

低温陈化法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 超强酸及其催化性能和稳定性研究陈同云¹ 古绪鹏^{*1} 胡祥余²⁽¹⁾ 安徽工业大学化工与环境学院, 马鞍山 243002)⁽²⁾ 中国科学技术大学化学与材料学院, 合肥 230026)

本文采用低温陈化法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸, 并将其用于催化乙酸正丁酯的酯化反应, 采用 TEM、IR 和 XRD 等对样品进行了检测。结果表明, 低温陈化的样品具有较强的酸性和催化活性, 空气中放置 30 天后其酸性和催化活性变化不大。XRD 谱图显示, 低温陈化的样品经 550℃ 焙烧后出现了较强的锐钛矿晶相衍射峰。

关键词: 低温陈化 超强酸 稳定性

分类号: O643.32

0 引言

由于固体超强酸对烯烃双键异构化、烷烃骨架异构化、烯烃烷基化、煤液化、以及酯化等许多反应都显示出较高的催化活性, 且制备方法简便, 催化反应温度低, 对环境友好, 有着广泛的应用前景, 近年来已成为国内外学者研究的热点课题之一^[1-3]。然而, 目前研究者们通常采用常温共沉淀法制备的固体超强酸, 其催化性能尚不能另人满意, 不仅稳定性较差, 而且催化使用寿命也很短^[6], 严重地影响了其实用价值。针对这一问题, 本研究采用低温陈化法制备固体超强酸, 从改变其生成条件入手, 力图提高其催化活性和稳定性。实验结果表明, 本法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸的稳定性和催化活性都有较大幅度的提高。样品经第一次使用后于空气中放置 30 天, 继续用于催化乙酸正丁酯的酯化反应, 在与第一次使用完全相同的条件下, 酯化率仍然相当高。第三次使用后和第六次使用后的 IR 谱图显示, 样品的酸性变化不大。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将计算量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 和 TiCl_4 (A. R.) 溶于一定量的蒸馏水中, 以氨水为沉淀剂, 在搅拌下进行沉淀反应, 控制 pH 在 9~10, 反应完

成后将制取的样品分为若干份, 分别在 20℃、0℃、-5℃、-10℃、-15℃ 下陈化 24h, 抽滤并洗涤至无 Cl^- 离子检出, 110℃ 下干燥 12h, 得白色蓬松状固体, 稍加研磨后即倾入 0.5 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液中浸渍 4h, 抽干, 于马福炉中指定温度下焙烧 4h, 取出冷至室温, 即制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (SZT) 样品, 置于干燥器中待用。

1.2 样品的表征

样品的 TEM 照片是在日本产 H-800 电子显微镜上拍摄的。

样品的 IR 在美国尼高力仪器公司产 Magna 750 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 测试范围: 400~4000 cm⁻¹; 分辨率: 4 cm⁻¹; 扫描次数: 32 次。

样品的 XRD 在日本理学电机公司产 D/Max-rA 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°·s⁻¹, 扫描角度: 10°~70°。

样品的酸强度测定在流动指示剂法^[7]测试装置上进行。

2 结果与讨论

2.1 Zr/Ti 比对探针反应活性的影响

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平行关系, 因此, 该反应被用作表征样品

收稿日期: 2001-09-03。收修改稿日期: 2001-11-05。

* 通讯联系人。

第一作者: 陈同云, 男, 50 岁, 副教授; 研究方向: 催化剂的合成与应用。

超强酸性的探针反应^[8]。本研究选择陈化温度分别为 -15°C 、 0°C 和 20°C 、焙烧温度为 550°C 时制备的三种 SZT 固体超强酸样品 (分别记为 SZT-15、SZT-0、SZT+20) 在 35°C 时催化正丁烷异构化反应^[9] 来对其催化活性进行评价, 结果见图 1。

