

磁性纳米固体酸催化剂 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 的制备及催化性能研究

常 铮 李 峰 段 雪*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

张密林

(哈尔滨工程大学, 哈尔滨 150001)

本文提出将磁性和固体酸进行组装从而合成磁性纳米固体酸催化剂的思路, 首先制备了纳米级磁性前体—磁基体(Fe_3O_4); 然后筛选出超声波法制备了不同配比的磁性纳米固体酸催化剂 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$, 对其进行了初步表征。并将其作为乙酸丁酯合成反应的催化剂, 酯化转化率最高达到 84%, 利用其磁性即可将催化剂进行分离。

关键词: 磁性 纳米 固体酸 催化剂

分类号: O614.41*2 O643.3 TQ426

近年来均相催化体系的多相化已成为催化研究领域的重要发展趋势, 但多相体系存在的反应界面小、传质阻力大等弊端制约了其发展。考虑到纳米粒子表面积大、表面活性高的特性, 纳米催化剂展现出广阔的应用前景, 但因其难以分离和回收, 限制了纳米催化剂的应用。

考虑到工业化的实际情况, 本文将磁性材料和固体酸进行组装, 即通过特殊制备方法赋予固体酸催化剂以磁性, 制备出磁性纳米固体酸催化剂 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$, 使其带有磁性, 具备易于以磁场回收的优势。本室在固体酸催化剂制备及催化性能研究方面已经做了大量的工作^[1-3], 在此基础上, 对所制备的磁性纳米固体酸催化剂, 进行了结构与催化性能的研究。利用磁性分离固体酸催化剂的概念未见其它文献报道, 属于本室的创新之处。

1 实验部分

1.1 磁基体(Fe_3O_4)的制备

三口瓶中加入 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (2.2366g, 0.01125mol) 和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.6758g, 0.0025mol) 混合盐溶液, 将其放置于 $65^\circ C \pm 1^\circ C$ 的恒温水浴中, 搅拌同时滴加一定摩尔浓度的 NaOH (注意控制滴加速度), 直至溶液 pH 值达到 12。继续恒温搅拌陈化 30 分钟后将溶液的 pH 值降至 7, 即可得到黑色的流体状磁基体(Fe_3O_4)。

1.2 直接合成法制备 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂

在三口烧瓶中加入 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶液 (2.2366g, 0.01125mol)、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液 (0.6758g, 0.0025mol) 和 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 溶液 (2.2213g, 0.00625mol), 将其放置于 $65^\circ C \pm 1^\circ C$

收稿日期: 2000-12-01。收修改稿日期: 2001-02-16。

国家自然科学基金资助项目(No. 20076003), 中石化总公司资助项目(No. X500008)。

* 通讯联系人。E-mail: duanx@buct.edu.cn

第一作者: 常 铮, 女, 24 岁, 在读研究生; 研究方向: 固体酸催化剂。

的恒温水浴中, 搅拌同时滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 直至溶液 pH 值达到 12。继续恒温搅拌陈化 3 小时后将溶液的 pH 值降至 7, 抽滤, 干燥。

1.3 超声波制备 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂

将不同摩尔比的磁基体和 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 溶液充分混合后, 用超声波处理 15 分钟后置于干燥箱中直接干燥。部分催化剂待干燥后取出研碎, 放入马富炉中在 500°C 下煅烧 3 小时。

1.4 酯化反应

将冰醋酸 (29 mL, 0.5 mol)、正丁醇 (53 mL, 0.55 mol) 和一定量的催化剂加入到带回流冷凝管及分水器的三口烧瓶中, 搅拌条件下升温, 回流。反应生成的水与正丁醇(带水剂)形成低共沸物, 以蒸汽形式逸出反应体系。正丁醇(带水剂)则回流至反应体系中。反应完毕, 以磁场分离催化剂后得到的滤液用酸值滴定法确定转化率。

