

制备条件及添加稀土对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸酸性影响的研究

陈同云*, 古绪鹏, 万玉保

(安徽工业大学化工与环境学院, 马鞍山 243002)

摘要: 用共沉淀法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸, 并采用低温陈化和添加稀土 La 对其制备方法进行改进. 通过样品催化正丁烷异构化反应考察了该固体超强酸中 n_{Zr} 和 n_{Al} 的最佳配比为 12. 该法制备的样品的 IR 显示, 在 1393 cm^{-1} 处的吸收峰强度较常温陈化样品大大增加. XRD 分析表明, 低温陈化和加入稀土添加剂的样品在 650°C 焙烧温度下, 出现了亚稳态的 ZrO_2 四方晶相的晶体是表面酸性和催化活性增加的微观原因. 样品催化合成八乙酸蔗糖酯反应结果同样证明, 在相同的时间内, 低温陈化和添加稀土添加剂的样品具有较好的催化活性.

关键词: 固体超强酸; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$; 低温陈化

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

1 前言

固体超强酸以其独特的性能和传统酸无法比拟的优点受到国内外学者的广泛关注^[1-5], 目前研究最多的是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸. 但由于该类超强酸的酸性和表面活性受制备方法的影响较大, 故通常所用的常温制备方法所得到的固体超强酸的酸性和表面活性尚不能令人满意. 为此, 我们采用低温陈化和添加稀土添加剂的方法对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (SZA) 固体超强酸的制备方法进行了改进, 并将制得的样品进行了 IR 和 XRD 测试, 同时对该样品催化八乙酸蔗糖酯的酯化反应的催化效果进行了初步的探讨.

2 实验部分

2.1 样品的制备

将计算量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR) 溶于一定量的蒸馏水中, 以氨水为沉淀剂, 在搅拌下进行共沉淀反应, 控制 $\text{pH} = 9.10$. 将制取的样品分为若干份, 其中含稀土添加剂的样品中, 硝酸镧的用量为氧化锆和硝酸铝两种试剂总质量的 0.1%. 沉淀分别在 20°C 、 0°C 、 -5°C 、 -10°C 、 -15°C 、 -20°C

下陈化 24 h, 抽滤并洗涤至无 Cl^- 检出, 110°C 下干燥 12 h, 得白色蓬松状固体. 稍加研磨后即倾入 0.5 mol/L 的硫酸溶液中浸渍 4 h, 抽干, 于马福炉中指定温度下焙烧 4 h, 取出冷至室温, 置于干燥器中待用.

2.2 表征方法

样品的 IR 分析在美国尼高力仪器公司生产的 Magna750 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 测试范围 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次. XRD 分析在日本理学电机公司产 D/Max- γ A 型转靶 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, 管电流 100 mA, 管压 30 kV, 扫描速度 $0.06^\circ/\text{s}$, 扫描角度 $10^\circ\text{--}70^\circ$. 酸强度采用流动 Hammett 指示剂法^[6]表征.

3 结果与讨论

3.1 n_{Zr} 和 n_{Al} 配比对 SZA 催化剂酸性的影响

图 1 示出 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}}$ 比例不同的 SZA 型固体超强酸对正丁烷异构化反应的催化性能的影响. 图中样品 SZA-15 和 SZA+20 的陈化温度分别为 -15°C 和 20°C , 650°C 焙烧. 由于固体超强酸上的正丁烷异构化反应遵守一级反应动力学, 且异构化反应活性与样品的超强酸性之间存在着平行关系, 因而可以用该反应的正向反应速率常数 k_1 的大小来表示样品

* 通讯联系人.

的酸性强弱^[7].