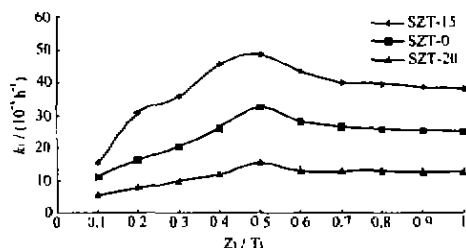


图 1 35°C 下样品催化正丁烷异构化反应活性

Fig. 1 Catalytic activity of samples vs *n*-butane isomerization at 35°C

SZT-15 is aged sample at -15°C ; SZT-0 is aged sample at 0°C ; SZT+20 is aged sample at 20°C

图中显示, 不同温度下陈化的样品催化正丁烷异构化反应活性变化趋势基本一致, 只是随陈化温度的降低, 样品的催化活性增加幅度较大, 它们都在 $\text{Zr}/\text{Ti}=0.5$ 时达最大值。

2.2 陈化温度和焙烧温度对催化剂比表面积的影响

为了研究陈化温度和焙烧温度对 SZT 样品比表面积的影响, 我们选择了不同陈化温度和不同焙烧温度下制得的样品, 用 BET 法测试了它们的比表面积, 结果见表 1。

由表 1 的数据可见, 陈化温度对样品的比表面积影响不大。但较高的焙烧温度对样品的比表面积起负面作用。可能是高温下容易发生团聚原因。

2.3 陈化温度对催化剂酸性的影响

为了试验低温陈化对 SZT 固体超强酸催化剂酸性的影响, 我们取 $\text{Zr}/\text{Ti}=0.5$, 分别在不同陈化温度和相同的焙烧温度下制得样品, 用流动指示剂

表 1 样品的比表面积

Table 1 Surface of Samples

sample	ageing temperature/ $^\circ\text{C}$	calcination temperature/ $^\circ\text{C}$	surface area / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
SZT+20	20	550	398.3
SZT-0	0	550	369.1
SZT-15	-15	550	388.5
SZT+20	20	600	318.9
SZT-0	0	600	301.8
SZT-15	-15	600	305.6

法测定其酸度^[7]。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, $H_0 = -16.0$), 结果见表 2。

表 2 显示, 本研究所制备的催化剂样品经 550°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, SZT-15 样品的 H_0 可达 -16.0 。这与 35°C 时催化正丁烷异构化反应的结果一致。

图 2 是 SZT-15 和 SZT+20 样品的 IR 谱图。样品配比: $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.5$; 焙烧温度: 550°C 。

由图 2(a) 可见, 样品在 1401cm^{-1} 和 1383cm^{-1} 处各有一较强的吸收峰, 该峰很有特征性, 其强度与样品表面超强酸位的多少有关^[6], 从图谱上看, d1 (原始的 SZT-15 样品)、d2 (使用了 3 次的 SZT-15 样品)、d3 (使用了 6 次的 SZT-15 样品) 吸收峰较强, 而且随着使用次数的增加, 变化不明显, 表明低温陈化的样品有较多的酸位且稳定性较好。而常温陈化的样品 (c) 的超强酸位较少, 这与流动指示剂法表征样品酸强度的结果是一致的。另外, 图 2(b) 还显示, 样品在 $1078 \sim 1147\text{cm}^{-1}$ 处有较强的 SO_4^{2-} 的伸缩振动吸收峰, 除 c 的吸收峰稍弱外, d1 和 d3 几乎呈平行状态, 说明低温陈化的样品经长时间放置和多次使用, 样品表面结合的 SO_4^{2-} 几乎没有丢失。一般认为, 金属氧化物表面的 SO_4^{2-} 含量与催化剂的催化活性

表 2 不同陈化温度的 SZT 样品的酸度

Table 2 Acidity of SZT Sample at Different Ageing Temperatures

sample	ageing temperature/ $^\circ\text{C}$	baking temperature/ $^\circ\text{C}$	indicator (H_0)				
			3NT (-12.0)	3NCIB (-13.2)	2,4-DNT (-13.8)	2,4-DNFB (-14.5)	1,3,5-TND (-16.0)
SZT+20	20	550	+	±	—	—	—
SZT-0	0	550	+	+	±	—	—
SZT-5	-5	550	+	+	±	—	—
SZT-10	-10	550	+	+	+	+	±
SZT-15	-15	550	+	+	+	+	+

"+" shows colouration evidently; "±" shows colouration evidentless; "—" shows colorless.