1.5 催化剂的回收

将反应液与催化剂转移至带有钕铁硼底座的烧杯中, 稍后待催化剂完全被磁铁吸至烧杯底部, 澄清的反应液可以直接倒出。撤掉钕铁硼底座, 催化剂干燥后回收。

1.6 表征方法

用日本理学 Rigaku D/Max-3B 型 X-射线粉末衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 射线) 表征其晶体结构; 用日立 H-800 型透射电镜 (TEM) 进行晶体形貌分析; 用美国 LDJ-9600 型振动样品磁强计测定磁学性能。

2 结果与讨论

2.1 磁基体的筛选

2.1.1 磁基体的磁学性能

$FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NaOH \rightarrow Fe_3O_4 + 8NaCl + 4H_2O$ 为制备磁性催化剂前体—磁基体的基本原理^[4]。一般 Fe^{3+}/Fe^{2+} 摩尔比会影响到磁基体的磁性强弱, 因此考察了不同 Fe^{3+}/Fe^{2+} 摩尔比对磁基体磁学性能的影响。

由图 1 可以看出比饱和磁化强度 (σ_s) 和比剩余磁化强度 (σ_r) 随着 Fe^{3+}/Fe^{2+} 摩尔比的变化发生较为明显的变化。 Fe^{3+}/Fe^{2+} 摩尔比为 5.5 时, 出现最大值, 此时的磁基体有较好的磁学性能, 是制备磁基体最适宜的比例, 偏离此数值的制备条件会造成磁基体的晶格畸变。同时证

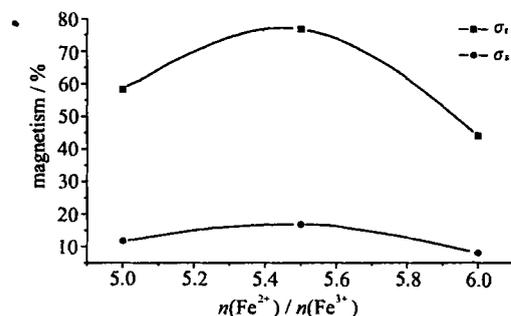


图 1 不同 Fe^{2+}/Fe^{3+} 摩尔比的磁基体磁学性能的比较

Fig. 1 Effect of $n(Fe^{2+})/n(Fe^{3+})$ on the magnetism of Fe_3O_4

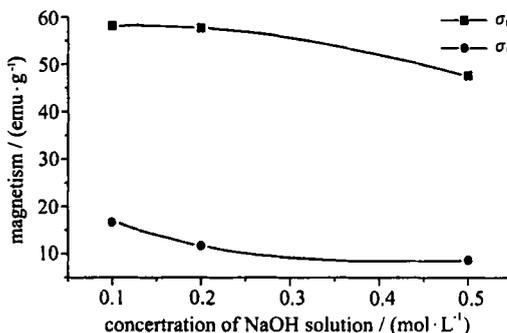


图 2 不同浓度 NaOH 制备的磁基体磁学性能比较

Fig. 2 Effect of NaOH solution of different concentrations on the magnetism of Fe_3O_4

明 Fe^{2+} 的氧化程度对磁基体的制备具有较大的影响。

在实际反应中 NaOH 浓度也会影响到磁性强弱, 对不同浓度 NaOH 制备的磁基体的磁学性能进行考察。从图 2 可以看出, 随着 NaOH 浓度的升高, 磁基体的磁学性能 (σ_r 、 σ_i) 均有所下降。这可能是由于 NaOH 浓度过高造成局部浓差, 对磁性产生了直接影响。

2.1.2 磁基体的粒子尺寸

不同浓度 NaOH 制备的磁基体电镜照片如图 3 所示。从图 3 可以观测到的是磁基体的次级粒子, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 制备的磁基体次级粒子的平均粒径分别为 40 nm 、 50 nm 和 60 nm 。滴定用 NaOH 浓度越小(滴加速度相同), 制备出的磁基体次级粒子大小分布越均匀, 粒度也越小。初步推测, 这种现象的产生是由于较低浓度的 NaOH 能避免搅拌不均产生的局部高浓度, 这与其对磁基体磁性的影响是相吻合的。

