

陈化温度和 Fe/Zr 配比对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 固体超强酸结构与性能的影响*

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: 用低温陈化法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (简称 SFZ) 固体超强酸催化剂, 用红外光谱 (IR) 和 X 光衍射 (XRD) 对其结构进行了表征, 并考察了它对合成癸二酸二正丁酯的催化性能. IR 谱显示, 低温陈化的 SFZ 样品在 1070 cm^{-1} 处吸收峰远强于常温陈化样品. XRD 分析则显示, 在焙烧温度为 650°C 、Fe/Zr 为 2:1 时, 低温陈化的样品出现了亚稳态的 ZrO_2 四方晶相. 该样品在催化酯化反应中使产率达 90% 以上, 高于常温陈化样品的 30%. 研究结果表明: 在其他条件不变时, 低温陈化所出现的亚稳态的 ZrO_2 四方晶相是表面酸性和催化活性增加的微观原因.

关键词: 低温陈化; 固体超强酸; 制备

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

Effect of Aging Temperature and Fe/Zr on the Structure and Performance of the Solid Superacid Catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ *

Chen Tongyun**, Gu Xupeng, Wan Yubao

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

Abstract The solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ as a catalyst was prepared by aging at a low temperature. The samples were characterized by IR and XRD, and used in catalytic esterification of *n*-butyl alcohol and sebacic acid. IR spectra show that the intensity of the peak at 1070 cm^{-1} for the samples aged at a low temperature is much stronger than that aged at a normal temperature. XRD demonstrates a metastable tetragonal phase of ZrO_2 for the samples aged at a low temperature. The activity of the catalytic esterification for the samples aged at low temperatures is higher than that of other samples by about 30%. It is suggested that the metastable tetragonal phase of ZrO_2 is responsible for the stronger acidity and higher activity of the catalytic esterification of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Key words Aging at low temperature, Solid superacid, Preparation

1 引言

在酸碱催化剂的研究中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸以其独特的性能成为催化领域中研究的热

点^[1-6]. 它具有极强的酸性和催化活性, 对环境友好且制备方法简单, 在使用过程中具有不腐蚀设备、易于分离、再生方便和可反复使用等诸多优点. 在催化领域中具有极大的应用潜力. 在此类固体超强酸中,

* 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(2003kj053). ** 通讯联系人 Email: chty@ahut.edu.cn

收稿日期: 2003-01-14; 修回日期: 2003-05-01.

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 由于其酸强度小 ($H_0 \geq -13.0$), 因而研究较少. 为了提高 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的酸强度, 通常引进其他氧化物组成复合型固体超强酸. 林德娟等用纳米制备技术合成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_3$ ^[7], 张志宏等采用共沉淀的方法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[8]. 然而在常温下, 即使引入其他氧化物所制得的样品其酸强度和催化活性仍不能令人满意. 我们曾报道了采用低温陈化的方法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸^[9,10]. 本研究仍采用低温陈化且掺入一定量的 ZrO_2 , 旨在对其进行改性. 实验结果表明, 这种尝试是成功的.

2 实验

2.1 样品的制备

将一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 按比例 (摩尔比为 3:1、2:1、1:1、1:0) 溶入蒸馏水中, 在搅拌下加氨水调节 $\text{pH} = 9 \sim 10$, 将制备好的样品分别在 20、0、-5、-10、-15℃ 下陈化 24 h, 抽滤, 洗涤至无 Cl^- 检出, 然后在 110℃ 下烘干 12 h, 得蓬松状棕红色的粉末. 将烘干的样品稍加研磨, 即倾入 0.5 mol/L 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, 即制得 SFZ 固体超强酸.

2.2 表征方法

SFZ 样品的 IR 分析在美国尼高力仪器公司生产的 Magna750 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, 测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次. XRD 分析在日本理学电机公司生产的 D/Max- γ A 型转靶 X 射线衍射仪上进行, 管电流 100 mA, 管电压 30 kV, 扫描速度 $0.06^\circ/\text{s}$, 扫描角度 $10^\circ \sim 70^\circ$. 酸强度用“流动指示剂法”^[11] 表征.

