

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.04.006

TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 复合催化剂的制备及性能

高丙莹, 孙绪章, 曹金耀, 姚 超

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 为了制备色度低、活性高、反应时间短且副反应少的钛系催化剂, 以坡缕石(ATP)为载体, 制备了 TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 复合催化剂。研究了催化剂 Ti, Si 物质的量比及酸化 ATP(H⁺-ATP)载体引入量对催化剂催化性能的影响规律。通过探究聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)色度及流变性能, 评价 TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 复合催化剂的催化性能。结果表明, 催化剂 $n(\text{Ti}):n(\text{Si})$ 为 9:1, H⁺-ATP 载体加入量为 10% 时, 催化剂 TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 的催化效果最佳, 制备的 PET 性能最好。

关键词: TiO₂; SiO₂; 坡缕石(ATP); 复合催化剂; 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)

中图分类号: O 69

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)04-0037-06

Preparation and properties of TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP composite catalysts

GAO Bingying, SUN Xuzhang, CAO Jinyao, YAO Chao

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To obtain titanium catalysts with low chromaticity, high activity, short reaction time and few side reactions, the composite catalyst TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP was prepared. The effects of the $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ and the amount of H⁺-ATP support on the catalytic performance of the catalyst were studied. The catalytic performance of the TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP catalyst was evaluated by exploring the chromaticity and rheological properties of PET. The results show that the TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP catalyst has the best catalytic performance when the molar ratio of $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ is 9:1 and the amount of H⁺-ATP support is 10%.

Key words: TiO₂; SiO₂; ATP; composite catalyst; PET

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 俗称涤纶, 是一种重要的化工合成材料, 具有良好的力学性能、耐油性、耐碱性及耐稀酸性等优点^[1], 在包装、薄膜、瓶用塑料、卷材及纤维等领域应用广泛^[2]。PET 生成过程中, 加入催化剂不但可以提高反应速率, 缩短反应时间, 而且能够提高 PET 的性能。

收稿日期: 2023-04-23。

基金项目: 江苏省研究生科研与创新计划资助项目(SJCX22_1353); 常州大学人才引进资助项目(ZMF20020433)。

作者简介: 高丙莹(1988—), 女, 甘肃白银人, 博士, 讲师。E-mail: bingyinggao@cczu.edu.cn

引用本文: 高丙莹, 孙绪章, 曹金耀, 等. TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 复合催化剂的制备及性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(4): 37-42.

目前,世界上最常用的催化剂主要有 Sb_2O_3 , $\text{Sb}(\text{AC})_3$ 和 $\text{Sb}_2(\text{EG})_3$ 等^[3]。然而 Sb 是一种有毒的重金属元素,锑系催化剂制备的 PET 对人体健康存在极大危害。因此,寻求更加绿色安全的催化剂非常关键。

钛系催化剂具有无毒、催化活性高、廉价易得等诸多优点^[4-6],具有广阔的应用前景。但钛系催化剂易导致 PET 产品泛黄的缺点严重制约其发展^[7]。开发一种新型钛系 PET 催化剂解决产品色度问题迫在眉睫。ATP 是一种具有多孔、纤维状特殊晶体结构的天然黏土矿物,价廉易得且具有良好的分散性和较大的比表面积,可作为优异的催化剂载体材料^[8-9]。

以酸化 ATP 为载体,采用混合水解法,制备出不同 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 和 H^+ -ATP 载体引入量的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+$ -ATP 复合催化剂,利用 H^+ -ATP 载体良好的分散性和吸附性,将催化活性中心 TiO_2 和 SiO_2 均匀分散于表面,有效解决了 TiO_2 易团聚问题,使得催化剂催化性能更好、活性更稳定。无定形 SiO_2 的加入抑制了 TiO_2 结晶,有助于改善 PET 色相,减少反应副产物的生成。最后,探究了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+$ -ATP 复合催化剂 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 和 H^+ -ATP 载体加入量对 PET 产品的色相和流变性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: ATP、盐酸、硫酸、无水乙醇、正硅酸乙酯 (TEOS)、钛酸四异丙酯 ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)、乙二醇 (EG)、对苯二甲酸 (PTA)、多聚磷酸等均购于国药集团化学试剂有限公司; Sb_2O_3 购于阿拉丁试剂(中国)有限公司。

主要仪器: X-射线衍射仪 (XRD, D/max 2500 PC 型)、透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F20/F30)、表面孔径吸附仪 (BET, BETA201A)。

