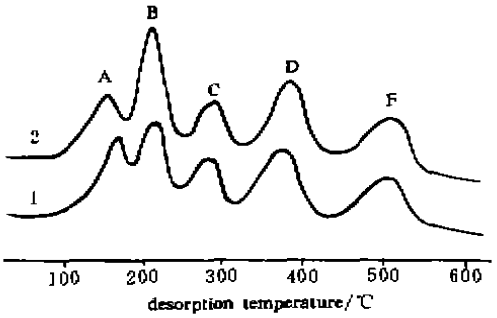
Fig. 1　XRD patterns for S_2, S_5 and TiO_2 by calcinating at different temperature

维普资讯 http://www.cqvip.com

基本骨架变化到以 TiO_2 为基本结构的，无论是哪一种结构都会产生酸性中心，但是酸性中心的总数目是与特定的结构有关的。当 Al_2O_3 含量较高时，TiO_2 分散在 Al_2O_3 的表面，不易形成晶相，因而能够产生较多的酸中心数目，随着 TiO_2 的增加，开始出现晶相，就会产生表 1 所示的结果：总酸量随 Al_2O_3 含量的降低而降低。

2.2.2 配比对酸强度的影响

图 2 是经过 450℃ 焙烧后的 S_3 和 P_3 样品的正丁胺-TPD 图谱。因为 S_2、S_4、S_5 的图谱与 S_3 相似，P_2、P_4、P_5 的图谱与 P_3 相似，故可以 S_3 和 P_3 图谱为代表，表 2 是各脱附峰的脱附温度和峰面积归一化后的各峰面积分数，图 2 显示 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物有五种不同强度的酸中心。从表 2 可以看到不同强度的酸中心数目的分数随配比的变化关系，脱附温度低于 210℃ 的酸（图 2 的 A、B 峰）其酸量随 Al_2O_3 含量的降低而增加。而脱附温度大于 370℃ 的酸（图 2 中的 D、F 峰），其酸量随 Al_2O_3 含量的增加而增加，这说明 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物 Al_2O_3 含量增加，能够增加较强酸的酸量，反之亦然。



1：S_3　2：P_3

图 2 S_3 和 P_3 的正丁胺-TPD 图谱

Fig. 2 Spectra of n-butylamine-TPD for S_3 and P_3

表 2 正丁胺-TPD 的脱附温度和峰面积分数

Table 2 Desorption Temperature (℃) and Peak Area Fraction for Samples

sample	A		B		C		D		F	
	temp.	area	temp.	area	temp.	area	temp.	area	temp.	area
S_2	147.2	0.204	205.3	0.208	267.3	0.112	372.2	0.303	493.4	0.172
S_3	148.9	0.220	202.4	0.286	265.3	0.122	369.6	0.223	495.3	0.148
S_4	146.6	0.238	201.6	0.330	263.2	0.127	367.8	0.161	498.3	0.144
S_5	147.8	0.268	198.5	0.336	260.5	0.131	365.4	0.133	500.5	0.133
P_2	146.0	0.222	208.6	0.193	275.6	0.099	380.3	0.310	485.5	0.176
P_3	147.2	0.258	205.8	0.262	272.8	0.110	382.5	0.226	487.4	0.145
P_4	146.5	0.292	204.6	0.281	270.4	0.114	379.8	0.176	490.3	0.137
P_5	146.3	0.330	201.4	0.294	268.5	0.113	378.4	0.139	493.6	0.125

2.2.3 配比对酸中心性质的影响

图 3 是经不同温度焙烧的 S_2 试样吸附吡啶后的 IR 图谱，其它试样图形与此相同，只是吸收强度有差异。各试样吸收峰顶的波数都在 1540 cm^{-1} 和 1445 cm^{-1} 附近，分别对应于 L 酸和 B 酸上吡啶的吸附。以峰高乘以半峰宽作为峰面积分别以 A_L 和 A_B 表示，以 $x_i = A_i/\Sigma A_i (i = L, B)$ 代表峰面积分数，结果列表 3。从表 3 可以看到随着 Al_2O_3 含量的增加，L 酸比例增加，这个结果符合田部等[1]的假说，因为 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物中过剩正电荷是由四配位的 Al^- 产生的，随着 Al_2O_3 含量的增加，四配位的 Al 比例也增加。

