

有机铝-SiO₂型类气凝胶催化剂制备方法及其表征

黎红未¹, 张龙^{1*}, 李发中², 陈忠阳², 易莲², 肖洋², 周松华², 彭明华²

¹贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳

²贵州天福化工有限责任公司, 贵州 福泉

收稿日期: 2024年7月1日; 录用日期: 2024年7月27日; 发布日期: 2024年8月7日

摘要

以六水氯化铝为前驱体, 硅酸钠为支撑体, 间苯三甲酸钠为交联剂, 磷酸为催化剂, 氨基戊二酸钠为缓冲剂, 通过溶胶凝胶法和常压干燥法制备了制备得到高比表面积、低密度的块状有机铝-SiO₂型类气凝胶催化剂。通过SU70型扫描电子显微镜、Autosorb-iQ全自动比表面和孔径分布分析仪、FTIR-650S傅里叶变换红外光谱仪等仪器测定了本催化剂的微观结构、孔洞类型以及化学键及其官能团。对比了三氧化二铝与有机铝-SiO₂型类气凝胶催化合成二甲醚的催化性能, 得出有机铝-SiO₂型类气凝胶催化剂可提高5%~7%的甲醇转化率。

关键词

溶胶凝胶法, 常压干燥法, 气凝胶, 二甲醚

Preparation and Characterization of Organoaluminium-SiO₂ Aerogel-Like Catalyst

Hongwei Li¹, Long Zhang^{1*}, Fazhong Li², Zhongyang Chen², Lian Yi², Yang Xiao², Songhua Zhou², Minghua Peng²

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou

²Guizhou Tianfu Co., Ltd., Fuquan Guizhou

Received: Jul. 1st, 2024; accepted: Jul. 27th, 2024; published: Aug. 7th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 黎红未, 张龙, 李发中, 陈忠阳, 易莲, 肖洋, 周松华, 彭明华. 有机铝-SiO₂型类气凝胶催化剂制备方法及其表征[J]. 材料科学, 2024, 14(8): 1137-1144. DOI: 10.12677/ms.2024.148128

Abstract

Taking aluminium chloride hexahydrate as precursor, sodium silicate as carrier, sodium isophthalate as cross-linking agent, phosphoric acid as catalyst and sodium aminoglutarate as buffer, bulk organic silicon dioxide aerogel-like catalysts with high specific surface area and low density were prepared by sol-gel method and atmospheric pressure drying method. The microstructures, pore types, chemical bonds and functional groups of the catalysts were determined by SU70 Scanning electron microscope, Autosorb-iQ automatic surface and pore size analyzer and FTIR-650S Fourier transform infrared spectrometer. The catalytic properties of alumina and organoaluminum-silicon dioxide aerogels for the synthesis of dimethyl ether were compared. The results show that the conversion of methanol can be increased by 5%~7% over the organosilicon aerogel catalyst.

Keywords

Sol-Gel Method, Atmospheric Drying Method, Aerogel, Dimethyl Ether

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铝基催化剂是工业生产最常用的催化剂品类，Sebastian P 等人认为铝基催化剂能有效的与其他有机物质进行结合并能有效的发挥催化效果；Mengyao W 等人认为铝基催化剂的比表面积是影响催化反应效果的最重要因素之一[1] [2]，如何有效增加催化剂的比表面积，以提升其催化性能，成为了该领域研究者和工程师们共同关注的焦点。

气凝胶具有令人瞩目的特性，包括极低的密度、高孔隙率以及显著的比表面积。董志军等人指出，气凝胶的纳米多孔网络状结构具备出色的热性能调控能力，可以有效抑制固态热传导和气态热对流，从而在某种程度上限制热量的传递。赵洪凯等人认为气凝胶粒径大小会影响气凝胶极低的热导率和优异的隔热性能[3] [4]。

SiO₂ 气凝胶的制备方法多样，其中溶胶-凝胶法是最常用的方法之一。通过控制溶胶-凝胶过程中的条件，可以调控气凝胶的孔结构和性能[5]。李亚茹[6]研究了超疏水超亲油 SiO₂ 气凝胶的制备，并探讨了其在油水分离中的应用。该研究为油水分离领域提供了新的材料选择。

