

ВЫСОКАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ТИТАНА(IV), СУЛЬФАТИРОВАННОГО СУЛЬФАТОМ ГИДРАЗИНА, В РЕАКЦИИ ЭТЕРЕФИКАЦИИ

© 2022 г. Madhavi D. Shete^a, *, S. P. Naik^a, J. B. Fernandes^a

^aDepartment of Chemistry, Goa University, Taleigao, Goa, 403206 India

*e-mail: smadhavi91@gmail.com

Поступила в редакцию 09.07.2021 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 03.02.2022 г.

Сульфатированный TiO₂ синтезировали по реакции изопропоксида титана с сульфатом гидразина в качестве сульфатирующего агента с последующим прокаливанием полученной смеси при 550°C на воздухе. Катализатор охарактеризован методами XRD, FTIR и БЭТ. Температурно-программируемую десорбцию (ТПД) NH₃ проводили для измерения кислотности, а пиридин использовали в качестве зонда для определения кислотных характеристик поверхности. Каталитическую активность сульфатированного TiO₂ изучали в реакции этерификации уксусной кислоты *n*-бутанолом. Реакционную способность синтезированного катализатора сравнивали с активностью Degussa P-25 (DP-25) и сульфатированного TiO₂, полученного с использованием сульфата аммония. Сульфатированный TiO₂, приготовленный из сульфата гидразина, показал значительно более высокую активность в реакции этерификации, что связано с малым размером частиц (~10 нм) и более низкой энергией активации.

Ключевые слова: сульфатированный TiO₂, сульфат гидразина, этерификация

DOI: 10.31857/S0453881122040116

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов и цеолиты являются хорошо известными твердыми кислотными катализаторами благодаря наличию кислотных центров Бренстеда (B) и Льюиса (L). Сульфатированные чистые и смешанные оксиды металлов, такие как SO₄²⁻-TiO₂, SO₄²⁻-ZrO₂, SO₄²⁻-Fe₂O₃ и т.д., приобретают все большее значение для различных реакций, катализируемых кислотами. TiO₂ использовался в качестве гетерогенного катализатора различных органических превращений благодаря наличию на его поверхности как кислотных, так и основных активных центров [1–11]. Целью настоящего исследования является разработка активного и многофазового катализатора TiO₂ с применением более экологичной стратегии синтеза. TiO₂ — стабильный каталитический материал, существующий в основном в трех полиморф-

ных формах: анатаз, рутил и брукит. Он считается хорошим твердым кислотным катализатором для реакций алкилирования [12–16]. Известно, что активность таких катализаторов повышается после сульфатирования. Существует несколько подходов к получению сульфатированных и несulfатированных оксидов металлов [1]. В сульфатированных оксидах группы SO₄²⁻ хемосорбируются на поверхности оксида металла и образуют кислотные центры Бренстеда и Льюиса [2].

Сульфатированные оксиды могут быть приготовлены *in situ* введением сульфата во время синтеза самого оксида металла или одновременным добавлением сульфатирующего агента [1]. Различные стратегии синтеза каталитически активных оксидов металлов, такие как термическое разложение солей, метод сжигания, золь-гель-метод, метод прекурсоров, метод соосаждения и т.д., были внедрены в практику с целью получения мелкодисперсных частиц оксидов, обладающих высокой каталитической активностью.

Сульфатированные твердые кислотные катализаторы, такие как TiO₂, обычно получают с использованием H₂SO₄ или сульфата аммония в качестве сульфатирующих агентов [1, 17–22].

Сокращения и обозначения: HS — сульфат гидразина; AS — сульфат аммония; XRD — рентгеновская дифракция; FTIR — инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЖ — метод Барретта–Джойнера–Халенда; ТПД — температурно-программируемая десорбция; B — кислотный центр Бренстеда; L — кислотный центр Льюиса; E_a — энергия активации.

В стратегии синтеза оксидов металлов важную роль играет предшественники оксидов металлов, модифицированные обработкой гидразином. Таким путем были приготовлены мелкодисперсные оксиды Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 [3]. Однако работа с гидразингидратом связана с некоторыми неудобствами, в частности, потому, что он представляет собой дымящуюся жидкость. Напротив, сульфат гидразина – это твердое кристаллическое соединение, удобное в обращении и растворимое в воде. Следовательно, сульфат гидразина можно применять в качестве удобного сульфатирующего агента. В то же время сульфат гидразина способен давать мелкодисперсные оксиды, то есть он сохраняет свойства, присущие прекурсорам на основе соли металла/гидразина. Последний образуется *in situ* [3], но при этом работа с ним безопасна. Кроме того, недостатком метода с применением гидразингидрата является то, что он включает трудоемкий предварительный синтез предшественника гидразинового комплекса. В настоящей работе мы сообщаем о первом использовании сульфата гидразина в качестве сульфатирующего агента для получения мелкодисперсных частиц сульфатированного TiO_2 при одностадийном разложении. Синтезированный таким образом TiO_2 показал более высокую каталитическую активность в реакции этерификации по сравнению с сульфатированным TiO_2 , приготовленным аналогичным образом с применением сульфата аммония.

Реакции этерификации обычно проводят в присутствии гомогенных катализаторов, таких как H_2SO_4 , AlCl_3 , H_3PO_4 и т. д. Однако хорошо известно, что гомогенные катализаторы опасны для окружающей среды, кроме того, при их использовании возникают проблемы, связанные с выделением продуктов. Поэтому прилагаются все большие усилия для замены этих обычных катализаторов твердыми кислотными катализаторами с повышенной активностью. Преимущества твердокислотных катализаторов включают их легкое отделение от реакционной смеси, более низкую токсичность и возможность повторного использования [4].