3 结果与讨论

3.1 陈化温度、焙烧温度和 Fe/Zr 对比对 SFZ 样品酸强度的影响

为了找到最佳的陈化温度、焙烧温度和 Fe/Zr 配比, 我们以不同的陈化温度、焙烧温度和 Fe/Zr 配比进行了正交实验, 并将所得到的 SFZ 样品用流动指示剂法测定了酸强度. 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 (2,4-DNT, $H_0 = -13.8$); 2,4-二硝基氯苯 (2,4-DNFB, $H_0 = -14.5$); 1,3,5-

三硝基苯 (1,3,5-TNB, $H_0 = -16.0$). 测试结果表明, 所有样品的酸强度都在焙烧温度为 650℃ 时出现最大值, 而这些值又随着陈化温度和配比而变化, 见表 1.

从表 1 的酸强度测试结果来看, 在焙烧温度和配比不变的情况下, 样品的酸强度随陈化温度的降低而增强, 最强可达 $H_0 \leq -14.5$; 在焙烧温度和陈化温度不变时, 样品的酸强度又随 Fe/Zr 的配比不同而变化, 以 Fe/Zr = 2:1 的酸强度为最大.

3.2 陈化温度对样品的比表面积的影响

为了观察陈化温度对 SFZ 样品的比表面积的影响, 我们选取焙烧温度为 650℃、Fe/Zr 比为 2:1、陈化温度分别为 20、0、-5、-10 和 -15℃ 的一组 SFZ 样品, 用 ST-2000 比表面孔径测定仪进行比表面积测定, 结果见表 2. 从表 2 可以看出, 比表面积最大的样品是 SFZ-14 ($99.06 \text{ m}^2/\text{g}$), 而比表面积最小的为 SFZ-2 ($41.01 \text{ m}^2/\text{g}$), 两者相差两倍多. 可见, 低温陈化可以使 SFZ 样品颗粒细化, 可能是低温陈化减缓了晶体生长速度.

3.3 样品的 IR 谱图的研究

图 1 是 SFZ 系列样品的 IR 图谱. 图中所示样品的配比均为 $n_{\text{Fe}}:n_{\text{Zr}} = 2:1$. 由图可见, 低温陈化的 SFZ 样品 (D-550 ~ 700, 陈化温度均为 -15℃, 焙烧温度分别为 550、600、650、700℃) 在 1070 cm^{-1} 处均存在一较强的吸收峰; 常温陈化的 SFZ 样品 (C-650, 20℃ 陈化, 650℃ 焙烧), 该峰移到 1035 cm^{-1} 处 (可能与样品的颗粒大小有关), 且强度较弱. 1070 cm^{-1} 处的吸收峰具有特征性, 强度大小与样品表面超强酸位的多少有关^[12]. 从图 1 中还可以看到, D-650 样品的 IR 谱图在 $997 \sim 1215 \text{ cm}^{-1}$ 发生劈裂现象. 据报道, 谱带的劈裂现象是催化剂表面活性中心较多的体现^[13]. 因此, 多重分裂吸收带应是样品具有催化作用的活性部分的显示, 这可以从后面的催化反应看出. 故可以认为, 低温陈化可使样品具有较多的超强酸位, 因而导致酸强度较高, 这可以从“流动指示剂法”表征样品酸强度的结果得到证实. 对于酸催化反应, 催化剂酸强度的大小就意味着其催化活性的优劣.

3.4 样品的 XRD 谱图的研究

图 2 是 SFZ 系列样品 (制备条件见表 3) 的 XRD 谱图. 图 2 中 a 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶相衍射峰^[7], b 为未完全晶化的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶相衍射峰; c 谱除显示有 Fe_2O_3 晶相衍射峰外还可观察到 ZrO_2 四方晶

表 1 焙烧温度为 650°C 时陈化温度和 Fe/Zr 对比对 SFZ 样品酸强度的影响

Table 1 Effect of aging temperature and Fe/Zr ratio on the acidic strength of SFZ samples at 650°C calcination