本文论述了采用气凝胶工艺制备的有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂的制作方法，并对结构进行表征[7]。同时将该催化剂运用在甲醇制备二甲醚的催化反应中，取得了较好效果。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

氯化铝、间苯三甲酸钠、硅酸钠(粉末)、氨基戊二酸一钠、磷酸，甲醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷，均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

SU-70 型扫描电子显微镜、Autosorb-iQ 全自动比表面和孔径分布分析仪、FTIR-650S 傅里叶变换红

外光谱仪。

2.2. 制备过程

将浓度为 0.5 mol/L 的间苯三甲酸钠溶液 100 mL 与 1 mol/L 的硅酸钠溶液 100 mL 进行混合，得到溶液混碱。取 2 mol/L 氯化铝溶液 100 mL，添加 1.87 g 氨基戊二酸钠和 10 mL 浓度为 80% 的磷酸溶液，混合得到溶液 B。在快速搅拌条件下，向溶液 B 中缓慢滴加混酸溶液，当形成大量胶状物时，停止滴入混酸并停止搅拌，静置 4 h，得到粗有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂依次使用甲醇溶液、丙酮与乙酸乙酯混合液、二氯甲烷进行浸泡处理，每步浸泡时间为 2 小时。最后将浸泡后的粗有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂置于马弗炉中进行干燥，干燥条件为 0.5 m/s 的氮气气氛，升温速度为 25℃/h，逐步升温至 200℃，保温 24 h，得到块状有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂。

3. 表征结果与分析

3.1. 电镜扫描结果分析

图 1 中的(a)、(b)为相同实验步骤不同实验配方得出有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂电镜扫描结果图，如图所示，有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂呈现明显的絮状、多孔、层状网络结构。

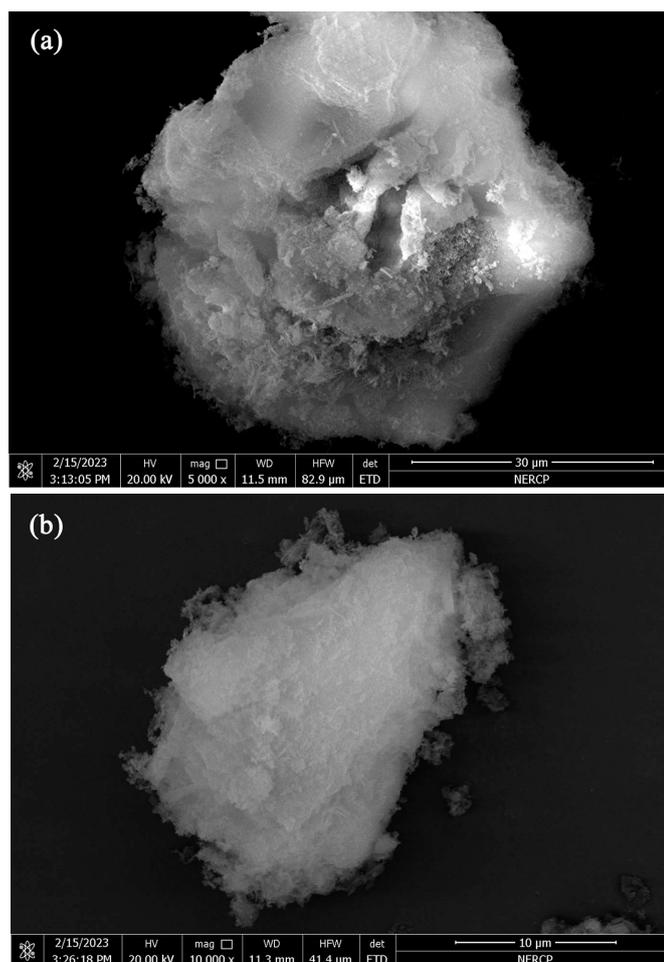


Figure 1. (a), (b) Scanning electron micrograph of organoal-SiO₂ aerogel-like catalyst
图 1. (a)、(b) 有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂电镜扫描结果图