Эффективность катализатора определяется такими факторами, как пористость, площадь поверхности наночастиц и наличие поверхностно-активных центров. Сила активных центров зависит от наличия дефектов на поверхности наночастиц [17]. Известно, что активность твердокислотных катализаторов значительно возрастает после сульфатирования из-за образования связей $\text{S}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{S}-\text{O}$, которые, в свою очередь, создают несбалансированный заряд на Ti и, как следствие, поверхностные дефекты, ответственные за повышение активности катализатора [17, 18]. Таким образом, сульфатированные катализаторы представляют значительный интерес для катали-

за. Сульфатированные наностержни TiO_2 и наноконкомпозиты TiO_2 , модифицированные ZrO_2 , применялись для этерификации левоулиновой кислоты [17]. Пан (Pan) и др. [20] сообщали о сульфатированном оксиде алюминия, нанесенном на мезопористый кремнезем MCM-41, для этерификации лимонной или уксусной кислоты *n*-бутанолом. Сообщалось также, что сульфатированный ZrO_2 , нанесенный на мезопористые молекулярные сита, является активным катализатором этерификации лимонной кислоты *n*-бутанолом [21].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Подготовка катализаторов

Сульфатированный TiO_2 готовили с использованием изопропоксида титана в качестве источника титана и сульфата гидразина в качестве сульфатирующего агента. Сульфат гидразина $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ был получен от “Molychem Chemicals” (Мумбаи), а изопропоксид титана – от “Spectrochem Chemicals” (Мумбаи). 11 мл раствора (0.0374 моля изопропоксида титана) добавляли к 300 мл водного раствора сульфата гидразина (0.375 моль л^{-1}) таким образом, чтобы конечное молярное отношение изопропоксида титана к сульфату гидразина составляло 1 : 3. Оба раствора смешивали при 0°C и перемешивали в течение 30 мин. Это приводило к образованию белого золь предшественника. Температуру золь повышали до 70°C до оседания массы. Верхний прозрачный слой декантировали, а остаток прекурсора сушили при 70°C в течение 12 ч, а затем прокаливали на воздухе при 550°C в течение 3 ч для образования сульфатированного TiO_2 . Образец обозначен как **T-HS-13** (чтобы указать на использование изопропоксида титана и сульфата гидразина в молярном соотношении 1 : 3 во время этого синтеза). Аналогичным образом был проведен синтез другого катализатора **T-HS-12** с применением изопропоксида титана и сульфата гидразина в молярном соотношении 1 : 2. Для сравнения, сульфатированный TiO_2 также был приготовлен с использованием сульфата аммония в качестве сульфатирующего агента в аналогичных условиях.

2.2. Характеризация катализаторов

Структурные исследования твердых тел проводили на дифрактометре Ultima IV (“Rigaku”, Япония) с использованием фильтрованного никелем CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Размеры кристаллитов определяли по формуле Шеррера: $\tau = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где λ – длина волны, характерная для CuK_α -излучения, β – полная ширина на полувысоте (в радианах) и θ – угол, при котором до-

стигается пик интенсивности (100). ИК-спектры поглощения регистрировали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на приборе IR Prestige-21 (“Shimadzu”, Япония), разбавляя нескольких миллиграммов образца в КВг. Природу кислотных центров определяли по адсорбции пиридина. Для этого 0.1 г образца сначала активировали при 120°C в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры в вакууме с последующей выдержкой в парах пиридина в течение 4–5 ч. Затем записывали спектры FTIR, используя технику КВг.

Площади поверхности и пористость по БЭТ с помощью прибора NOVA 4200 для измерения площади поверхности и пористости (“Quantachrome”, США) с использованием адсорбции газобразного N₂ при 77.3 К. Перед каждым измерением пористости образцы предварительно обрабатывали при 120°C и дегазировали для очистки поверхности от влаги и летучих веществ.

Анализ ТПД для определения кислотности образцов проводили с использованием аммиака в качестве зонда на приборе Chemisorb 2720 (“Micromeritics Instrument”, США). В кварцевую трубочку помещали 100 мг образца (~100 меш) между небольшими кусочками инертной кварцевой ваты. Трубочку с образцом присоединяли к прибору и нагревали до 120°C в течение 12 ч для удаления адсорбированной воды и других летучих примесей. После охлаждения до 25°C пропускали сухой газобразный аммиак (20% NH₃, He (УВЧ); 20 мл/мин) в течение 15 мин. Физически адсорбированный аммиак вымывали газом-носителем He (УВЧ) при 25°C. Образец нагревали от 25 до 600°C со скоростью нагрева 5°C/мин и измеряли десорбированный аммиак с помощью детектора по теплопроводности (ДТП).