2.3 焙烧温度对酸性的影响

2.3.1 焙烧温度对总酸量的影响

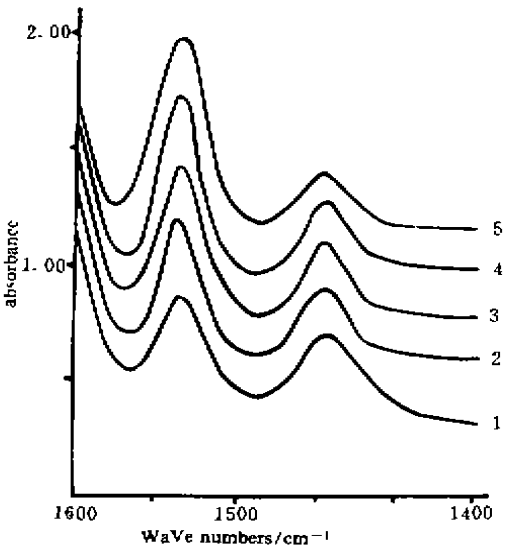
从表 1 可以看到，随着焙烧温度的增加，各样品的总酸量都呈下降趋势，变化趋势与 Al_2O_3 的含量有关，在 Al_2O_3 含量较大的样品中，焙烧温度从 250℃ 到 350℃ 总酸量增加，350℃ 以后

维普资讯 http://www.cqvip.com

逐渐降低。前者可能与 Al_2O_3 继续脱水有关，而后者则可能是温度较高时 TiO_2 形成了较大的晶粒，所以随温度增加，总酸量逐渐降低。上述结果说明了 Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物中 TiO_2 晶相的形成及晶粒的长大都会引起总酸量下降。

2.3.2　焙烧温度对不同强度酸量分布的影响

表 4 是样品 S_3 和 P_3 使用不同指示剂、用正丁胺滴定的结果。表中%表示某酸强度的酸量占总酸量的百分数。$H_0>4.8$ 的酸量是总酸量与 $H_0\leqslant 4.8$ 的酸量差值。从表 4 可以看到，在不同焙烧温度下，各酸强度的酸量分布是不同的。随着焙烧温度的增加，酸强度较大($H_0\leqslant 1.7$)酸的酸量增加，而酸强度较小($H_0>3.3$)酸的酸量下降。在 250℃时，$H_0>3.3$ 的酸的酸量占总酸量的分数约为 80%，而在 650℃时，$H_0\leqslant 1.7$ 的酸的酸量占总酸量的分数超过 85%。比较表 4 和表 2，可以发现，经 450℃焙烧的 S_3 和 P_3 的各酸强度下的酸量百分数和表 2 中的峰面积分数有关：$H_0>3.3$ 的酸量百分数与 A 峰面积分数接近，而 $0.8<H_0\leqslant 3.3$ 与 B，C+D+F 则与 $H_0\leqslant 0.8$ 的酸量分数相当。



1:250℃ 2:350℃ 3:450℃ 4:550℃ 5:650℃

图 3　经不同温度焙烧的 S_2 的 Py-IR 图谱

Fig. 3　Spectra of Py-IR for S_2 with calcinated at different temperature

表 3　B 酸和 L 酸的 Py-IR 吸收峰面积和峰面积分数

Table 3　Py-IR Absorption Peak Area and their Fraction for B and L Acid

sample	acid types	250℃		350℃		450℃		550℃		650℃	
		A_i	X_i	A_i	X_i	A_i	X_i	A_i	X_i	A_i	X_i
S_2	B	26.08	0.479	24.45	0.460	21.38	0.418	24.65	0.389	26.14	0.378
	L	28.25	0.521	28.71	0.540	29.55	0.582	38.76	0.611	42.93	0.622
S_3	B	49.29	0.632	42.93	0.594	29.54	0.543	33.52	0.508	42.83	0.487
	L	28.70	0.368	29.34	0.406	24.86	0.457	32.47	0.492	45.12	0.513
S_4	B	48.45	0.753	41.67	0.678	27.86	0.634	44.28	0.597	41.76	0.593
	L	15.89	0.247	19.79	0.322	15.82	0.366	29.89	0.403	28.66	0.407
S_5	B	56.18	0.838	39.92	0.762	48.36	0.706	34.19	0.683	47.94	0.648
	L	10.86	0.162	12.47	0.238	20.14	0.294	15.87	0.317	26.04	0.352