图 2 中的图(a)、(b)为不同改性制备方法得出的 γ 型三氧化二铝催化剂电镜扫描结果图,如图 2 所示, γ 型三氧化二铝催化剂呈现断面相对平整, 棱角分明, 表面略微粗糙, 为不规则形状结构。

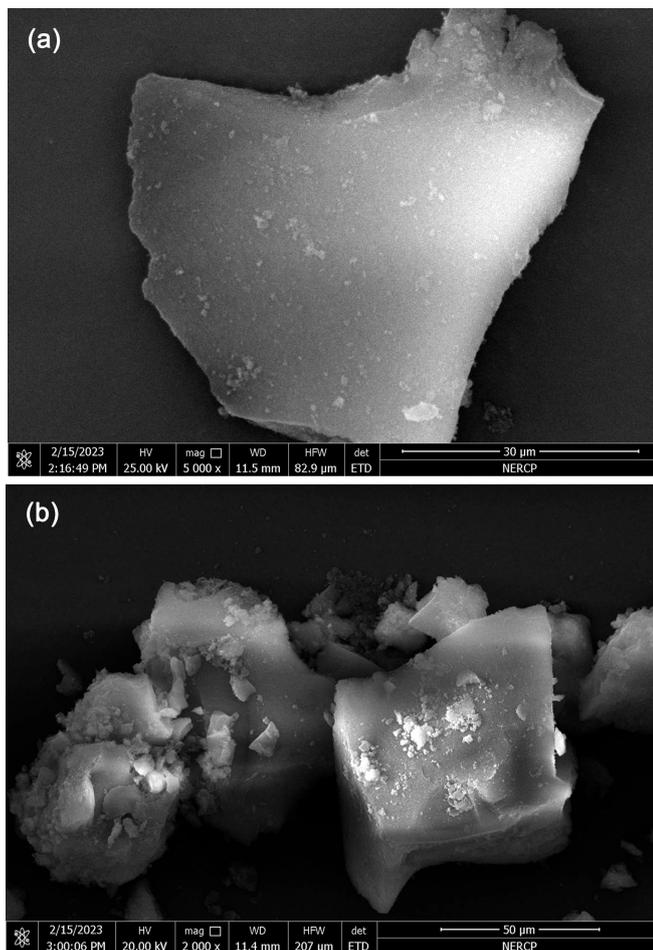


Figure 2. (a), (b) Scanning electron microscopy of the γ -type aluminium oxide

图 2. (a)、(b) γ 型三氧化二铝催化剂电镜扫描结果图

通过电镜结果可以得出有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂与 γ 型三氧化二铝催化剂相比较, 有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂更明显呈现立体三维絮状网络结构, 且可初步判定得出有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂比 γ 型三氧化二铝催化剂更具有多孔性[8] [9]。

3.2. N₂ 吸附 - 脱附曲线结果与分析

由图 3 可知, 根据吸附 - 脱附特征(BDDT)分类的方法, 所制备基材的 N₂ 吸附 - 脱附等温线为IV型, 其反应的是固体均匀表面上谱式多层吸附的结果, 分离后形成环状[10]。在低相对压力 P/P_0 条件下, 基材的吸附量出现了较短骤增现象, 因此可认定基材中存在少量微孔[11]; 同时吸附量随相对力 P/P_0 的增大而缓慢增加, 当曲线斜率越大, 可以说明基材的介孔越多[12]。

在相对压力 $P/P_0 = 0.7 \sim 1.0$ 之间出现 H₃ 趋近 H₁ 型磁滞回环, H₁ 型磁滞回环是由于介孔材料的毛细凝结所致, 而 H₃ 多见于层状结构聚集体, 其能产生狭缝的介孔或大孔材料[13] [14]。这表明基材具有层片状的介孔或者大孔材料且可能具有毛细凝结现象[15]。