Sample	n_{Fe}/n_{Zr}	Aging Temp./°C	Hammett indicator(H_0)				
			3NT (-12.0)	3NCIB (-13.2)	2 μ -DNT (-13.8)	2 μ -DNFB (-14.5)	1 β 5-TNB (-16.0)
SFZ-1	3:1	+20	+	±	-	-	-
SFZ-2	2:1	+20	+	+	±	-	-
SFZ-3	1:1	+20	+	±	-	-	-
SFZ-4	3:1	0	+	+	±	-	-
SFZ-5	2:1	0	+	+	+	±	-
SFZ-6	1:1	0	+	+	±	-	-
SFZ-7	3:1	-5	+	+	±	-	-
SFZ-8	2:1	-5	+	+	+	±	-
SFZ-9	1:1	-5	+	+	±	-	-
SFZ-10	3:1	-10	+	+	±	-	-
SFZ-11	2:1	-10	+	+	+	±	-
SFZ-12	1:1	-10	+	+	±	-	-
SFZ-13	3:1	-15	+	+	±	-	-
SFZ-14	2:1	-15	+	+	+	+	±
SFZ-15	1:1	-15	+	+	±	-	-
SF-1	1:0	+20	+	±	-	-	-
SF-2	1:0	0	+	±	-	-	-
SF-3	1:0	-5	+	±	-	-	-
SF-4	1:0	-10	+	+	±	-	-
SF-5	1:1	-15	+	+	±	-	-

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

表 2 陈化温度对样品比表面积的影响

Table 2 Effect of aging temperature on the surface area of SFZ samples

Sample	n_{Fe}/n_{Zr}	Aging temp./°C	Calcination temp./°C	Surface area / (m^2/g)
SFZ-2	2:1	+20	650	41.01
SFZ-5	2:1	0	650	61.05
SFZ-8	2:1	-5	650	68.05
SFZ-11	2:1	-10	650	78.84
SFZ-14	2:1	-15	650	99.06

相衍射峰 ; d 为 ZrO_2 四方晶相衍射峰 , 未观察到 Fe_2O_3 的特征峰 , 表明 Fe 高度分散在 ZrO_2 表面或形成固溶体 , 未形成晶相 ; e 为未完全晶化的 ZrO_2 四方晶相衍射峰 , 也未观察到 Fe_2O_3 的特征峰 ; f 则无晶体生成 .

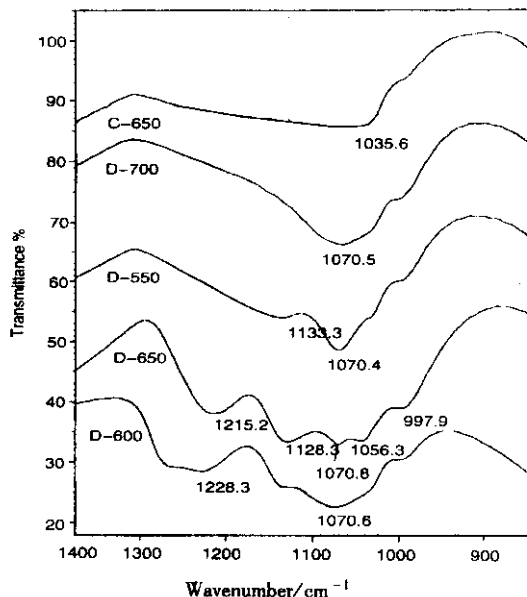


图 1 样品 SFZ 的 IR 谱图

Fig. 1 IR profile of SFZ samples

表 3 SFZ 系列样品制备条件

Table 3 Conditions of sample preparation

Sample	$n_{\text{Fe}}:n_{\text{Zr}}$	Aging Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Calcination Temp./ $^{\circ}\text{C}$
a	3:1	+20	650
b	3:1	-15	650
c	2:1	+20	650
d	2:1	-15	650
e	1:1	-15	650
f	2:1	-15	600

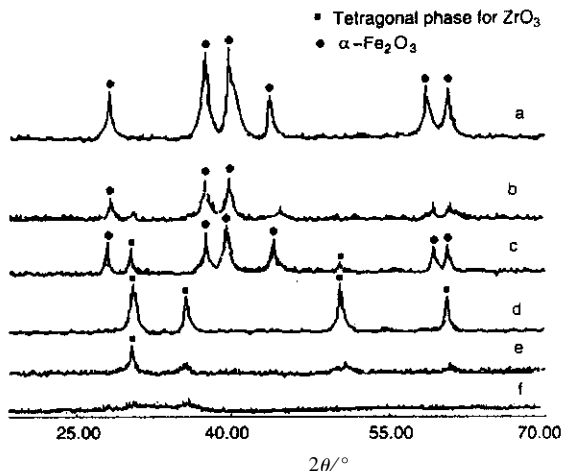


图 2 SFZ 样品 SFZ 的 XRD 图谱 (a~f 样品见表 3)

Fig.2 XRD profiles of SFZ samples tetragonal phase for ZrO_2 (a~f samples see table 3).

