

低温陈化法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 固体超强酸及表征陈同云^{*1} 万玉保¹ 刘菊红¹ 胡克良²⁽¹⁾ 安徽工业大学化工与环境学院, 马鞍山 243002)⁽²⁾ 中国科学技术大学结构分析中心, 合肥 230026)

本研究以氨水、氧氯化锆和三氯化钐为原料, 用共沉淀法制得锆和钐的氢氧化物, 经低温陈化、过滤、烘干和高温焙烧, 制备出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 固体超强酸(以下简称 SZS)。用流动指示剂法测定其酸度, 用 IR、XRD 对其进行了表征, 并将其用于催化氯乙酸和乙醇的酯化反应。结果表明, 低温陈化样品的突出优点是酸强度大 ($H_0 < -14.5$); 与 SO_4^{2-} 结合得牢; 在较宽的温度范围内, 具有催化活性的亚稳态的 ZrO_2 四方晶相没有发生相转变, 这是其催化活性较高的微观原因。

关键词: 低温陈化 超强酸 制备 表征
分类号: O613.51 O614.41+2 O614.33+7 O643.32

0 引言

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$ 型固体超强酸具有酸强度高、对环境友好等优点, 是一类有发展潜力的新型酸催化剂。因此, 各种有关此类固体超强酸的研究开展得如火如荼^[1-6]。近年来, 人们的注意力大都集中在如何进一步增加该类固体超强酸的酸性和稳定性问题上。不少文献都曾报道过, 在 ZrO_2 中掺入少量其他元素, 如 Al、Fe、Ti、Cr、Ni 等可以提高 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (SZ) 型固体超强酸的酸强度和催化活性。在我们的研究中, 除了采用掺杂的方法制备复合金属氧化物超强酸外, 还开展了低温陈化法制备固体超强酸方面的研究, 取得了较有成果^[7-9]。在本研究中, 我们仍以低温陈化的方法, 制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 固体超强酸, 并对其结构和性能进行了研究和探讨。

1 实验部分

1.1 SZS 超强酸的制备

将 ZrOCl_2 和 SmCl_3 分别按 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 的物质的量比溶于一定量的蒸馏水中, 在搅拌下加浓氨水至 pH 为 9~10, 于常温或 -15°C 下陈化 24h 后, 抽滤并洗涤至无 Cl^- 检出, 将滤饼在烘箱中

120°C 下烘 12h 后, 稍加研磨, 用 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 浸泡 4h, 抽滤、洗涤, 将所得固体放入马福炉中, 分别在 550°C 、 600°C 、 650°C 和 700°C 的温度下焙烧 4h, 制得白色蓬松状 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 固体。

1.2 表征方法

样品的 XRD 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, Cu 靶, 管电流: 100mA, 管电压: 30kV, 扫描速度: $0.06^\circ\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描角度: $10^\circ\sim 70^\circ$ 。

样品的 IR 在美国尼高力仪器公司生产的 Magna 750 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, KBr 压片, 测试范围: $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率: 4cm^{-1} , 扫描次数: 32 次。

样品的酸强度采用“流动指示剂法”测试^[10]。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度、陈化温度和配比对 SZS 样品酸强度的影响

为了确定本研究制备的 SZS 样品是否具有超强酸性以及其酸强度与哪些因素有关, 我们将不同配比、不同陈化温度以及不同焙烧温度下所制得的 SZS 样品用流动指示剂法测定了酸强度。所选指示剂: 间硝基甲苯 (3NT, $H_0 = -12.0$); 间硝基氯苯

收稿日期: 2002-08-16。收修改稿日期: 2002-10-24。

安徽省教委自然科学基金资助项目 (No. 2002kj052)。

* 通讯联系人。E-mail: wyubao1024@sina.com

第一作者: 陈同云, 男, 51 岁, 副教授; 研究方向: 固体催化剂的合成与应用。

(3NCIB, $H_0 = -13.2$); 2, 4-二硝基甲苯 (2, 4-DNT, $H_0 = -13.8$); 2, 4-二硝基氟苯 (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 1。

从表 1 可以看出, 陈化温度对 SZS 样品的酸度影响很大, 这可从比较 SZS-1 和 SZS-2 的 H_0 数据得出结论。而焙烧温度的不同对样品酸强度的影响也是很明显的, 比较 SZS-2、SZS-4、SZS-5、SZS-6 样品的 H_0 可以发现, 随着焙烧温度的升高, 样品的酸强度上升, 650℃ 时, 样品的酸强度达到最高峰 $H_0 = -16.0$, 但温度进一步升高到 700℃ 时, 样品的酸强度却呈下降趋势, 由此可见, 合适的陈化温度和焙烧温度是制备具有优异性能固体超强酸的必要条件之一。通过比较表 1 的数据还可以看出, 稀土元素复合的固体超强酸 SZS 的酸度比相同制备条件下的单组分 SZ 样品要强得多。