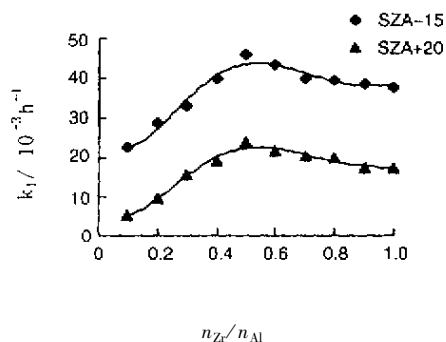


图1 35°C下对正丁烷异构化反应的催化活性与Zr与Al原子比的关系

Fig.1 The catalytic activity of SZA at 35°C as a function of the atomic ratio n_{Zr}/n_{Al} in the sample

从图1可见,常温陈化和低温陈化样品催化正丁烷异构化的反应活性变化趋势基本一致,只是低温陈化样品的催化活性明显高于常温陈化样品,且

表1 不同陈化温度对SZA样品酸强度的影响

Table 1 Effect of different aging temperatures on the acidic strength of SZA sample

Sample	Aging temp. /°C	Calcination temp./°C	Hammett indicato(H_0)				
			3NT(-12.0)	3NCIB(-13.2)	2A-DNT(-13.8)	2A-DNFB(-14.5)	1,3,5-TNB(-16.0)
SZA+20	20	650	+	±	-	-	-
SZA+0	0	650	+	+	±	-	-
SZA-5	-5	650	+	+	+	±	-
SZA-10	-10	650	+	+	+	+	±
SZA-15	-15	650	+	+	+	+	+
SZA-20	-20	650	+	+	+	+	+

"+" coloration evidently; "±" coloration evidently; "-" colorless.

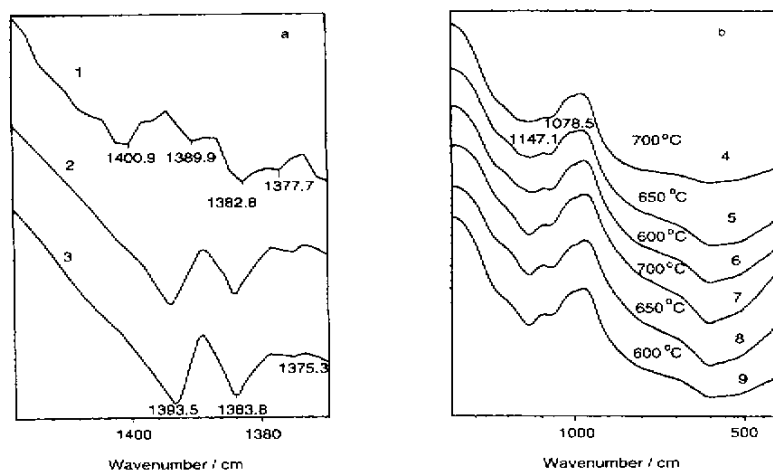


图2 SZA样品的IR谱图

a. 1. 20°C, 2. -15°C, 3. -15°C; b. 4, 5, 6. 20°C, 7, 8, 9. -15°C

Fig.2 IR profile of SZA sample

都在 $n_{Zr}/n_{Al} = 12$ 时达最大值.

3.2 样品的酸强度与陈化温度的关系

为了测试不同制备条件下得到的SZA固体超强酸样品的酸强度,我们将 n_{Zr}/n_{Al} 固定为12,分别对在不同陈化温度下所制得的样品用流动指示剂法测定其酸强度,所选指示剂为间硝基甲苯(3NT, $H_0 = -12.0$)、间硝基氯苯(3NCIB, $H_0 = -13.2$)、2,4-二硝基甲苯(2A-DNT, $H_0 = -13.8$)、2,4-二硝基氟苯(2A-DNFB, $H_0 = -14.5$)和1,3,5-三硝基苯(1,3,5-TNB, $H_0 = -16.0$)。结果见表1。表1显示,所有样品经650°C焙烧后都具有超强酸性,且随着陈化温度的降低酸性逐渐增强。综合考虑,本文选择合适的陈化温度为-15°C。