从图 2 可以看出,当 $n_{\text{Fe}}:n_{\text{Zr}} = 2:1$ 、陈化温度为 -15°C 、焙烧温度为 650°C 时,所制得的 SFZ 样品具有完全且单一的 ZrO_2 四方晶相,由于 ZrO_2 的晶化是形成 SFZ 超强酸的必要条件^[14]。根据这个理论,样品 d 应具有最强的超强酸性,酸强度的测定结果也证实了这一点。样品 e 虽出现了 ZrO_2 四方晶相特征峰,但由于晶化不完全,从表 1 可以看出其酸性远弱于 d。样品 c 则主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,同样可以由表 1 看出其酸强度也较差。因此,我们认为,亚稳态的 ZrO_2 四方晶相的存在是 SFZ 样品表面酸性和催化活性增加的微观原因。

众所周知, ZrO_2 在常温下的稳定相为单斜晶相,在 1100°C 时为四方晶相,在有杂质存在或粉末颗粒小于 30 nm 时, ZrO_2 能在室温保持为四方晶相^[15]。在本研究制备的 SFZ 样品中有 ZrO_2 四方晶相出现,可能就出于这两个原因。从 XRD 测试结果看,在适当的配比和焙烧温度下,低温陈化有利于 ZrO_2

四方晶相的析出,可能是由于低温陈化时, ZrO_2 形成了四方晶相微晶粉末,故在焙烧时由于结构相似,结构重排方便,成核较容易^[16]。

3.5 陈化温度对 SFZ 样品催化活性的影响

为了考察本研究制备的 SFZ 超强酸的酸强度与催化活性之间的关系,我们以不同酸强度的 SFZ 样品(表 1 中对应样品),用于催化癸二酸和正丁醇合成癸二酸二正丁酯的酯化反应进行了对比实验。实验中, SFZ 样品用量为反应物总量的 1.7% ,反应温度为 130°C ,反应 4 h 。我们将所得的产物进行了 IR 分析和酯化率测定,结果见图 3 和表 4。

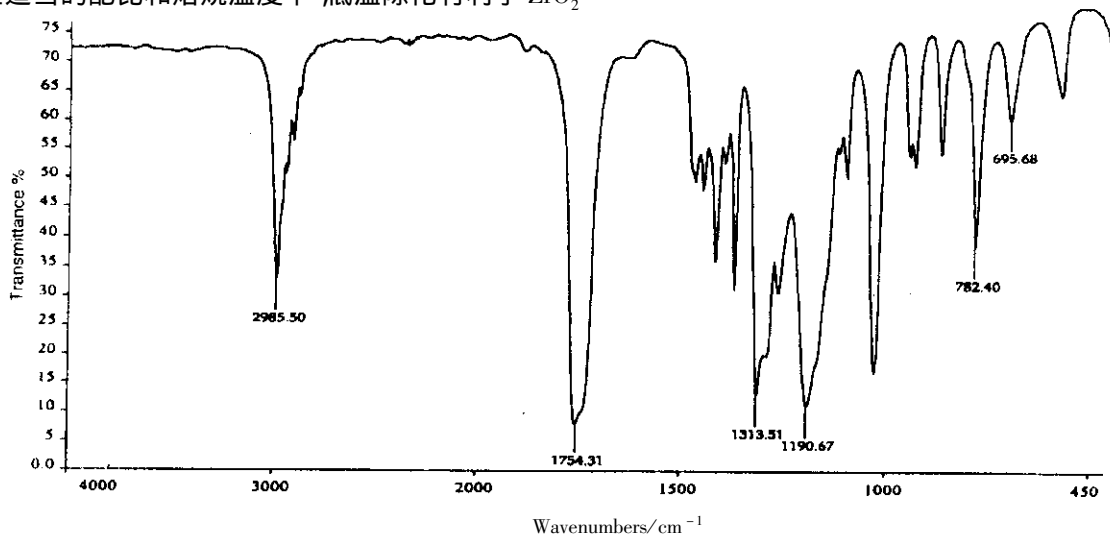


图 3 癸二酸二正丁酯的 IR 谱图

Fig.3 IR profile of esterification

表 4 陈化温度对 SFZ 样品催化酯化反应活性的影响

Table 4 The effect of aging temperature on the SFZ catalytic activity for esterification