2.2 样品的 IR 分析

图 1 是部分 SZS 样品的 IR 图谱。其中 1 是 -15℃ 陈化, 650℃ 焙烧的 SZ 样品; 2 是常温陈化, 650℃ 焙烧, $n_{\text{Zr}}: n_{\text{Sm}} = 1:1$ 的 SZS 样品; 3、4、5 分别是 -15℃ 陈化, 650℃ 焙烧, $n_{\text{Zr}}: n_{\text{Sm}}$ 依次为 1:2、1:1、2:1 的 SZS 样品。

谱图中位于 1148~1070 cm^{-1} 处的吸收峰是 SO_4^{2-} 中 S=O 键的伸缩振动吸收峰。该峰显示, 在本研究所制备的 SZS 样品中, SO_4^{2-} 与金属氧化物是以桥式双配位结合的^[11], 该吸收峰的强弱一定程度地反映出金属氧化物表面结合 SO_4^{2-} 的多寡。由于 SO_4^{2-} 中 O 的吸电子倾向, 使 ZrO_2 中原本带有 δ 正电荷的 Zr (IV) 带有更多的正电荷, 表现出 Lewis 酸性更强。谱图显示, 在 650℃ 焙烧温度下, 低温陈化比常温陈化的样品保留有更多的 SO_4^{2-} , 因此该样品应具有比其他样品更强的酸性, 其中以 -15℃ 陈化、

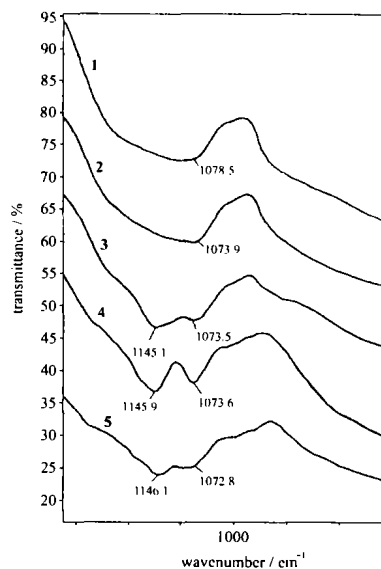


图 1 SZS 系列样品的 IR 图谱

Fig. 1 IR spectra of SZS system samples

650℃ 焙烧、 $n_{\text{Zr}}: n_{\text{Sm}} = 1:1$ 的 SZS 样品酸性最强, 这与前面的酸度测定的结果是一致的。

2.3 样品的 XRD 分析

图 2 是部分 SZS 固体超强酸的 XRD 谱图。c、d、e 样品的焙烧温度都是 650℃, a 样品的焙烧温度是 550℃, b 样品的焙烧温度是 600℃, a、b、c、d 样品中 $n_{\text{Zr}}: n_{\text{Sm}} = 1:1$, e 样品为 ZrO_2 单组分, a、b、c、e 样品的陈化温度为 -15℃, 而 d 样品的陈化温度是常温。由图可见, SZS 样品在 550℃ 的焙烧温度下为非晶态, 600℃ 时开始出现介稳态的 ZrO_2 四方晶相衍射峰, 650℃ 时该峰进一步加强。介稳态的 ZrO_2 四方晶相具有较大的活性, 比较容易结合更多的 SO_4^{2-} 而使 SZS 样品具有更强的酸性, 从 SZS 样品的红外光谱也可以看出, -15℃ 陈化、650℃ 焙烧、 $n_{\text{Zr}}: n_{\text{Sm}} = 1:1$ 的样品 4 (对应于 XRD 图中的样品 c) 具有最强的

表 1 不同制备条件下 SZS 样品的酸度

Table 1 Acidity of SZS Samples at Different Preparing Conditions

sample	$n_{\text{Zr}}/n_{\text{Sm}}$	ageing temperature/℃	baking temperature/℃	indicator (H_0)				
				3NT(-12.0)	3NCIB(-13.2)	2,4-DNT(-13.8)	2,4-DNFB(-14.5)	1,3,5-TNB(-16.0)
SZS-1	1:1	+20	650	+	+	±	-	-
SZS-2	1:1	-15	650	+	+	+	+	+
SZS-3	2:1	-15	650	+	+	+	±	-
SZS-4	1:1	-15	700	+	+	±	-	-
SZS-5	1:1	-15	600	+	+	+	±	-
SZS-6	1:1	-15	550	+	+	±	-	-
SZ	1:0	-15	650	+	+	+	±	-

"+" shows colouration evidently; "-" shows colourless; "±" shows colouration unclear.