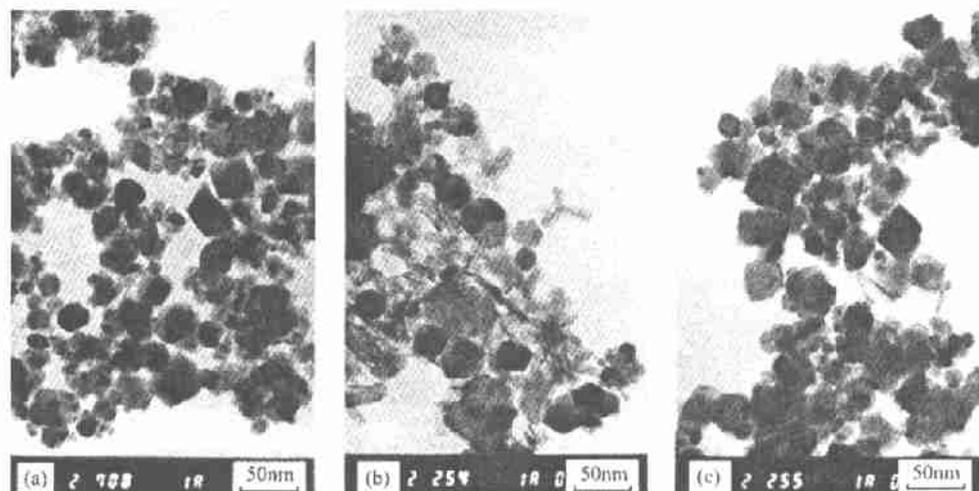


图 3 不同浓度 NaOH 制备的磁基体 TEM 照片

Fig. 3 TEM pictures of Fe_3O_4 prepared by NaOH solution of different concentrations

(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH , (b) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH , (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH

2.1.3 磁基体的 XRD 分析

从上述实验结果可以发现, 实验条件下用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 制备出的磁基体有着较高的磁性和较小的粒度。其样品的 XRD 谱如图 4, 在 30.12° 、 35.52° 、 62.76° 处有尖锐衍射峰, 与 Fe_3O_4 标准谱图对照, 可以确定样品为 Fe_3O_4 , 而且具有较好的纯度和结晶度。

2.2 Fe_3O_4 负载 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 型磁性纳米固体酸催化剂

2.2.1 包覆方法的选择

在丁醇与乙酸摩尔比为 1:1, 反应温度为 120°C , 催化剂用量为乙酸量的 2%, 反应时间为 90 分钟条件下, 采用三种不同包覆方法制备 5:1 的 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的酯化催化活性

表 1 不同包覆方法制备的 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (5:1) 催化性能比较

Table 1 Effect of Cladding Methods on Catalytic Abilities of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (5:1) Catalyst

cladding methods	conversion/%
direct thermal synthesis	48
ultrasonic waves (calcined)	70
ultrasonic waves (no calcined)	84

如表 1 所示。

从表 1 中可以看出, 三种不同制备方法中, 超声波法(未煅烧)制备的催化剂具有较高的催化活性, 这是由于 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 中因有严重缺电子的 Zr^{4+} 能够与结晶水中 O 原子的孤对电子形成配位键, 从而对结晶水产生强烈的诱导作用, 形成较强的 B 酸中心^[3], 超声波法较好地保证了 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的结构, 所以催化活性较高。而直接合成法由于 NaOH 在滴入的同时与 Fe 离子、 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 发生反应, 两者在形成过程中的互相掺杂既降低了磁基体的磁性又降低了 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的酸性, 因而催化活性较低。煅烧后的 $Zr(SO_4)_2$ 由于表面活性发生变化, 导致其催化性能有所下降。因此, 在以下提及的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂均是按照超声波法(未煅烧)制备的。