2.3. Этерификация уксусной кислоты и *n*-бутанола

Реакцию этерификации проводили без растворителя. В трехгорлую колбу отбирали 12 мл ледяной уксусной кислоты и нагревали до 95°C с последующим добавлением 100 мг катализатора. 36 мл *n*-бутанола предварительно нагревали отдельно и добавляли к реакционной смеси так, чтобы молярное соотношение уксусная кислота : *n*-бутанол составляло 1 : 2. В типичном эксперименте каждые 30 мин отбирали 0.5 мл реакционной смеси и анализировали стандартным кислотно-щелочным титрованием. Процентную конверсию кислоты рассчитывали по соотношению:

$$\begin{aligned} \text{Конверсия уксусной кислоты} &= \\ &= \frac{[C_i] - [C_t]}{[C_i]} \times 100\%, \end{aligned}$$

где C_i – начальная концентрация кислоты, C_t – ее концентрация в момент времени t .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Синтез, рентгеноструктурный анализ и площадь поверхности

Этерификация карбоновых кислот на твердо-кислотных катализаторах в последнее время широко исследуется с целью поиска эффективных катализаторов, подходящих для различных промышленных процессов. Существует потребность в разработке катализаторов, которые будут очень активными, а также стабильными и пригодными для повторного применения в целевом процессе этерификации. В настоящем исследовании сульфат гидразина впервые был использован в качестве сульфатирующего агента для получения сульфатированного TiO₂. Активность этого катализатора сравнивали с активностью катализатора, приготовленного по известным методикам с применением сульфата аммония [1]. Изопропоксид титана смешивали с сульфатирующим агентом (сульфатом гидразина или сульфатом аммония) в молярном соотношении 1 : 2 или 1 : 3, синтезированные прекурсоры прокаливали при 550°C для получения сульфатированного TiO₂.

Полученные образцы были охарактеризованы с помощью XRD, как показано на рис. 1.

Все сульфатированные образцы имеют сходные профили, соответствующие фазе анатаза TiO₂, за исключением профиля эталонного образца DP-25, который имеет один пик при $2\theta = 27^\circ$, обусловленный фазой рутила TiO₂. Этот пик отсутствует в профилях других синтезированных образцов TiO₂. Профили соответствуют файлу JCPDS №. 71-1168. Размеры частиц находили по формуле Шеррера $\tau = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$. Рентгеновскую плотность ρ рассчитывали по соотношению $\rho = zM/Nv$ (где z – число формульных единиц в элементарной ячейке анатаза, M – молярная масса, N – число Авогадро, v – объем элементарной ячейки) [23]. Описание синтезированных образцов приведено в табл. 1 вместе с размерами кристаллитов по Шерреру и площадями поверхности по БЭТ. Расчетные параметры решетки образцов (табл. 1) также согласуются с литературными данными: $a = 3.797$, $c = 9.579$ (файл JCPDS № 71-1168).

Видно, что при использовании сульфата гидразина были получены наноразмерные образцы с размером частиц 10–12 нм. Сульфатированный TiO₂, приготовленный с применением сульфата аммония, имел относительно большой размер частиц (~21 нм). Меньший размер частиц в T-HS-12 и T-HS-13 обуславливает значительное уширение пиков в их профилях XRD по сравнению с сульфатированным образцом T-AS-12 (рис. 1). Образцы T-HS-12 и T-HS-13 характеризуются также похожими профилями пористости с острым пиком около 49 Å. Они имеют средний радиус пор в диапазоне 40–45 Å, что значительно больше, чем сред-

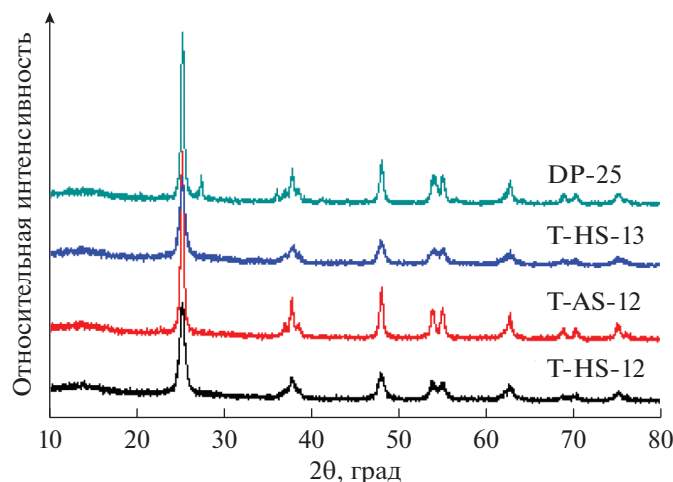


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, приготовленных с использованием изопророксида титана и сульфата гидразина (HS) или сульфата аммония (AS).

ний радиус пор образца T-AS-12 (~127.15 Å). Это объясняет больший объем его мезопор (рис. 2).

3.2. Природа кислотных центров в катализаторе

Для выяснения природы кислотности регистрировали FTIR-спектры после адсорбции пиридина (рис. 3). Обнаружены четыре полосы поглощения при 1643, 1612, 1545 и 1489 см⁻¹. Пики при 1643 и 1545 см⁻¹ обусловлены адсорбцией пиридина на кислотных центрах Бренстеда. Слабое поглощение при 1612 см⁻¹ связано с кислотностью по Льюису. Пик при 1489 см⁻¹ объясняется одновременным присутствием кислотности Бренстеда и Льюиса. Аналогичные отнесения при адсорбции пиридина на сульфатированном TiO₂ были сделаны ранее в [19, 23–26].

На рис. 4 представлены профили ТПД NH₃ сульфатированных образцов TiO₂. Все образцы имели три отчетливых пика десорбции, соответствующие слабым, средним и сильным кислот-

ным центрам. Для образцов, синтезированных с сульфатом гидразина, характерны гораздо более интенсивные пики, чем для образца T-AS-12. Все пики, обусловленные слабыми кислотными центрами и проявляющиеся при температуре около 130°C, были достаточно острыми и интенсивными. Пики, соответствующие кислотным центрам средней силы, проявлялись в широком диапазоне температур от 200 до 350°C. Пики, характеризующие сильные кислотные центры, наблюдались в температурном интервале от 350 до 550°C. Концентрации кислотных центров просуммированы в табл. 2.