2.3.3　焙烧温度对酸中心性质的影响

从表 3 可以看到，各配比的二元氧化物的 L 酸比例都随焙烧温度的增加而增加，这与田部等[1]的结论是一致的。他们认为 TiO_2 在低温焙烧时，其酸中心主要为 B 型，而在高温焙烧时则主要为 L 型。Al_2O_3 完全脱去羟基也会产生 L 酸中心。从实验结果看，Al_2O_3-TiO_2 二元氧化物酸中心性质的变化主要原因是 TiO_2 的相变，因为变化的程度是随 TiO_2 的含量增加而增加的。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 4 不同酸强度的酸量分布与焙烧温度的关系

Table 4 Relationship between Aid Sites Distribution of the Different Acid Strength and Calcination Temperatures

samples	S_3					P_3				
temp.	250℃	350℃	450℃	550℃	650℃	250℃	350℃	450℃	550℃	650℃
$H_0 \leqslant 0.8$	0.065	0.193	0.248	0.236	0.221	0.062	0.186	0.219	0.212	0.183
%	10.9	31.5	46.6	52.2	57.6	11.5	33.7	49.0	55.2	57.9
$0.8 < H_0 \leqslant 1.7$	0.024	0.079	0.107	0.121	0.113	0.032	0.064	0.086	0.099	0.091
%	4.0	12.9	20.0	26.8	29.4	6.1	11.6	19.2	25.8	28.8
$1.7 < H_0 \leqslant 3.3$	0.041	0.031	0.020	0.009	0.004	0.057	0.046	0.025	0.012	0.007
%	6.9	5.1	3.7	2.0	1.0	10.9	8.3	5.6	3.1	2.2
$3.3 < H_0 \leqslant 4.8$	0.402	0.267	0.141	0.077	0.043	0.321	0.221	0.104	0.055	0.033
%	67.6	43.6	26.4	17.7	11.2	61.5	40.0	23.3	14.3	10.4
$H_0 > 4.8$	0.063	0.042	0.018	0.009	0.003	0.052	0.035	0.014	0.006	0.002
%	10.6	6.9	3.4	2.0	0.8	1.0	6.3	3.1	1.6	0.6
total acid sites	0.595	0.612	0.534	0.452	0.384	0.522	0.552	0.447	0.384	0.316

参 考 文 献

[1] Tanabe K.(田部浩三), translated by ZHENG Lu-Bin(郑禄彬) etc *New Solid Acids and Bases Their Catalysis Properties*(新固体酸和碱及其催化作用), Beijing: Chemical Industry Press, **1992**.

[2] LIU Jing-Li(刘敬利), et al *Shiyou Huagong* (*Petrochemical Technology*), **1993**, **22**(11), 728.

[3] Rodenas E. et al *J. Catal.*, **1981**, **69**, 434.

[4] Mcvicker G. B et al *J. Catal.*, **1985**, **95**, 473.

[5] Chinese Academy of Building Materials, *Chemical Analysis of Cement*(水泥化学分析), Beijing: Building Industry Press, **1982**, p661.

[6] Itoh M. et al *J. Catal.*, **1974**, **35**, 225.

[7] ZHU Yong-Fa et al *Cuihua Xuebao* (*Chinese Journal of Catalysis*), **1989**, **10**(2), 119.

THE INFLUENCE OF PREPARATION CONDITIONS OF Al_2O_3-TiO_2 UPON ACID SITES PROPERTIES

ZHU Jian-Fei ZHU Yi-Qing

(*Department of Applied Chemistry Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou* 213016)

Al_2O_3-TiO_2 binary oxide were prepared by two methods and calcinated at different temperature, its surface acid properties were determinated by Hammett indicator methods, *n*-butylamine-TPD and Py-IR. Results showed that the total amounts of acid sites, the acid strength and the proportion of L acid sites increased with increasing the content of Al_2O_3. As the calcination temperature increased, the total amounts of acid sites decreased, however the proportion of L acid sites increased, and the percentage of acid sites of binary oxide which had higher acid strength increased as well.

Keywords: **Al_2O_3-TiO_2 binary oxide** **amounts of acid sites** **acid strength** **acid sites protperty**