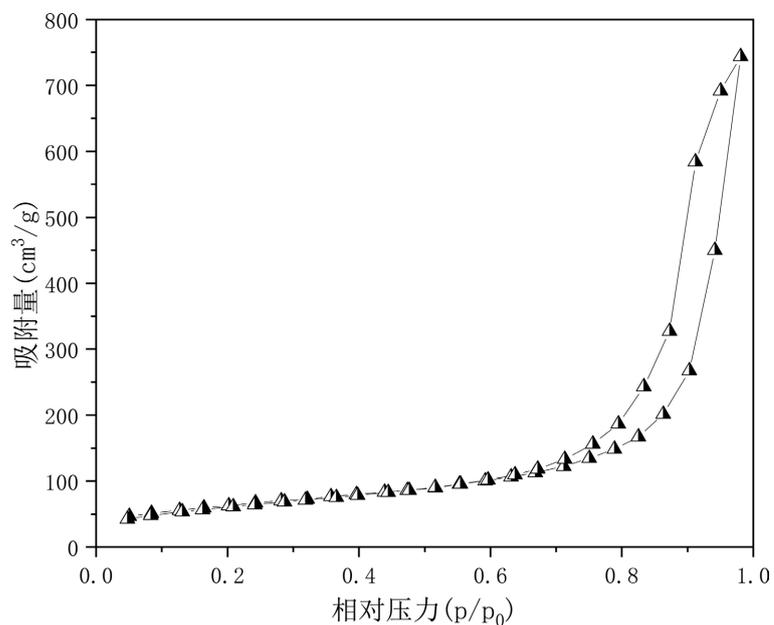


Figure 3. Adsorption-desorption curves of organoal-SiO₂ aerogel-like catalyst N₂

图 3. 有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂 N₂ 吸附 - 脱附曲线图

3.3. 化学键与官能团结果分析

图 4 为有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂基材红外光谱图，图中 3450 cm⁻¹ 属于分子内结合 H₂O 吸收范围，1090 cm⁻¹ 为 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收峰，1580 cm⁻¹ 属于芳香化合物吸收范围，在有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂基材中存在六元环(苯环)及其衍生物，1631 cm⁻¹ 属于 O-Al 的特征吸收峰，565 cm⁻¹ 应为有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂基材中的-CO-O-Al 的振动吸收峰[16] [17]。

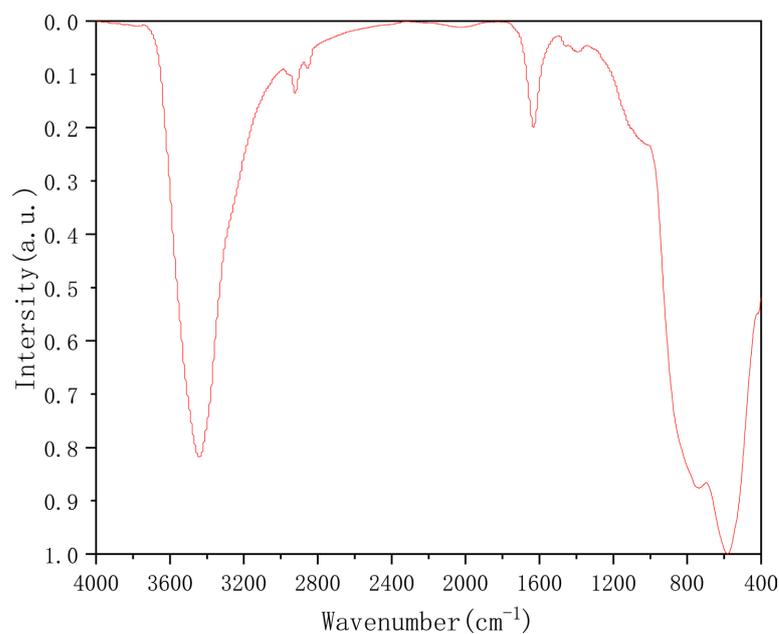


Figure 4. Infrared spectra of organoal-SiO₂ aerogel-like catalysts

图 4. 有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂红外光谱图

图 5 为 γ 型 Al_2O_3 催化剂红外光谱图，图中 3450 cm^{-1} 属于分子内结合 H_2O 吸收范围， 1650 cm^{-1} 属于 O-Al 的特征吸收峰， 585 cm^{-1} 应为 Al 振动吸收峰。