3.3. Каталитическая активность и кинетическое исследование

Каталитическую активность различных сульфатированных катализаторов исследовали при 90°C при мольных соотношениях уксусной кислоты к *n*-бутанолу 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2. Равновесные превращения достигаются примерно через 4–5 ч.

Таблица 1. Синтез, рентгеноструктурный анализ и структурные свойства сульфатированных образцов TiO₂

Код катализатора*	Сульфатирующий агент	Размер кристаллита по Шерреру, нм	Параметры решетки		Рентгеновская плотность, г/мл	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Радиус пор, Å
			<i>a</i> = <i>b</i>	<i>c</i>				
T-HS-13	Сульфат гидразина	10	3.791	9.336	4.009	81	0.2485	40.75
T-HS-12	Сульфат гидразина	12	3.787	9.565	3.937	72	0.1961	45.38
T-AS-12	Сульфат аммония	21	3.786	9.532	3.937	75	0.4109	127.15

* T = изопророксид титана, HS = сульфат гидразина, AS = сульфат аммония, 12 и 13 – молярные отношения 1 : 2 и 1 : 3 соответственно.

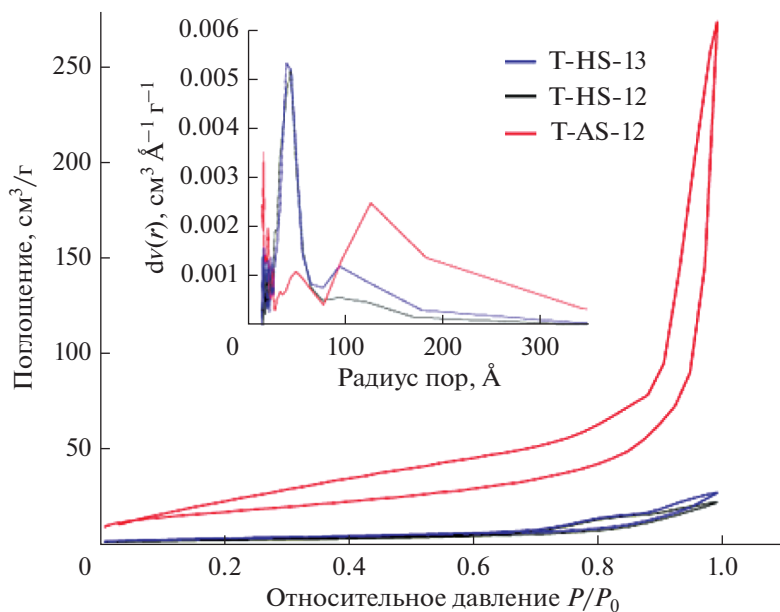


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 сульфатированных образцов TiO_2 . На вставке: ВЖН распределение пор по размерам.

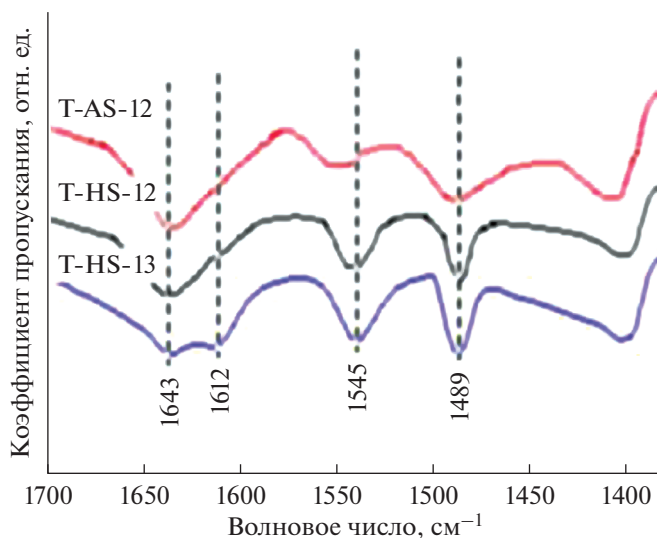


Рис. 3. Спектры FTIR после адсорбции пиридина на сульфатированных катализаторах.

Наибольшее значение конверсии уксусной кислоты было получено при молярном соотношении реагентов 1 : 2 (рис. 5а). Соответственно, каталитическую активность всех катализаторов определяли при молярном составе 1 : 2 (рис. 5б). Несульфатированный образец Degussa TiO_2 (DP-25) использовали в качестве эталонного для сравнения каталитической активности. Из рис. 5 видно, что катализатор DP-25 показал очень низкую конверсию (30%). Это не намного больше, чем конверсия, полученная в отсутствие какого-либо катализатора (27%). Однако активность сульфа-

тированного катализатора T-HS-13, приготовленного с применением сульфата гидразина, в тех же условиях составляет более 70%.