1.2 样品制备

称取适量 ATP 溶于 $n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=2:1$ 的混合溶液中,搅拌 5 min,加热至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 得到酸化 H^+ -ATP,将 H^+ -ATP 置于无水乙醇中超声分散 2 h。称取 1.6 g 正硅酸乙酯溶于 80 mL 无水乙醇,加入 0.6 g H^+ -ATP,搅拌均匀后缓慢滴加 19.9 g 钛酸四异丙酯($n(\text{Ti})/n(\text{Si})=9:1$)和 80 mL 无水乙醇,然后加入 20 mL 去离子水, $26\text{ }^\circ\text{C}$ 水解 6 h 后利用无水乙醇洗涤,烘干研磨后得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+$ -ATP 催化剂。

将 135 g 乙二醇与 0.06 g 催化剂砂磨 1 h,将分散好的溶液置于 1 L 反应釜中,加入 277.5 g 对苯二甲酸和 0.06 g 多聚磷酸于 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 、常压下酯化 2 h,然后升温至 $270\text{ }^\circ\text{C}$, $300\sim 330\text{ kPa}$ 预缩聚 1 h^[7]。最后继续升温至 $275\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ 进行终缩聚反应,得到 PET。

1.3 性能测试

流变性能: 将 PET 置于平板硫化机熔融制成厚度为 1 mm 切片,使用旋转流变仪测试其流变性能。 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 对样品进行频率扫描,剪切速率为 $0.1\sim 100\text{ rad/s}$ 。

色度 (L, b): 采用万能粉碎机将 PET 粉碎并压制成片,利用全自动色差计进行测试。测 3 次,取平均值。其中, L 代表明亮度或照度, b 表示从蓝色至黄色的范围。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构对比分析

图 1 为 ATP, $\text{H}^+\text{-ATP}$, $\text{TiO}_2/\text{H}^+\text{-ATP}$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ATP}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+\text{-ATP}$ 的 XRD 图。从 ATP 曲线可以看出, 在 $2\theta=8^\circ$ 左右出现明显的特征峰, 可归属为 ATP 特征衍射峰^[10-14]。ATP 经酸化处理后, 表面部分杂质被去除, 对应的特征峰强度变弱, 表明酸化后其晶体结构被破坏。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 曲线出现了 TiO_2 和 SiO_2 的宽峰, 无定形 SiO_2 的加入抑制了 TiO_2 结晶度, 使 TiO_2 没有出现明显的特征衍射峰。相对于 $\text{TiO}_2/\text{H}^+\text{-ATP}$ 曲线, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ATP}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+\text{-ATP}$ 曲线的宽峰更明显, 这主要是由于引入了无定形的 SiO_2 。

图 2 (a) 为 $\text{H}^+\text{-ATP}$ 的 TEM 图, 可以看出棒状 ATP 经酸化处理后, 棒晶结构发生部分溶解, 变得不规整^[15]。图 2 (b) 为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 TEM 图, 可看出无定形的 TiO_2 粒子与 SiO_2 粒子团聚现象严重, 出现大面积堆积现象。图 2 (c) 和图 2 (d) 均为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+\text{-ATP}$ 的 TEM 照片, 可以看出 ATP 呈明显的棒状结构, 表明无定形 TiO_2 和 SiO_2 均匀牢固的负载在 $\text{H}^+\text{-ATP}$ 载体表面, 提高了分散性, 有效减弱了 TiO_2 和 SiO_2 团聚现象^[16]。

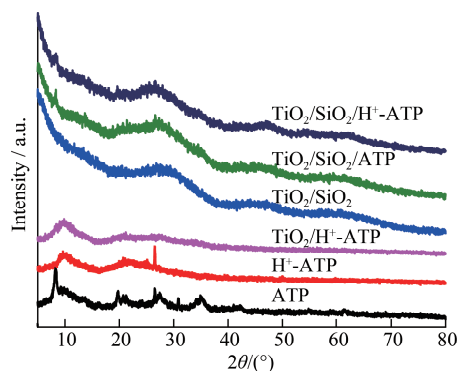


图 1 不同催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of different catalysts