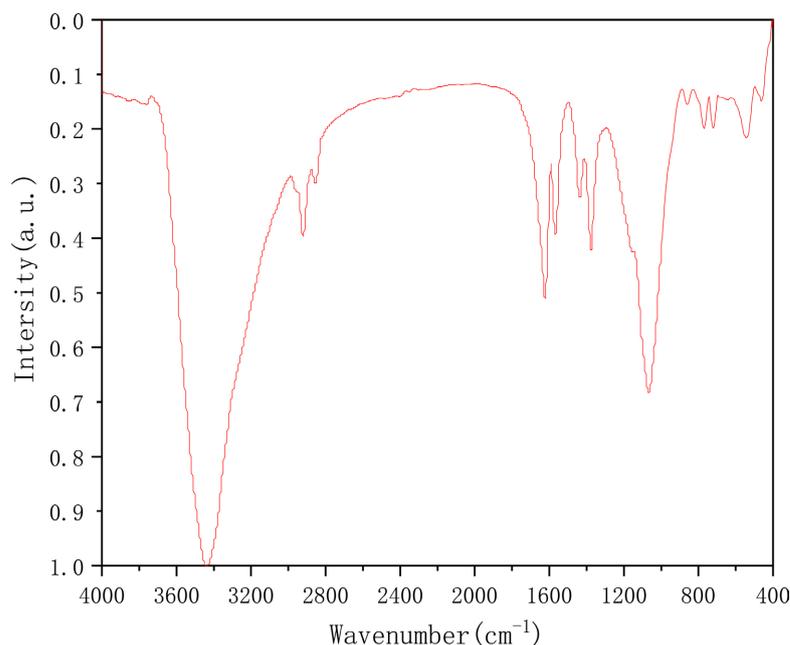


Figure 5. Infrared spectra of γ -type Al_2O_3 catalyst
图 5. γ 型 Al_2O_3 催化剂红外光谱图

综上所述图 4 中出现 Si-O-Si 反对称伸缩振动吸收峰、芳香化合物吸收范围，同时图 4 中的 O-Al、Al 等吸收峰均出现一定程度的向低波范围的偏移。由此得出六水合氯化铝、间苯三甲酸、硅酸钠三种物质复合成功。

4. 同一温度下不同空速对甲醇转化率的影响

图 6 所示在 240°C 下随着空速的增大， γ 型 Al_2O_3 催化剂与有机铝- SiO_2 型类催化剂对于甲醇的转化率总体均呈现下降趋势， γ 型 Al_2O_3 催化剂在空速为 $1.0/\text{h}^{-1}$ 时，甲醇转化率达到最高值，具体为 0.67；然而，在空速为 $4.0/\text{h}^{-1}$ 时，其甲醇转化率则降至最低，仅为 0.36。同样地，对于有机铝- SiO_2 型类催化剂而言，当空速为 $1.0/\text{h}^{-1}$ 时，甲醇转化率为 0.72；在空速为 $4.0/\text{h}^{-1}$ 时，其甲醇转化率则降至最低，仅为 0.38。有机铝- SiO_2 型类催化剂相对于 γ 型 Al_2O_3 催化剂对于甲醇的转化率而言总体升高 5% 至 7% 左右。

图 7 所示在 250°C 下随着空速的增大， γ 型 Al_2O_3 催化剂与有机铝- SiO_2 型类催化剂对于甲醇的转化率总体均呈现下降趋势；当 γ 型 Al_2O_3 催化剂的空速设定为 $1.0/\text{h}^{-1}$ 时，甲醇转化率达到最高值，具体为 0.78；然而，在空速为 $4.0/\text{h}^{-1}$ 时，其甲醇转化率则降至最低，仅为 0.52。同样地，对于有机铝- SiO_2 型类催化剂而言，当空速为 $1.0/\text{h}^{-1}$ 时，甲醇转化率为 0.84；在空速为 $4.0/\text{h}^{-1}$ 时，其甲醇转化率则降至最低，仅为 0.58。有机铝- SiO_2 型类催化剂相对于 γ 型 Al_2O_3 催化剂对于甲醇的转化率而言总体升高 5% 至 7% 左右。