2.2.2 粒子尺寸

图 5 为具有不同配比的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂的 TEM 照片。 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 摩尔比为 3:1、5:1、10:1, 催化剂的粒子尺寸分别为 40nm、50nm、200nm, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 对 Fe_3O_4 的次级粒子进行了包覆。可以看出, $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 摩尔比对粒子尺寸有较为明显的影响, 随着催化剂中 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 量的增大, 催化剂粒子变大。

Fe_3O_4 、催化剂 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 的比表面积分别为 $25.78m^2 \cdot g^{-1}$ 、 $10.47m^2 \cdot g^{-1}$, 因为 Fe_3O_4

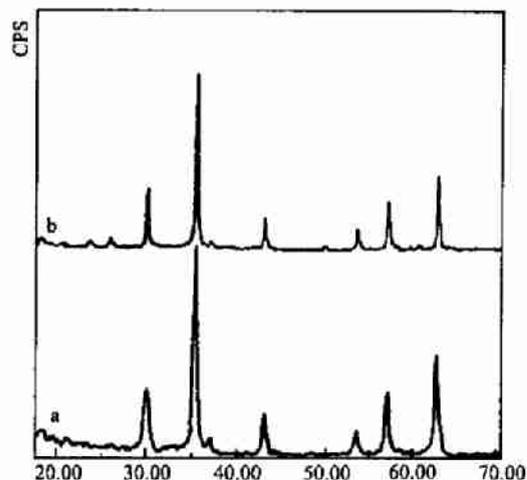


图 4 $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaOH 制备磁基体及标准 Fe_3O_4 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of Fe_3O_4 prepared by $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaOH and standard Fe_3O_4

(a) Fe_3O_4 prepared by $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaOH,
(b) Fe_3O_4

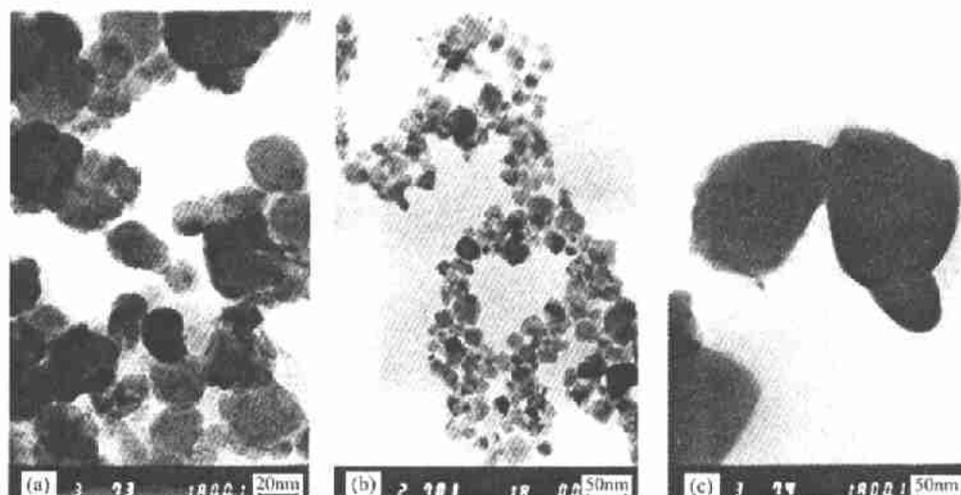


图 5 不同配比的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂的 TEM 照片

Fig. 5 TEM pictures of $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ catalysts of different ratios

(a) 3:1, (b) 5:1, (c) 10:1

包覆 $Zr(SO_4)_2$ 后, 催化剂粒子尺寸增大, 所以比表面积减少。

2.2.3 磁学性能

图 6 所示是采用磁强计测得系列 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂的磁学性能。可以看出, 不同配比的催化剂均带有磁性, 在进行回收时都可依据其磁性进行直接分离。而且随着 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 摩尔比的增加, 催化剂的磁学性能 (σ_r 、 σ_s) 相应降低。这是由于在 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂中 Fe_3O_4 是提供磁性的来源, 它在催化剂中的含量越少, 则催化剂的磁性就越弱。