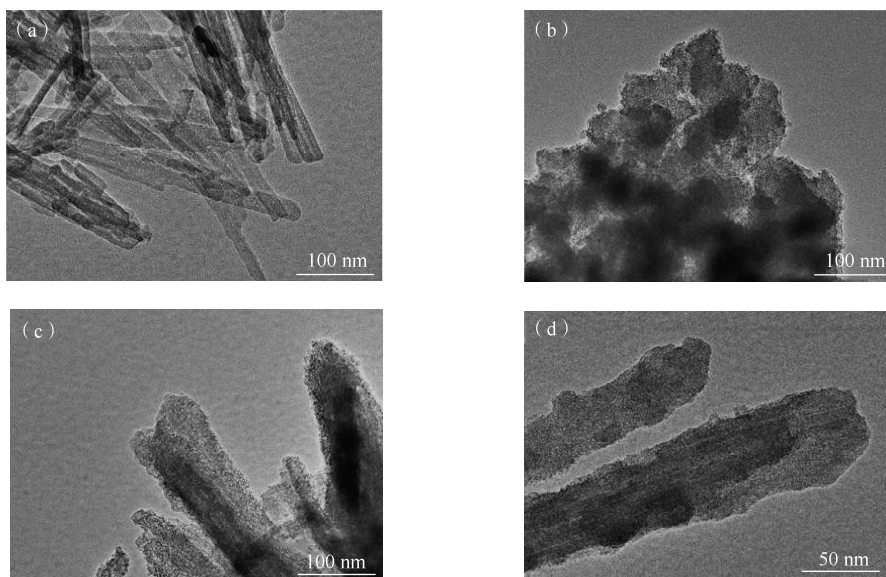


图 2 不同载体和催化剂的 TEM 图

Fig.2 TEM images of different support and catalysts

图 3 为 ATP, $\text{H}^+\text{-ATP}$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+\text{-ATP}$ 的氮气吸附/脱附等温曲线及孔径分布图, 可以看出这 4 种催化剂的等温曲线都符合 Brunauer 的 IV 型曲线类型。低压下, 氮气在气孔表面吸附形成单层吸附层。在高压区, 呈现出明显的滞后环, 即脱附等温线在吸附等温线的上方, 这是

由于发生了毛细凝聚现象且与孔形状和大小有关。对应的 ATP 比表面积为 $86.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ，与文献报道相似^[17-19]。经过酸处理的 ATP，表面部分杂质被去除，将 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 负载在 H^+ -ATP 载体表面，比表面积有所增大，为 $311.77 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由图 3 (b) 和表 1 催化剂孔径分布曲线和孔参数可以看出，催化剂的孔为介孔，介于 $2\sim 50 \text{ nm}$ 。峰宽说明对应区间孔较多，峰的强度表示孔数量多。酸化的 ATP 孔径比未酸化的孔径大，为 10.78 nm ，而将 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 负载在 ATP 载体表面后，相应的孔径缩小，变为 3.64 nm 。

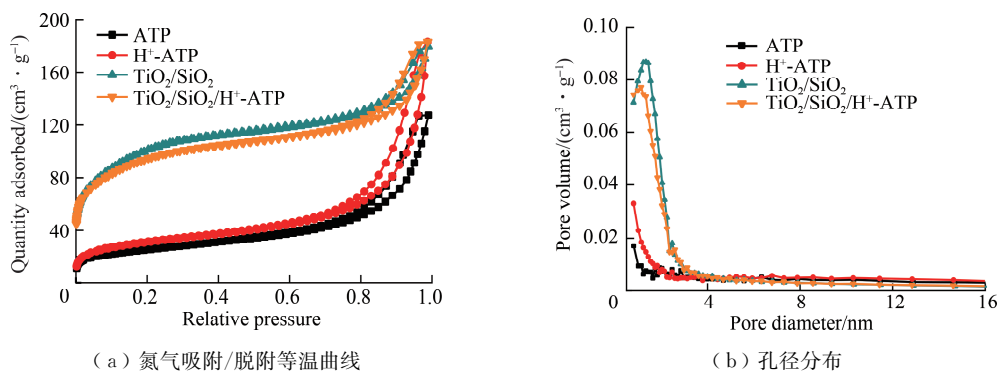


图 3 催化剂的氮气吸附脱附测试

Fig.3 N_2 adsorption/desorption test of catalysts

表 1 催化剂 BET 比表面积、孔容和孔径结果

Table 1 Results of specific surface area, pore volume and pore size of catalysts

催化剂	BET 表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Langmuir 表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	外表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
ATP	86.65	135.65	17.50	69.15	0.008	9.10
H^+ -ATP	105.40	165.26	30.33	75.07	0.014	10.78
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	339.24	530.66	191.27	147.97	0.091	3.28
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+$ -ATP	311.77	482.93	178.53	133.25	0.087	3.64