综上所述，在相同的温度不同空速下 γ 型 Al_2O_3 催化剂与有机铝- SiO_2 型类催化剂对于甲醇的转化率总体均呈现下降趋势；有机铝- SiO_2 型类催化剂相对于 γ 型 Al_2O_3 催化剂对于甲醇的转化率而言总体升高 5% 至 7% 左右。因此空速对于有机铝- SiO_2 型类催化剂而言不宜过大，空速过大会影响催化剂对甲醇的吸收程度。

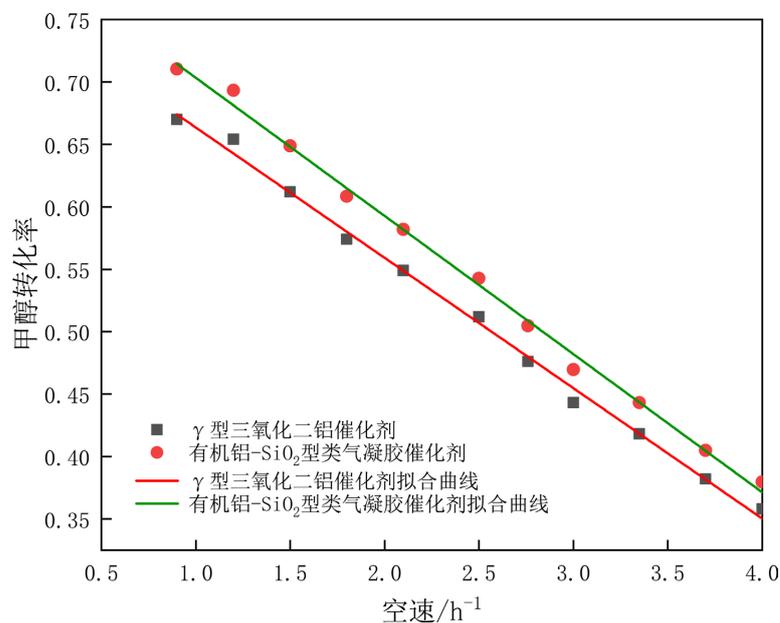


Figure 6. Effect of different airspeed on methanol conversion at 240°C

图 6. 在 240°C 下不同空速对甲醇转化率的影响

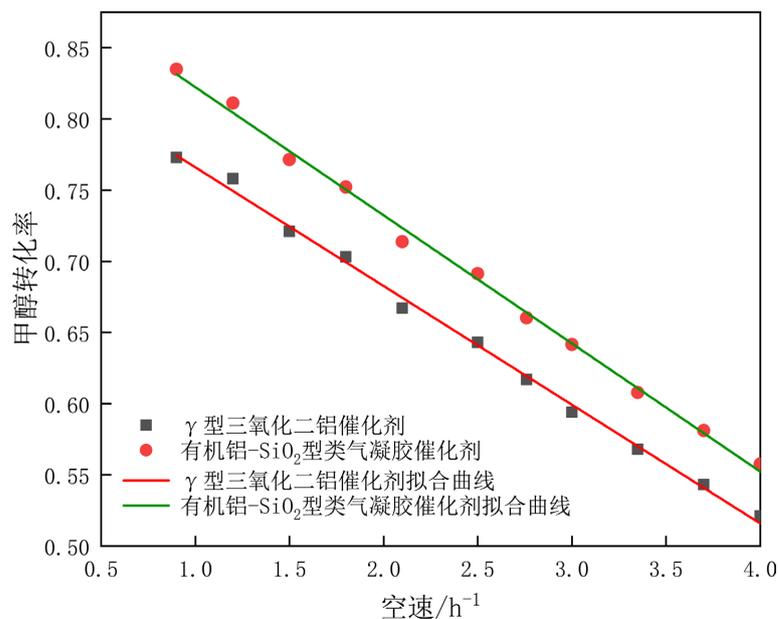


Figure 7. Effect of different airspeed on methanol conversion at 250°C

图 7. 在 250°C 下不同空速对甲醇转化率的影响

5. 结论

综上通过 SU70 型扫描电子显微镜、Autosorb-iQ 全自动比表面和孔径分布分析仪、FTIR-650S 傅里叶变换红外光谱仪三种仪器分析有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂的结果, 我们得出如下结论:

- 1) 有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂具体明显的絮状、多孔、层状, 更明显呈现立体三维网络;
- 2) 有机铝-SiO₂ 型类气凝胶催化剂的等温线为IV型, 具有少量微孔, 大量层片状的介孔或者大孔材料。

3) 有机铝-SiO₂型类气凝胶催化剂红外谱图中出现相对应的官能团吸收峰以及吸收范围,同时 O-Al、Al 等吸收峰均出现一定程度的偏移。由此得出六水合氯化铝、间苯三甲酸、硅酸钠三种物质复合成功。

4) 相同的温度不同空速下,随着空速的增大,对比样与实验制备样对于甲醇的转化率总体均呈现下降趋势;实验制备样相对于对比样对于甲醇的转化率而言总体升高 5%至 7%左右。因此空速对于有机铝-SiO₂型类催化剂而言不宜过大,空速过大会影响催化剂对甲醇的吸收程度。

基金项目

黔科合支撑[2021]一般 305。

参考文献

- [1] Wang, M., Xu, J., Zhang, S., Tian, X., Niu, Q. and Zhang, P. (2024) A Cyclic Extrusion Strategy for Solvent-Free Synthesis of Mesoporous Aluminum-Based Metal Oxide Catalysts. *Chemical Engineering Science*, **286**, Article ID: 119632. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119632>
- [2] Ponce, S., Gangotena, P.A., Anthony, C., Rodriguez, Y., Bazani, H.A.G., Keller, M.H., et al. (2024) Aluminum-Based Catalysts Prepared in the Presence of Pectin for Low-Energy Biodiesel Production. *Fuel*, **361**, Article ID: 130691. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130691>
- [3] 董志军, 李轩科, 袁观明. 莫来石纤维增强 SiO₂ 气凝胶隔热材料的制备工艺研究[J]. 应用化工, 2006, 35(6): 440-442.
- [4] 赵洪凯, 刘威, 迟明烁, 张力化. 乳液体系下表面活性剂对气凝胶微粒制备影响的研究现状[J]. 应用化工, 2021, 50(2): 542-546.
- [5] 江包家祺. 铝掺杂二氧化硅深胶、气凝胶及其复合材料的制备[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [6] 李亚茹. 超疏水超亲油 SiO₂ 气凝胶的制备及其油水分离性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国矿业大学, 2022.
- [7] 雷欣, 车淳山, 孔纲, 赖德林, 刘恋. 常压干燥制备高比表面积、低导热系数的块状 Al₂O₃ 气凝胶及性能研究[J]. 化工新型材料, 2021(49): 196-202.
- [8] 张星星, 高相东, 董余兵, 等. SiO₂ 气凝胶@聚合物复合材料的制备方法及其性能研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(21): 272-282.
- [9] 韩露, 王一帆, 崔文琦, 等. 三维碳气凝胶材料的制备与应用研究进展[J]. 工程科学学报, 2024, 46(3): 447-457.
- [10] 韩春媛. 高分子改性 SiO₂ 气凝胶保温涂料的制备[J]. 建材技术与应用, 2023(6): 64-69.
- [11] 范佳敏, 秦岩, 傅华东, 等. 有机硅改性酚醛气凝胶的制备及隔热疏水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 29-39.
- [12] 张明. SiO₂ 气凝胶的制备及其吸附性能研究进展[J]. 化学工程师, 2023, 37(11): 84-88, 74.
- [13] 黄文章, 孙琰, 张殿奇, 等. SiO₂ 气凝胶/胶乳海绵复合隔热材料的制备及其性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2023, 44(6): 70-75.
- [14] 王景, 李小朋. Al₂O₃ 气凝胶建筑保温材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2023, 54(10): 10163-10168.
- [15] 穆锐, 刘元雪, 欧忠文, 等. 气凝胶复合材料的制备及其保温隔热应用进展[J]. 材料导报, 2024, 3(23): 1-25.
- [16] 王忠辉. 傅里叶变换红外光谱法实验教学探索[J]. 实验室科学, 2021, 24(5): 15-17.
- [17] 刘翠英, 张津瑞, 曾涛, 等. 傅里叶变换红外光谱的土壤团聚体有机碳和全氮含量估测[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(12): 3818-3824.