Из значений коэффициента корреляции (R^2) видно, что реакции лучше подчиняется кинетике второго порядка. Следовательно, реакция этерификации будет предпочтительно протекать по механизму типа Ленгмюра–Хиншельвуда, который включает одновременную адсорбцию обоих реагентов на поверхности катализатора перед реакцией. Энергия активации (E_a) реакции была

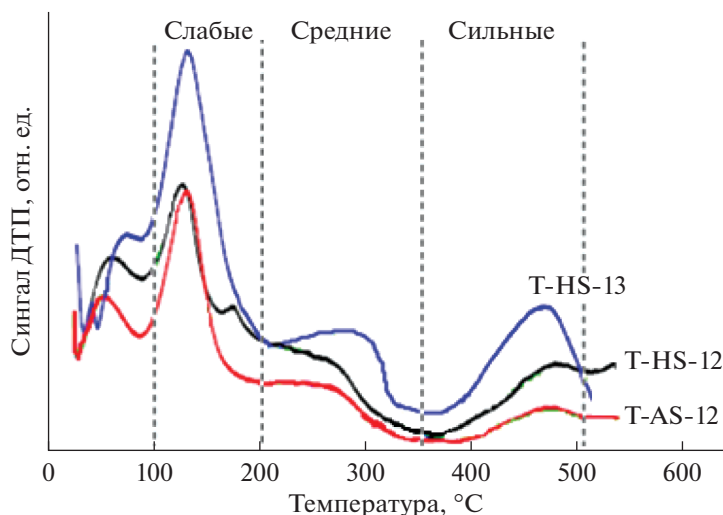


Рис. 4. Профили ТПД NH₃ сульфатированных образцов TiO₂, охватывающие области, характерные для слабых, средних и сильных кислотных центров.

определена путем изучения реакции при различных температурах и подгонки полученной константы скорости к логарифмической форме уравнения Аррениуса $k = Ae^{-Ea/RT}$, как показано на рис. 6.

Результаты представлены в табл. 3. В литературе сообщается, что энергия активации реакции этерификации находится в диапазоне от 24 до 30 кДж моль⁻¹ в присутствии сульфатированных катализаторов [25, 26] и 59.3 кДж моль⁻¹ для некаталитической реакции [29].

В настоящей работе обнаружено, что энергия активации для T-HS-13 намного меньше таковой для DP-259 (табл. 3). Более низкое значение энергии активации (17.1 кДж моль⁻¹) для T-HS-13 свидетельствует о том, что реакция этерификации на этом катализаторе кинетически очень проста.

3.4. Возможность повторного использования

Была исследована возможность повторного применения синтезированного катализатора

T-HS-13 в каталитической реакции этерификации уксусной кислоты *n*-бутанолом. Рис. 7 демонстрирует, что катализатор может быть легко извлечен из реакционной смеси и безопасно использован повторно. Во втором цикле его активность немного снизилась (примерно до 68%), но затем оставалась постоянной в течение более 4 циклов.

3.5. Связь каталитической активности со структурными особенностями

Каталитическая активность сульфатированного TiO₂ и ее связь со структурными особенностями широко исследовалась в [29–42]. Табл. 4 суммирует данные о взаимосвязи каталитической активности со структурными особенностями.

Каталитическая активность уменьшается в ряду T-HS-13 > T-HS-12 > T-AS-12. Из приведенной таблицы видно, что каталитическая активность образца T-HS-13 была наибольшей (конверсия 71%). Это согласуется с самым высоким значением площади поверхности T-HS-13. Очевидна также неплохая корреляция между каталитической активностью

Таблица 2. Взаимосвязь конверсии уксусной кислоты на сульфатированных катализаторах TiO₂ с силой кислотных центров. Для реакции этерификации кислоту и спирт брали в мольном соотношении 1 : 2 [26]

Катализатор	Содержание кислотных центров, мкмоль/г			Общая кислотность (W + M + S)*, мкмоль/г	Конверсия уксусной кислоты, %	Кoeffициенты корреляции R ²	
	слабые (100–200°C)	средней силы (200–350°C)	сильные (350–500°C)			1-ый порядок	2-ой порядок
T-HS-13	157.9	36.4	97.2	291.5	71	0.754	0.933
T-HS-12	48.5	30.3	78.9	157.7	55	0.699	0.879
T-AS-12	36.4	12.1	6.0	54.5	44	0.555	0.867

* W = слабые кислотные центры, M = кислотные центры средней силы, S = сильные кислотные центры.