2.2.4 酯化催化活性

在与先前相同的酯化条件下, 采用不同配比的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂测定的转化率如图 7 所示。

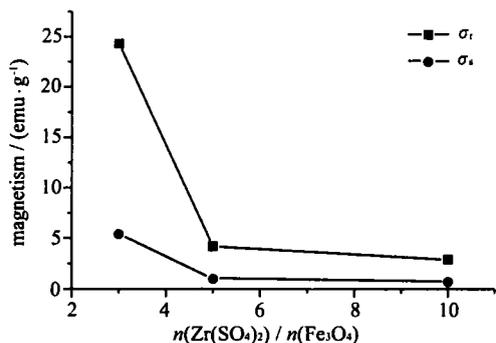


图 6 不同配比的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 磁学性能比较
Fig. 6 Effect of $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ catalysts of different ratios on magnetism

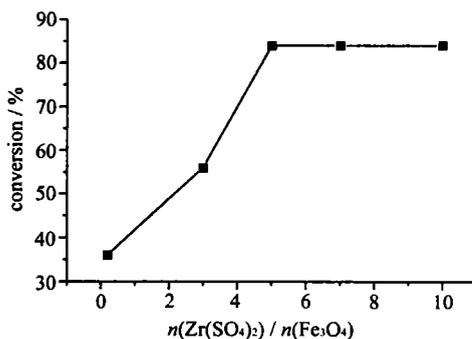


图 7 不同配比的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 酯化转化率
Fig. 7 Effect of $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ catalysts of different ratios on conversion

从图 7 中可以看出, 不同配比的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂的转化率出现一个折点, 这可能是由于 Fe 离子的存在会对 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的固体酸性产生一定影响。这与在相同的酯化条件下测定纯 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的催化活性为 93%, 而当其与 Fe_3O_4 机械混合后催化活性下降至 88% 的实验现象相吻合。在 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 摩尔比为 5:1 时, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 对 Fe_3O_4 包覆较完全, 低比例的催化剂由于 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的含量小而导致催化活性下降, 而高比例的催化剂虽然 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的含量高, 但可能在此酯化反应中催化剂的活性中心已经达到饱和。

2.2.5 催化剂回收率

图 8 所示是不同配比催化剂在相同条件的酯化反应结束后, 利用外加磁场进行催化剂回收所测定的磁性回收率。可以看出随着催化剂包覆比的减小, 磁性回收率增大, 这是由于随着磁性变化分离效率有所改变, $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂中 Fe_3O_4 含量越大, 磁性越强, 更有利于磁性回收。利用磁场进行催化剂的分离已经达到预期的目的, 但是以上系列催化剂的回收率不是很大, 除了由催化剂本身的磁性决定外, 还可能与反应中催化剂用量较小 (每次催化剂投料量为 0.6g) 而引起的操作误差较大, 以及回收用

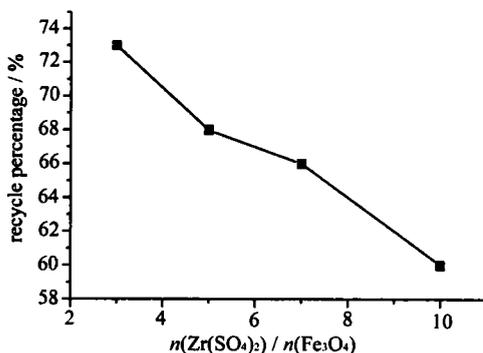


图 8 不同配比的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 磁性回收率比较
Fig. 8 Effect of $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ catalysts of different ratios on recycle percentage