Sample	$n_{\text{Fe}}/n_{\text{Zr}}$	Aging Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Calcination Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Yield/%
SFZ-2	2:1	+20	650	60.31
SFZ-8	2:1	-5	650	70.18
SFZ-14	2:1	-15	650	90.38

由图 3 可见,在 1735 cm^{-1} 附近出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,在 2933 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰,在 722 cm^{-1} 处出现 $(-\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 4$) 的特征吸收峰,而在 3000 cm^{-1} 以上没有出现吸收峰,说明 $-\text{OH}$ 不存在;高波数的峰宽且强,低波数的峰很弱,这些特征基本与癸二酸二正丁酯的结构相符.说明本研究合成的 SFZ 样品都具有一定的催化活性.

从表 4 我们可以看出,陈化温度对 SFZ 样品催化酯化反应活性的影响较大,比较 SFZ-2 和 SFZ-14 可以看到,在配比和焙烧温度相同的情况下, -15°C 下陈化所制得的 SFZ 样品比常温陈化的样品催化癸二酸二正丁酯的酯化产率高出 30% 左右.对单纯的 Fe_2O_3 系列来说,陈化温度对其催化活性影响不太大.对照酸度测试结果可以看出,本研究制得的 SFZ 样品的酸强度和催化酯化反应活性之间存在着顺变关系.

4 结 语

通过研究发现,在 $n_{\text{Fe}}:n_{\text{Zr}}$ 的摩尔比为 2:1、焙烧温度为 650°C 时,采用 -15°C 下陈化的方法可以使 SFZ 固体超强酸催化剂的晶体结构发生变化,从而大大提高 SFZ 固体超强酸的酸性和催化活性.因此,采用低温陈化和掺杂的方法可以对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸进行改性,从而得到酸性较强、催化活性较好的固体超强酸催化剂.

参 考 文 献

- [1] Kung M C, Park P W, Kim D W, et al. *J. Catalysis*, 1999, **181**:1
- [2] Aramendia Angeles M, Borau Victoriano, Jimenez Cesar, et al. *J. Catalysis*, 1999, **183**:240
- [3] Lei Ting (雷霆), Hua Weiming (华伟明), Tang Yi (唐颐), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2000, **21**:1697
- [4] Xiao Li (肖莉), Lin Peiyan (林培炎), Yang Zhibo (杨志柏), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**:329
- [5] Li Danzhen (李旦振), Zheng Yi (郑宜), Fu Xianzhi (傅贤智), et al. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2001, **17**:270
- [6] Cui Xiulan (崔秀兰), Lin Mingli (林明丽), Li Shuying (李淑英), et al. *Chin. Rare Earths* (稀土), 2001, **22**:64
- [7] Lin Dejuan (林德娟), Shen Shuifa (沈水发), Pan Haibo (潘海波), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2000, **16**:757
- [8] Zhang Zhihong (张志宏), Xue Miqi (薛米奇), Qi Hongjiang (祁洪江), et al. *Chemical Agent* (化学试剂), 2000, **4**:231
- [9] Chen Tongyun (陈同云), Gu Xupeng (古绪鹏), Hu Xiangyu (胡祥余). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2002, **18**:378
- [10] Chen Tongyun (陈同云), Gu Xupeng (古绪鹏), Wan Yubao (万玉宝). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**:75
- [11] Hua Weiming (华伟明), Chen Jianmin (陈建民), Gai Zi (高滋). *Petrochemicals* (石油化工), 1995, **24**:385
- [12] Gao Zi (高滋), Chen Jianmin (陈建民), et al. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 1998, **14**:698
- [13] Lin Dejuan (林德娟), Pan Haibo (潘海波), Shen Shuifa (沈水发), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学和光谱分析), 2000, **20**:616
- [14] Zhang F, Hua W M, Gao Z. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1999, **20**:909
- [15] Qian Yitai (钱逸泰). *Introduction of Crystal Chemistry* (结晶化学导论), Hefei (合肥): University of Science and Technology of China Press (中国科学技术大学出版社), 1999. 304
- [16] Xu Ruren (徐如人), Pang Wenqin (庞文琴). *Synthesis and Preparation Chemistry of Inorganic* (无机合成与制备化学), Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 2002. 39