3.3 IR研究

图2是SZA系列样品的IR图谱,图中样品的配

比为 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}} = 12$ 。由图 2a 可见,低温陈化的样品在 1393 和 1383 cm^{-1} 处各有一较强的吸收峰,而常温陈化的样品却移至 1400 和 1389 cm^{-1} 处,这可能与样品的颗粒大小有关。 $1383/1393\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰峰具有特征性,其强度与样品表面超强酸位的多少有关^[8]。3 号样品的吸收峰强度比 2 号样品稍强并远强于 1 号样品,表明低温陈化和添加稀土添加剂可使样品具有较多的超强酸位,这与流动指示剂法表征的样品酸强度的结果是一致的。图 2b 显示,样品在 $1073-1146\text{ cm}^{-1}$ 处有 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,且低温陈化的样品比常温陈化的吸收峰要强。随焙烧温度的提高,低温陈化样品吸收峰强度变化不明显,而常温陈化的样品焙烧至 700°C 时强度明显变弱。说明低温陈化样品表面的 SO_4^{2-} 并没有随焙烧温度的升高而丢失。一般认为, SO_4^{2-} 促进型固体超强酸的酸性与氧化物表面 $\delta(\text{VI})$ 含量多少有关, $\delta(\text{VI})$ 含量越高酸性越强。同时还认为,金属氧化物表面与 SO_4^{2-} 的结合有三种方式,即单配位、螯合双配位和桥式双配位。至于是哪种方式,可以根据 $\text{S}=\text{O}$ 的红外振动吸收峰位置来区别,吸收峰在 1200 cm^{-1} 以下,被认为是以桥式双配位为主^[9]。若在 1200 cm^{-1} 以上时,则认为是螯合双配位^[10-12]。本文所制备的样品中, $\text{S}=\text{O}$ 红外振动吸收峰均在 1200 cm^{-1} 以下,故可以认为 SO_4^{2-} 与固体氧化物表面主要是桥式双配位结合的。

3.4 XRD 研究

图 3 是 SZA 样品的 XRD 图谱,图中所示样品配比为 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Al}} = 12$,焙烧温度为 650°C 。样品 C 在常温下陈化,其余为 -15°C 下陈化,其中样品 a 中含有稀土添加组分。

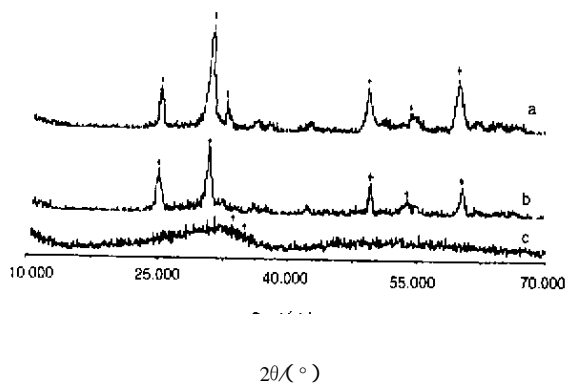


图 3 SZA 样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD profiles of SZA samples

图 3 表明,在 650°C 下焙烧, -15°C 陈化和

15°C 陈化且含稀土添加剂样品中出现了亚稳态的 ZrO_2 四方晶相,由于 ZrO_2 晶化是形成 SZA 超强酸的必要条件^[13],而常温陈化的样品没有出现 ZrO_2 的四方晶相,也就难以形成超强酸位,但并不意味着非晶态的样品就没有酸性,只不过酸性较弱而已。这可从样品催化正丁烷异构化和八乙酸蔗糖酯的酯化反应结果得到证实。低温陈化的样品中有晶体生成,可能是低温有利于晶体的析出但又控制了晶体的生长速度,对亚稳态的 ZrO_2 四方晶相生成有利。

3.5 催化八乙酸蔗糖酯酯化反应

为了检验本研究合成的 SZA 系列固体超强酸催化酯化反应活性,我们将常温陈化和 -15°C 下陈化的两种样品分别在 600 和 650°C 焙烧后用于蔗糖和乙酸酐生成八乙酸蔗糖酯的酯化反应进行了对比实验,反应温度为 $105/110^\circ\text{C}$,时间为 1 h,催化剂用量为反应物总质量的 1%,产品经提纯、分析后计算百分产率,结果见表 2 表中 (SZAL 样品中含有稀土添加组分):

表 2 不同的制备条件对催化酯化反应活性的影响

Table 2 The effect of different preparation conditions on the catalytic activity for esterification