外加磁场的强度不够有关。

2.2.6 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 催化剂的 XRD 表征

在综合考虑催化活性、回收率、磁性、粒子尺寸等因素后,认为 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 与 Fe_3O_4 按照 5:1 的摩尔比、用超声波法直接制备的催化剂是目前实验条件下最优的磁性纳米固体酸催化剂。图 9 显示的是该催化剂的 XRD 谱图,通过与 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的标准谱图对比,可以发现 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ (5:1) 催化剂基本上处于无定形状态,仅在 30.24° 、 35.40° 处出现较微弱的衍射峰。据初步推测 $Zr(SO_4)_2$ 与 Fe_3O_4 之间形成较强的作用力,这种作用使得原来的特征衍射峰消失或减弱。

3 结 论

(1) 确定适宜的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 摩尔比及适宜的 NaOH 浓度 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 制备出了磁性相对最强、颗粒大小均匀的纳米级磁基体。

(2) 随着 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 摩尔比的降低, 催化剂磁性增强、催化活性降低。

(3) 综合实验结果,合成一系列 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 型催化剂,将其作为催化剂用于乙酸丁酯的合成反应中,发现其具备较高的活性,且带有较强的磁性,分离十分简单。这一结果充分证实了将催化性能与磁性进行组装的可行性。

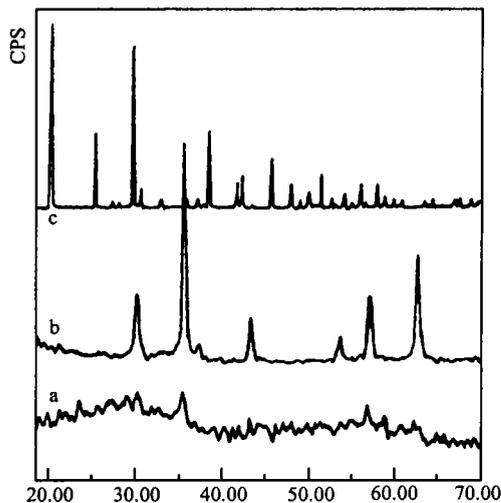


图 9 5:1 的 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ 、 $Zr(SO_4)_2$ 及 Fe_3O_4 的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD spectra of $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$ (5:1) catalyst, $Zr(SO_4)_2$ and Fe_3O_4
(a) 5:1 $Zr(SO_4)_2/Fe_3O_4$, (b) Fe_3O_4 ,
(c) $Zr(SO_4)_2$

参 考 文 献

- [1] ZHANG Bao-Guo(张保国), HE Jing(何 静), DUAN Xue(段 雪), SUN Peng(孙 鹏), LI Feng(李 峰), WANG Zuo-Xin(王作新) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1995**, **4**, 293.
- [2] LI Feng(李 峰), HE Jing(何 静), DU Yi-Bo(杜以波), SUN Peng(孙 鹏), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪), WANG Zuo-Xin(王作新) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1998**, **6**, 583.
- [3] LI Feng(李 峰) *Ph. D. Thesis, Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学博士论文), Beijing, **1999**.
- [4] LI Xue-Hui(李学慧), WU Ye(吴 业), LIU Song-Ming(刘宋明) *Huaxue Shijie (Chemical World)*, **1998**, **1**, 15.

Preparation and Character Study of the Magnetic Nano-Size Solid Acid Catalyst

CHANG Zheng LI Feng DUAN Xue

(*Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reaction, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

ZHANG Mi-Lin

(*Harbin Engineering University, Harbin 150001*)

Colloidal Fe_3O_4 was prepared and the strength of magnetism of which was obviously influenced by the ratio of Fe^{3+} and Fe^{2+} and the concentration of NaOH solution. A series of the magnetic nano solid acid catalysts were better prepared by the ultrasonic waves, and the characters of these catalysts were preliminarily tested. When they were all used in the esterification reaction (acetic acid and butyric mellow), the best conversation was 84%. These catalysts which were all nano-size could be isolated from other matters according to their magnetism. Moreover, their magnetism, conversation and recycle percentage were affected by different ratios of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ and Fe_3O_4 . By other determinative methods like XRD and specific surface area, the structure of the best catalyst in the presently experimental condition was supposed.

Keywords: magnetism nano-size solid acid catalyst