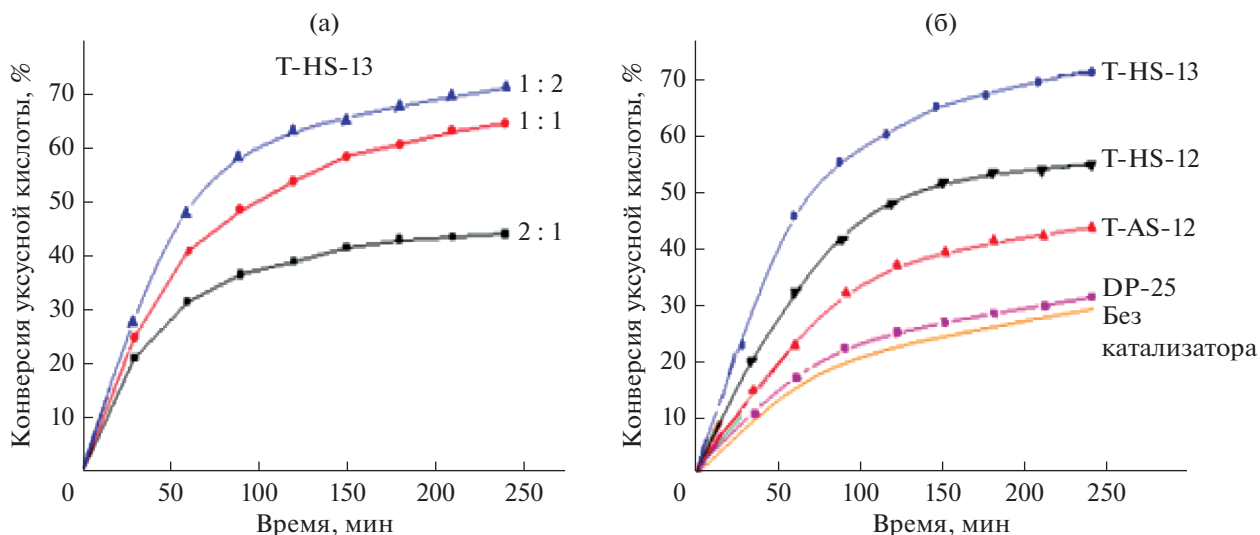


Рис. 5. Зависимость конверсии уксусной кислоты от времени: на катализаторе T-HS-13 при различных мольных отношениях реагентов (а); на разных катализаторах при молярном отношении уксусной кислоты к *n*-бутанолу 1 : 2 (б).

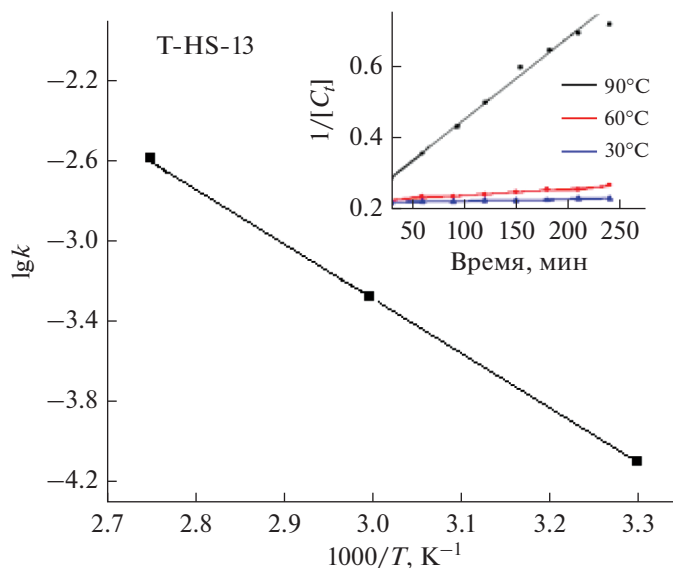


Рис. 6. График уравнения Аррениуса с использованием константы скорости реакции второго порядка для этерификации уксусной кислоты *n*-бутанолом. Вставка: анаморфозы кинетических кривых по кинетике второго порядка.

стью и размерами частиц. Катализаторы с меньшим размером частиц (10–12 нм) были более активны.

Из полученных коэффициентов корреляции (табл. 2) видно, что каталитическая активность не коррелирует ни с одним типом кислотных центров (будь то только слабые, только средние или только сильные). Лучшая корреляция наблюдалась, когда рассматривалась комбинация кислотных центров. Из анализа коэффициентов корреляции (табл. 2) следует, что каталитическая активность пропорциональна суммарному содержанию слабых и сильных кислотных центров.

Итак, каталитическая активность в основном определяется (i) малыми размерами частиц и (ii)

суммарным содержанием слабых и сильных кислотных центров сульфатированного TiO_2 . Из результатов исследования адсорбции пиридина (рис. 2) следует, что кислотность образцов обусловлена главным образом присутствием кислотных центров Бренстеда. Предполагается, что наличие слабых кислотных центров Бренстеда в основном обусловлено гидроксилами $Ti-OH$ -групп, соседних с сульфатными группами, а сильные кислотные центры представляют собой часть сульфатной группы. На схеме 1 представлен предполагаемый механизм этерификации, катализируемый кислотными центрами Бренстеда на сульфатированном TiO_2 .

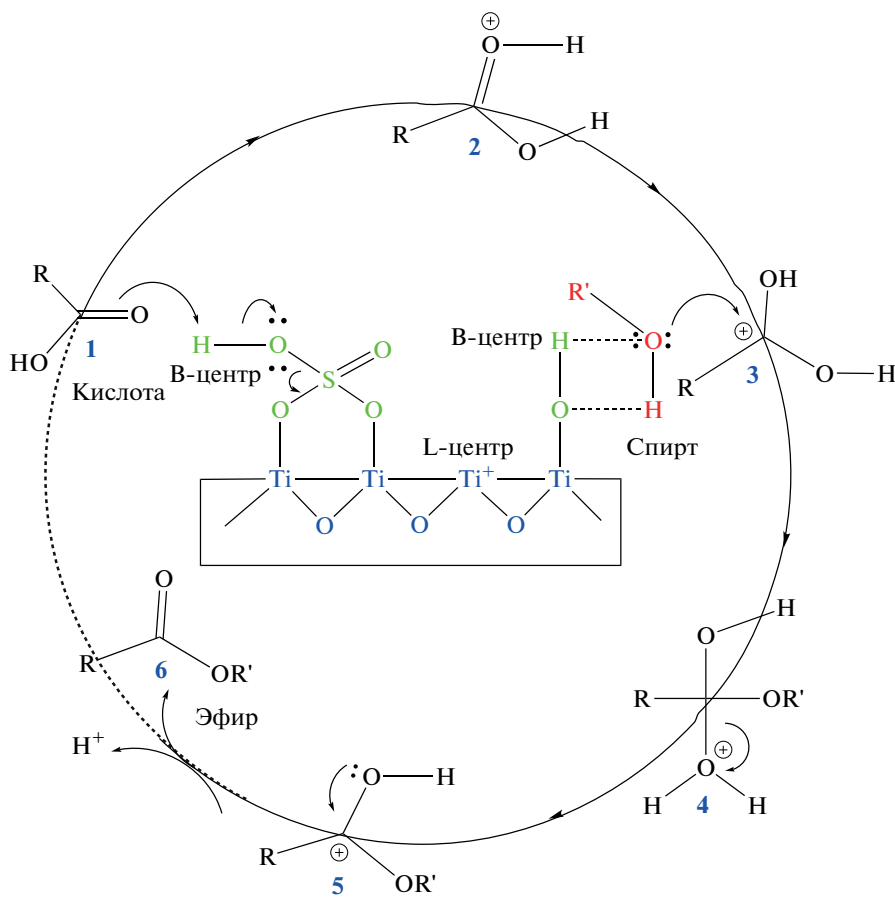
Таблица 3. Энергии активации реакции этерификации уксусной кислоты *n*-бутанолом