Catalyst	Aging temp./ $^\circ\text{C}$	Calcination temp./ $^\circ\text{C}$	Yield/%
H_2SO_4	-	-	70.7
SZA +20	20	600	77.5
SZA -15	-15	600	87.8
SZAL-15	-15	600	90.9
SZA +20	20	650	87.1
SZA -15	-15	650	92.5
SZAL-15	-15	650	98.1

由表 2 可见,在相同条件下,固体超强酸的催化活性高于浓 H_2SO_4 ,低温陈化的样品比常温陈化的样品有更高的催化活性。低温陈化且添加稀土添加剂的样品可使酯化反应的产率提高约 10% ~ 15%,这与 IR 和 XRD 所显示的结果一致。

4 结 语

综上所述,在本法研制的 SZA 固体超强酸中, Zr 和 Al 的摩尔配比的最佳值为 12。低温陈化和添加稀土添加剂可以提高 SZA 固体超强酸性和催化活性,在合成八乙酸蔗糖酯的反应中使用该催化剂,可以

提高产率约 10% 15% .

参 考 文 献

- [1] Angeles Aramendia M , Victoriano Borau , Cesar Jimenez , *et al.* *J. Catal.* , 1999 , **183** : 240
- [2] Scheithauer M , Cheung T K , Jentoft R E , *et al.* *J. Catal.* , 1998 , **180** : 1
- [3] Xiao L(肖莉) , Lin Peiyan(林培琰) , Yang Zhibo(杨志柏) , *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报) , 2000 , **13** : 329
- [4] Zhou Jiping(周吉萍) , Li Chunyi(李春义) , Shen Shikong(沈师孔) . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 736
- [5] Xia Yongde(夏永德) , Hua Weiming(华伟明) , Gao Zi(高滋) , *et al.* *Acta Chimica Sinica*(化学学报) , 2000 , **58** : 86
- [6] Hua Weiming(华伟明) , Chen Jianmin(陈建民) , Gao Zi(高滋) . *Petrochemicals*(石油化工) , 1995 , **24** : 385
- [7] Lei Ting(雷霆) , Tang Yi(唐颐) , Hua Weiming(华伟明) , *et al.* *Acta Chimica Sinica*(化学学报) , 2000 , **58** : 942
- [8] Chen Jianmin(陈建民) , Miao Changxi(缪长喜) , Hua Weiming(华伟明) , *et al.* *Chem. J. Chin. Univ.*(高等学校化学学报) , 1996 , **17** : 797
- [9] Parfitt R L . *J. Chem. Soc. Faraday Transactions I* , 1997 , **73** : 796
- [10] Jin T , Machida M , Yamaguchi T , Tanabe K . *Inorg. Chem.* , 1984 , **23** : 4396
- [11] Yamaguchi T , Jin T , Tanabe K . *J. Phys. Chem.* , 1986 , **90** : 3148
- [12] Jin T , Yamaguchi T , Tanabe K . *J. Phys. Chem.* , 1986 , **90** : 4794
- [13] Zhang F , Hua W M , Gao Z . *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) , 1999 , **6** : 909

Study on Preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Solid Superacid by Improving Preparation Condition and Adding Lanthanum

Chen Tongyun* , Gu Xupeng , Wan Yubao

(School of Chemical Engineering & Environment , Anhui University of Technology , Maanshan 243002)

Abstract Various superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by a coprecipitation , and modified by aging at low temperature and addition of the rare earth oxide , such as La_2O_3 . A optimum atomic ratio of Zr/Al was found to be 0.5 , which was confirmed by the catalytic activity of samples for *n*-butane isomerization . IR measurements demonstrated that the intensity of the peak at 1393cm^{-1} for the samples aged at low temperature and containing the rare earth oxide was more higher than that for the samples at room temperature. For the sample containing the RE oxide and aged at low temperature , XRD observed a metastable tetragonal phase of ZrO_2 crystal which is responsible for the higher catalysis activity as we believe. The observation of catalytic activity for esterification of sucrose further evidenced the conclusion mentioned above.

Key word Solid superacid , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, Aging at low temperature

* To whom correspondence should be addressed.