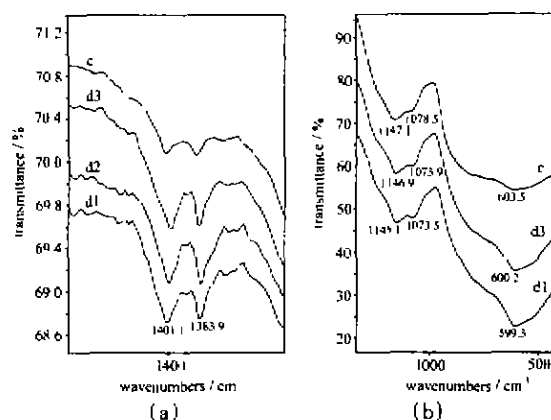


图 2 SZT 样品的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of SZT samples

d1: original SZT-15 sample; d2: SZT-15 sample used for three times; d3: SZT-15 sample used for six times; c: original SZT + 20 sample

呈正比关系,而且氧化物表面与 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,可以根据样品中 SO_4^{2-} 的红外振动吸收峰的位置来加以区别。吸收峰在 1200cm^{-1} 以下,被认为以桥式双配位为主^[10],若在 1200cm^{-1} 以上时,则认为是螯合双配位。本研究制备的低温陈化 SZT 催化剂样品的 SO_4^{2-} 红外振动吸收峰均在 1200cm^{-1} 以下,故 SO_4^{2-} 与氧化物表面主要是桥式双配位结合的。

2.4 陈化温度对催化剂结构的影响

为了观察低温陈化对催化剂晶体形貌的影响,我们取 $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.5$,制备了 SZT 样品并将该样品分成两份做对比实验,其中一份陈化温度为 20°C ,另一份陈化温度为 -15°C ,焙烧温度都是 550°C 。两份样品的 TEM 照片见图 3。

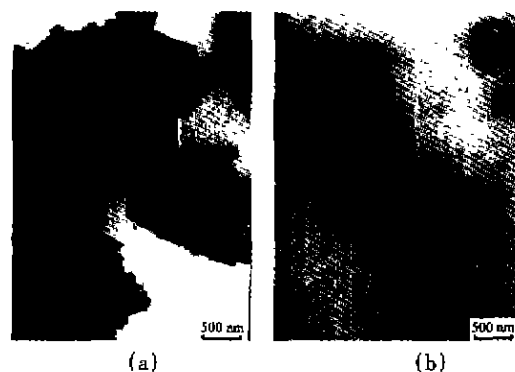


图 3 SZT 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of SZT samples ($\times 2000$)

(a) The sample is aged at 20°C
(b) The sample is aged at -15°C

从图 3 可以看到,低温陈化的样品的颗粒要小得多,这与比面积的测定结果不一致,可能是由于颗粒团聚造成的。

图 4 是样品 SZT-15 和 SZT + 20 的 XRD 谱图。样品配比: $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.5$,焙烧温度: 550°C 。