Катализатор	Энергия активации, кДж моль ⁻¹	Ссылка
T-HS-13	17.1	Настоящая работа
DP-25	57.4	Настоящая работа
Без катализатора	59.8	Настоящая работа
Сульфатированный катализатор	24.0–30.0	[27, 28]
Некаталитическая реакция	59.3	[29]

Таблица 4. Каталитическая активность сульфатированного TiO₂ в зависимости от площади поверхности, размера частиц и силы кислотных центров

Катализатор	Общая кислотность, мкмоль г ⁻¹			Площадь поверхности, м ² г ⁻¹	Размер частиц, нм	Конверсия уксусной кислоты, %
	W + S	M + S	W + M + S			
T-HS-13	255.1	133.6	291.5	81	10	71
T-HS-12	127.4	109.2	157.7	72	12	55
T-AS-12	42.2	18.1	54.5	75	21	44

W = слабые кислотные центры, M = кислотные центры средней силы, S = сильные кислотные центры.



R = CH₃ R' = *n*-C₄H₉
 RCOOH = уксусная кислота; R'OH = *n*-бутиловый спирт; RCOOR' = *n*-бутилацетат

Схема 1. Механизм этерификации уксусной кислоты *n*-бутанолом.

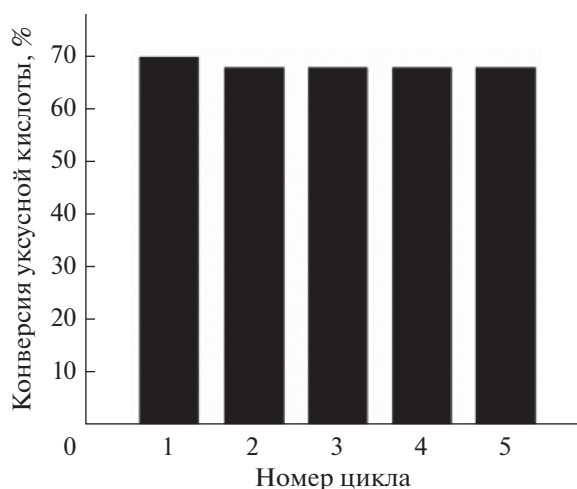


Рис. 7. Многократное использование катализатора T-HS-13 для этерификации уксусной кислоты *n*-бутанолом.

В этом механизме сделаны следующие предположения:

(i) кислота и спирт одновременно адсорбируются на соседних сульфатированных наночастицах TiO_2 ;

(ii) сильные кислотные центры Бренстеда протонируют карбонильный кислород кислоты, что приводит к образованию карбкатиона **3**;

(iii) нуклеофильная атака слабо адсорбированного спирта на карбкатион **3** приводит к образованию интермедиата **4** на поверхности катализатора;

(iv) нестабильный промежуточный продукт **4** в конечном итоге образует сложный эфир **6** через промежуточное образование соединения **5**.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) В настоящей работе впервые сообщается об использовании сульфата гидразина для получения оксидов металлов с мелкими частицами.

2) Образцы TiO_2 , приготовленные гидразинсульфатным методом, имеют размер частиц 10–12 нм и структуру анатаза.

3) Измерена каталитическая активность в реакции этерификации уксусной кислоты *n*-бутанолом. Кинетика этерификации соответствует кинетике реакции второго порядка. Энергия активации 17–19 кДж моль⁻¹ значительно меньше литературных значений 24–30 кДж моль⁻¹, характерных для реакции в присутствии других катализаторов.

4) Активность в значительной степени определяется малым размером частиц и высокой концентрацией как слабых, так и сильных кислотных центров сульфатированного оксида.