2.2 PET 流变性能分析

图 4 为不同催化剂制备的 PET 复数黏度与角频率谱测试结果。可以看出，5 组样品均表现为非牛顿性流体行为。低频下， $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+$ -ATP 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ATP}$ 催化剂制备的 PET 复数黏度高于 TiO_2/H^+ -ATP， $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ， Sb_2O_3 催化剂制备的 PET，这可能是因为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}^+$ -ATP 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ATP}$ 催化剂制备的 PET 的分子质量较大、分子链长且链段数目较多，导致流变困难，故复数黏度相对较高^[20]。随着角频率的增加，表现出剪切稀化行为，呈假塑性流体特征，这主要由于系统动态平衡遭到破坏，部分缠结点被解除，缠结点浓度下降所致。高频下，曲线变化趋于平缓，即复数黏度

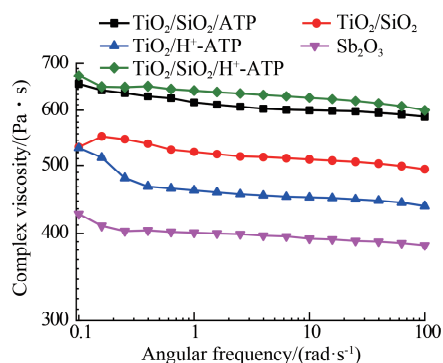


图 4 PET 切片的复数黏度与角频率谱

Fig.4 Spectra of complex viscosity and angular frequency of polyester PET chips

下降趋势放缓,这可能是由于系统中大部分缠结点已被解除,系统趋于稳定^[21]。TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 催化剂制备的 PET 复数黏度最高。综上所述,TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 催化剂制备的 PET 流变性能最好。

2.3 不同 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 及 ATP 引入量对 PET 性能的影响

相同催化剂用量时,若催化剂中 Ti 含量过高,则导致缩聚时间变长和副反应增多,从而造成制备的 PET 色相变差^[22]。随着 Si 含量增加,缩聚时间变短, b 值随之下降^[23]。但是催化剂中 Si 含量过高时,则会导致 PET 其他性能降低。表 2 为催化剂中不同 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 对 PET 缩聚时间和色度的影响结果。与不加催化剂和 Sb₂O₃ 催化剂相比,引入 TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 催化剂制备 PET 所需缩聚时间明显较少,且其 L 值有较大提高。可以看出,最佳 $n(\text{Ti}):n(\text{Si})$ 为 9:1。

图 5 为不同 H⁺-ATP 引入量制备的催化剂 TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 的 XRD 结果。随着 ATP 质量分数的增加,位于 $2\theta=8^\circ$ 处的特征峰也越来越明显,可归属于 ATP 特征峰^[24]。ATP 质量分数引入量为 10% 时,缩聚时间最短,为 0.9 h,色度 L 值也为最高,这是由于酸化 ATP 的加入使得 TiO₂ 和 SiO₂ 能够均匀分散在载体表面,不易发生团聚。可以看出,加入 H⁺-ATP 引入量为 10% 时,TiO₂ 和 SiO₂ 粒子分散性最好,说明此时催化剂 TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 的催化效果最佳。因此,H⁺-ATP 载体的最佳加入量为 10%。

表 2 不同 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 对 PET 的性能影响

Table 2 Influence of different $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ on the properties of polyester PET

催化剂	$n(\text{Ti})/n(\text{Si})$	缩聚时间/h	L	b
无催化剂	0	4.85	85.33	3.76
Sb ₂ O ₃	0	2.13	74.98	1.93
TiO ₂ /SiO ₂ /H ⁺ -ATP	3:1	0.86	86.52	6.42
TiO ₂ /SiO ₂ /H ⁺ -ATP	6:1	0.86	85.12	6.56
TiO ₂ /SiO ₂ /H ⁺ -ATP	9:1	0.90	87.76	4.08
TiO ₂ /SiO ₂ /H ⁺ -ATP	12:1	0.95	85.42	6.92

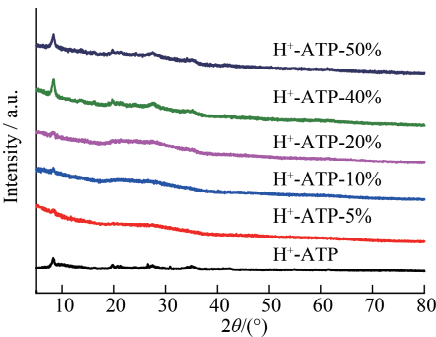


图 5 不同酸化 ATP 催化剂的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of catalysts with different acidified ATP content