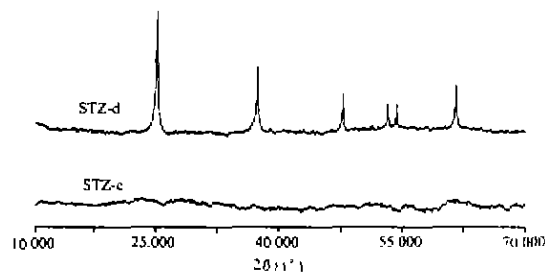


图 4 SZT 样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of SZT samples

SZT-d ageing temperature is -15°C

SZT-c ageing temperature is 20°C

从样品的 XRD 谱图可以看出, -15°C 温度下陈化的样品经 550°C 焙烧后出现了较强的锐钛矿晶相衍射峰 (图 4 中的 SZT-d), 而常温陈化的样品经 550°C 焙烧后为无定形态 (图 4 中的 SZT-c), 原因可能是在低温下晶核的形成成功减小, 晶核形成速率增大, 而且溶液始终处于过饱和状态, 对晶核的形成有利。一般认为, 金属氧化物的晶化是形成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M.O.}$ 超强酸的必要条件^[8]。但不是充分条件, 非晶态 SZT 样品也有一定的超强酸性 (见 2.3) 就是证明。

2.5 陈化温度和焙烧温度对 SZT 催化酯化反应活性的影响

本研究制备的 SZT 超强酸对酯化反应的催化效果如何? 这是我们最关心的问题之一, 为此, 我们取 $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.5$, 陈化温度为 -15°C 或 20°C , 焙烧温度为 550°C 或 600°C 的部分样品用于催化乙酸和正丁醇合成乙酸正丁酯的酯化反应, 酯化反应温度: 110°C , 反应时间: 2h, 催化剂用量: 占反应物总量的 1%, 实验结果见表 3。

从表 3 的数据我们不难看出, 在相同的焙烧温度下, 样品 SZT-15 要比 SZT + 20 催化酯化率高得多, 表明 SZT-15 有更强的催化活性。另一方面, 焙烧温度过高 ($\geq 600^\circ\text{C}$), 对样品的催化活性产生负面影响。原因可能是高温容易造成样品表面的 SO_4^{2-} 丢失和颗粒团聚, 导致催化活性降低。

笔者认为, 固体超强酸对酯化反应的催化作用可能是多种活性中心共同作用的结果, 而超强酸中心是主要的活性中心。SZT-c 样品的超强酸性不及

表3 SZT样品的催化性能

Table 3 Catalytic Performance of SZT Sample

catalyst	aged temp. / $^{\circ}\text{C}$	calcination temp. / $^{\circ}\text{C}$	esterifying ratio /%
H_2SO_4	—	—	70.7
SZT + 20	20	550	75.2
SZT-15	-15	550	97.2
SZT + 20	20	600	73.5
SZT-15	-15	600	79.3

SZT-d, 因而其催化活性也较差。从试验结果来看, 比表面对本研究制备的 SZT 催化剂的催化性能影响不大。

2.6 催化剂的稳定性和使用寿命

据报道, 常温共沉淀法制备的固体超强酸在空气中放置 30 天后就会失去催化活性^[6], 至于重复催化活性, 很少有人报道。那么, 本研究制备的样品稳定性如何? 有无重复催化活性? 这是本研究所要重点探讨的另一问题。为此, 我们将 550 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的 SZT-15 样品和 SZT + 20 样品在第一次使用后分离出来, 经洗涤、烘干, 置于普通称量纸上, 再用称量纸覆盖并于空气中放置 30 天, 接着在上述同样的实验条件下重复用于催化乙酸正丁酯酯化反应, 由于每次使用、洗涤、烘干的过程中催化剂都有损失, 因此只重复使用了 6 次, 结果见表 4。

表4 样品的重复使用性能

Table 4 Properties of Reusing of Sample

reusing times	1	2	3	4	5	6
esterifying SZT-15	97.2	81.6	80.43	80.31	79.78	77.86
ratio/% SZT + 20	75.2	—	—	—	—	—

由表 4 的数据我们可以看出, 空气中放置 30 天后 (从第二次实验开始), SZT + 20 样品已经失去了催化活性, 而 SZT-15 样品的催化活性虽不及第一次, 但仍可使酯化率达到相当高的水平。笔者认为, 这可能是由于在较低的陈化温度下比较容易形成结晶中心, 而低温又降低了质点的迁移速率, 抑制了晶体的生长, 使生成的晶体小而规则, 从而有更多的超强酸位。在硫酸溶液浸渍时, SO_4^{2-} 与晶体表面以键合的方式形成桥式双配位结构 (见图 2(b)), 不易失去。