5) Катализатор может быть извлечен из реакционной смеси и повторно использован несколько раз без потери каталитической активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарны за финансовую поддержку Комиссии по университетским грантам (UGC-SAP) Нью-Дели и UGC-BSR/Fellowship/2014/1512.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ropero-Vega J.L., Aldana-Perez A., Gomez R., Nino-Gomez M.E.* // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 379. P. 24.
2. *Enriquez J., Lajas L., Alamilla R., Martin E., Alamilla P., Handy E., Galindo G., Serrano L.* // Open Journal of Metal. 2013. V. 3. P. 34.
3. *Patil K.C., Hegde M.S., Rattan T., Aruna S.T.* Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific Publishing Co., 2008. 364 p.
4. *Atghia S.V., Beigbaghlou S.S.* // J. Nanostruct. Chem. 2013. V. 3. P. 38.
5. *Luque R., Budarin V., Clark J., Macquarrie D.* // Green Chem. 2009. V. 11. P. 459.
6. *Zareyee D., Ghandali M., Khalizadeh M.* // Catal Lett. 2011. V. 141. P. 1521.
7. *Rostamnia S., Doustkhah E., Estakhri S., Karimi Z.* // Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures. 2016. V. 76. P. 146.
8. *Rostamnia S., Doustkhah E.* // Synlett. 2015. V. 26. P. 1345.
9. *Change R., Wang I.* // J. Catal. 1987. V. 107. P. 195.
10. *Gandhe A.R., Fernandes J.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 226. P. 171.
11. *Gandhe A.R., Fernandes J.B., Varma S., Gupta N.M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 238. P. 63.
12. *Gandhe A.R., Fernandes J.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 238. № 1–2. P. 63.
13. *Gandhe A.R., Fernandes J.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 226. P. 171.
14. *Gandhe A.R., Fernandes J.B.* // Catal. Commun. 2004. V. 5. P. 89.
15. *Singh D., Patidar P., Ganesh A. Mahajani S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 14776.
16. *Basude M.* // J. Chem. Pharma Res. 2012. V. 4. P. 3021.
17. *Li K.T., Wang C.K., Wang I., Wang C.M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 392. P. 180.
18. *Wang Y., Gan Y., Whiting R., Lu G.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2530.
19. *Gomez R., Lopez T., Ortiz-Islas E., Navarrete J., Sanchez E., Tzompanztzi F., Bokhimi X.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 193. P. 217.
20. *Li Z., Wnetrzak R., Kwapinski W., Leahy J.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 4499.

21. *Pan H., Wang J., Chen L., Su G., Cui J., Meng D., Wu X.* // Catal. Commun. 2013. V. 35. P. 27.
22. *Yang H., Song H., Zhang H., Chen P., Zhao Z.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 381. P. 54.
23. *Shi W., Li J.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2014. V. 111. P. 215.
24. *Noda L., Almeida R., Goncalves N., Probst L., Sala O.* // Catal. Today. 2003. V. 85. P. 69.
25. *Waqif M., Bachelier J., Saur O. Lavalley J.-C.* // J. Mol. Catal. 1992. V. 72. P. 127.
26. *Wang J., Pan H., Wang A., Tian X., Wu X., Wang Y.* // Catal. Commun. 2015. V. 62. P. 29.
27. *Sohn J., Lee S., Cheon P., Kim H.* // Bull. Korean. Chem. Soc. 2004. V. 25. P. 5.
28. *Naik S., Fernandes J.* // J. Thermochim. Acta. 1999. V. 332. P. 21.
29. *Toor A., Sharma M., Kumar G., Wanchoo R.K.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2011. V. 6. № 1. P. 23.
30. *Huang C., Yang C., Gao P., Wang N., Chen C., Chang J.* // Green Chem. 2015. V. 17. P. 3609.
31. *Izci A., Bodur F.* // React. Funct. Polym. 2007. V. 67. P. 1458.
32. *Anuradha S., Raj K., Vijayaraghavan V.R., Viswanathan B.* // Ind. J. Chem. 2014. V. 53 (A). P. 1493.
33. *Parida K.M., Behera G.C.* // Catal. Lett. 2010. V. 140. P. 197.
34. *Parida K.M., Sahu N., Biswal N.R., Naik B., Pradhan A.C.* // J. Coll. Interf. Sci. 2008. V. 318. P. 231.
35. *Pany S., Parida K.M.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2014. V. 2. P. 1429.
36. *Moustafa A.* // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2016. V. 7. № 3. P. 1479.
37. *Wang A., Wang J., Wang H., Haung Y.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 14224.
38. *Ozyagci B., Sahin V., Karabakan A.* // Silicon. 2019. V. 11. P. 339.
39. *Ivanova M., Savitskaya Y.* // Kinet. Catal. 2021. V. 62. P. 513.
40. *Carlucci C., Degennaro L., Luisi R.* // Catalysts. 2019. V. 9. P. 75.
41. *Meeprasert J., Li G., Pidko E.A.* // Chem. Commun. 2021. V. 7890. P. 57.
42. *Redjeki A., Sukirno S., Slamet S.* // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2021. V. 16. № 4. P. 816.

Kinetic and Catalytic Study on a Hydrazine Sulphate Induced Fine Particle Sulphated Titanium(IV) Oxide with High Catalytic Activity Towards Esterification Reaction

Madhavi D. Shete^{1, *}, S. P. Naik¹, and J. B. Fernandes¹

¹ Department of Chemistry, Goa University, Taleigao, Goa, 403206 India

*e-mail: smadhavi91@gmail.com

Sulphated TiO₂ was synthesized by the reaction of titanium isopropoxide with hydrazine sulphate as a sulphating agent followed by calcination of the resulting mixture at 550°C in air. The catalyst was characterized by XRD, FTIR, and BET surface area measurement techniques. Temperature programmed desorption (TPD) of NH₃ was carried out to measure acidity while pyridine was used as a probe to determine the surface acid characteristics. Catalytic activity of the sulphated TiO₂ was studied for the esterification of acetic acid with *n*-butanol and the reactivity is discussed in comparison to Degussa P-25 (DP-25) and sulphated TiO₂ prepared by using ammonium sulphate. The sulphated TiO₂ prepared by hydrazine sulphate showed significantly higher activity in the esterification reaction due to lower particle size (~10 nm) and lower activation energy.

Keywords: sulphated TiO₂, hydrazine sulphate, esterification