3 结 论

1) TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 催化剂制备的 PET 性能最好, L 值最高可达 87.76,特性黏度可达 0.7 dL/g,且流变性能最好。无定形 SiO₂ 的加入可有效抑制 TiO₂ 结晶,降低其活性。同时,利用 H⁺-ATP 作为催化剂载体可以提高 TiO₂ 和 SiO₂ 分散性,有效解决 TiO₂ 和 SiO₂ 易团聚的问题,提高催化剂的稳定性。减少反应中副反应的发生,改善 PET 色相,降低其 b 值。

2) 探究了 TiO₂/SiO₂/H⁺-ATP 催化剂 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 和 H⁺-ATP 载体引入量对 PET 的性能影响规律。结果表明, $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 为 9:1, H⁺-ATP 载体引入量为 10% 时,催化剂催化效果最佳,制备的 PET 性能最优。

参考文献:

[1] 张健,张鑫,刘晶元,等. 改性聚酯技术在薄膜聚酯行业的发展及应用[J]. 聚酯工业,2020,33(6): 26-28.

- [2] SANG T, WALLIS C J, HILL G, et al. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 136: 109873.
- [3] 袁效东. 不同催化体系制备 PET 及其共聚酯性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
- [4] 王艳钗, 武荣瑞, 张天骄, 等. 钛系催化剂对聚酯缩聚反应速度和热稳定性影响的研究[J]. *聚酯工业*, 2003, 16(2): 23-26.
- [5] CLAUS S, DETLEF D, HEINZ S, et al. Production of polyesters: US3326965A[P]. 1967-06-20.
- [6] 曹善文, 李朝晖, 付乐军. PET 缩聚催化剂的发展及展望[J]. *聚酯工业*, 2004, 17(5): 5-9.
- [7] 顾宇辉, 古宏晨, 徐宏, 等. PET 聚酯缩聚用改性二氧化钛催化剂的制备研究[J]. *合成纤维*, 2004, 33(4): 25-27.
- [8] 杨秀敏. 凹凸棒石对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附实验研究[J]. *中国矿业*, 2020, 29(11): 94-99.
- [9] 何佳康, 王保明, 吴冰玉, 等. 凹凸棒土吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(8): 11-16.
- [10] 朱振达, 宗建平, 傅伟铮, 等. 一种高粘度聚酯切片的生产方法: CN101508767A[P]. 2009-08-19.
- [11] 李静, 崔爱军, 李守青, 等. 纳米二氧化钛复合凹凸棒土催化剂的制备和催化聚酯反应[J]. *精细化工*, 2012, 29(12): 1190-1194, 1221.
- [12] 耿焕同, 吴华强. 粘度法测定高聚物相对分子质量的数据微机处理[J]. *安徽师范大学学报(自然科学版)*, 2000, 23(2): 134-136.
- [13] 崔爱军, 李静, 田俊凯, 等. 络合钛复合纳米凹凸棒土催化聚酯反应研究[J]. *高校化学工程学报*, 2014, 28(1): 65-70.
- [14] ZHANG T J, WU R R. Synthesis of PET and its copolymer with rare earth catalysts[J]. *Journal of Rare Earths*, 2003, 21(4): 436-439.
- [15] 高华. 凹凸棒土的改性与应用研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2010.
- [16] DAI Q, SHI L Y, LUO Y G, et al. Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructured TiO_2 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(1/2/3): 295-301.
- [17] 叶庆龄. 坡缕石基复合材料的制备及其吸附性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2018.
- [18] 张野, 史君, 马城华, 等. 钛系催化剂制备的聚酯热性能分析[J]. *化工技术与开发*, 2013, 42(11): 22-23.
- [19] GUO Q P, XIANG L, HUANG J Y, et al. The effect of acetalation on the tensile properties of attapulgite-phenolphthalein poly(ether ether ketone) composites[J]. *European Polymer Journal*, 1990, 26(3): 355-358.
- [20] 袁效东. 不同催化体系制备 PET 及其共聚酯性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
- [21] 李文刚, 戴钧明, 黄象安. PET-PBT 共聚酯的流变性能研究[J]. *合成纤维*, 2001, 30(4): 13-16, 31.
- [22] 蓝伟锋. 高分散性 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 聚酯催化剂的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [23] CHEN F M, LIU X H. Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 53: 86-168.
- [24] 董良飞, 郜飞, 刘会东, 等. 凹凸棒土/玉米秸秆生物炭制备及对四环素的吸附[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2023, 35(2): 46-58.

(责任编辑:谭晓荷)