3 结 论

(1) 以正丁烷异构化反应为探针反应, -15 $^{\circ}\text{C}$ 、0 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 陈化, 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的三个样品的反应活性均在 $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.5$ 处出现最大值, 故用作考察的催化剂

样品均采用 $\text{Zr}/\text{Ti} = 0.5$, 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧。

(2) 陈化温度对 SZT 样品的比表面积影响不明显。

(3) -15 $^{\circ}\text{C}$ 陈化的 SZT 样品的酸强度 ($H_0 = -16.0$) 比常温陈化样品的酸强度 ($H_0 = -12.0 \sim -13.2$) 高, 前者使用前后均表现出明显的 L 酸中心位。

(4) -15 $^{\circ}\text{C}$ 陈化的 SZT 样品经 550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后出现了锐钛矿晶相, 而常温陈化的样品在同样的焙烧温度下为无定型态。

(5) -15 $^{\circ}\text{C}$ 陈化、550 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的 SZT 样品催化合成乙酸正丁酯的酯化率为 97.2% 远高于 600 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的 SZT 样品 79.3%, 故对正丁醇合成乙酸正丁酯反应, 催化剂的酸强度应控制在 $H_0 = -16.0$ 为宜。

(6) -15 $^{\circ}\text{C}$ 陈化的 SZT 样品一次使用后于空气中放置 30 天后再使用, 其酯化率不低于 80%。

参 考 文 献

- [1] Kung M. C., Park P. W., Kim D. W. et al *Journal of Catalysis*, **1999**, *181*, 1.
- [2] Corma A. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 559.
- [3] Aramendia Angeles M., Borau Victoriano, Jimenez Cesar et al *Journal of Catalysis*, **1999**, *183*, 240.
- [4] HUANG Yin-Yan (黄银燕), ZHAO Bi-Ying (赵璧英), XIE You-Chang (谢有畅) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1997**, *18*(6), 493.
- [5] LU Guan-Zhong (卢冠忠), JIANG Xian (江 娴), WANG Yun-Song (王筠松) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1995**, *16*(1), 21.
- [6] CHEN Jian-Min (陈建民), MIAO Chang-Xi (缪长喜), HUA Wei-Ming (华伟明) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1996**, *17*(5), 797.
- [7] HUA Wei-Ming (华伟明), CHEN Jian-Min (陈建民), GAO Zi (高 滋) *Shiyou Huagong (Petrochemicals)*, **1995**, *24*(6), 385.
- [8] LEI Ting (雷 霆), TANG Yi (唐 颐), HUA Wei-Ming (华伟明) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **2000**, *58*(8), 942.
- [9] GAO Zi (高 滋), CHEN Jian-Min (陈建民), TANG Yi (唐 颐) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1994**, *10*(8), 698.
- [10] HAO Jin-Ku (郝金库), FU Cui-Rong (傅翠蓉), HAN Wei-Tao (韩维涛) et al *Jingxi Shiyou Huagong (Speciality Petrochemicals)*, **1998**, *2*, 4.

Study on Catalytic Properties and Stability of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Solid Superacid Prepared by Ageing Method at Low Temperature

CHEN Tong-Yun¹ GU Xu-Peng^{*·1} HU Xiang-Yu²

(¹ School of Chemical Engineering and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002)

(² School of Chemical and Material, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

In this paper, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ solid superacid has been prepared by ageing method at low temperature and it can be used to catalyze esterification of n-butyl acetate. The samples were tested by TEM, IR and XRD, and the results indicate that the acidity and catalytic activity of sample ageing at low temperature are stronger than others. The changes of acidity and catalytic activity of sample placed 30 days in the air are not great. The patterns of XRD show that stronger crystal diffraction peak of anatase appeared in aged sample at low temperature after baking at 500°C.

Keywords: ageing at low temperature solid superacid stability