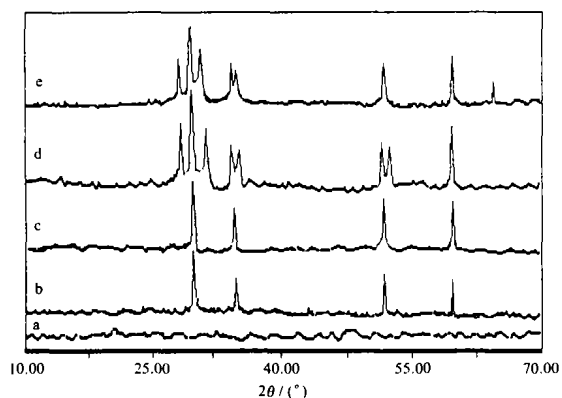


图 2 SZS 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of SZS samples

S=O 键伸缩振动峰。常温陈化的 d 样品和 ZrO_2 单组分的 e 样品在 650°C 焙烧温度下则出现了 ZrO_2 的单斜晶相衍射峰, 即发生了相转变。而单斜晶相是 ZrO_2 在此温度范围内的稳定晶态, 其活性远不如介稳态的四方相, 因此结合 SO_4^{2-} 离子的能力也差, 酸性也弱, SZS 样品的 IR 谱图也能说明这个问题。在上述 XRD 谱图中没有出现 Sm_2O_3 的晶相衍射峰, 可能是 Sm_2O_3 没有形成晶体或是由于钨系收缩使得 Zr^{4+} 和 Sm^{3+} 的结晶离子半径相近, 二者形成了固溶体原因。

由该图也可以看出, 低温陈化和加入稀土元素可以拓宽介稳态的 ZrO_2 四方晶相存在的温度范围。一般认为, 金属氧化物的晶化是形成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$ 超强酸的必要条件^[12]。因此, 在一定的温度范围内保持具有催化活性的金属氧化物晶体的存在是十分重要的。

2.4 SZS 样品的催化酯化反应活性评价

为了探究 SZS 样品的酸强度和催化酯化反应活性之间是否存在顺变关系, 我们选择了一部分 SZS 样品, 用于催化氯乙酸和乙醇的酯化反应, 催化剂用量为反应物总量的 1%, 用环己烷为带水剂, 反应时间 3.5h, 反应温度为 $72 \sim 74^\circ\text{C}$ (体系回流温度)。反应结束后取该酯化反应的产物进行 IR 分析 (见图 3) 和酯化率采用 GB 1668-81 测定 (见图 4, 5)。

由氯乙酸和乙醇酯化反应产物的 IR 谱图可见, 在 1750cm^{-1} 附近出现 C=O 的特征吸收峰, 在 1313cm^{-1} 和 1190cm^{-1} 附近分别出现 C-O 的特征吸收峰, 781cm^{-1} 、 698cm^{-1} 处出现 C-Cl 的特征吸收峰,

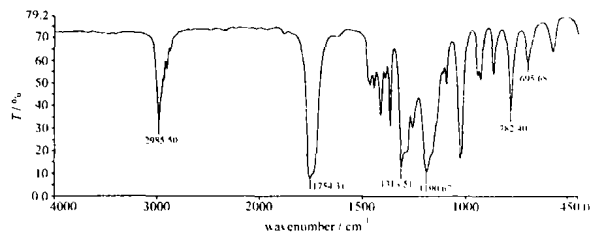


图 3 氯乙酸和乙醇酯化反应产物的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectrum of the product of esterification between chloroacetic acid and ethyl alcohol

这与氯乙酸乙酯的结构基本相符。说明本研究制备的 SZS 固体超强酸对该酯化反应确有催化作用。由于所有 SZS 催化酯化反应产物的 IR 谱图完全相同。因此, 我们可以采用该反应来评价本研究制备的 SZS 固体超强酸的催化酯化反应活性。

图 4 是不同的陈化和焙烧温度对 SZS 催化活性的影响。图中的 SZS-D 和 SZS-C 样品中 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Sm}}$ 都是 1:1, 前者是 -15°C 下陈化, 后者是常温下陈化。随着焙烧温度升高, 二者催化酯化反应活性都是先增加后下降, 且都在 650°C 时达最大值。从两条曲线几乎呈平行状而 SZS-D 曲线处于 SZS-C 曲线上方可见, 低温陈化比常温陈化的 SZS 样品有更强的催化活性。结合 SZS 样品的酸强度数据可知, 其催化活性和酸强度之间呈顺变关系。

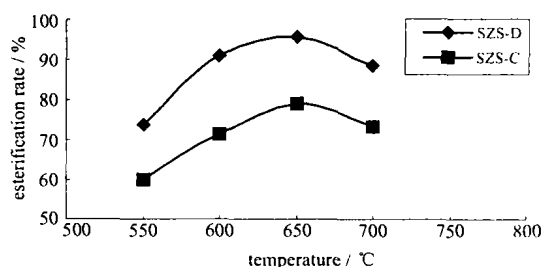


图 4 不同的陈化和焙烧温度对 SZS 催化活性的影响

Fig. 4 Effect different ageing and calcination temperature on SZS catalytic activity

图 5 是不同的配比和焙烧温度对 SZS 样品催化活性的影响。图中所有 SZS 样品的陈化温度都是 -15°C 。由图 5 可见, 各种不同配比的 SZS 样品随着焙烧温度的升高, 其催化活性的变化趋势不尽一致, 但大体上都是先升后降。位于最上方的曲线代表催化活性最好的样品, 制备条件为: -15°C 陈化、 650°C 焙烧, 样品中 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Sm}} = 1:1$ 。这与上面所讨论的结果是完全一致的。

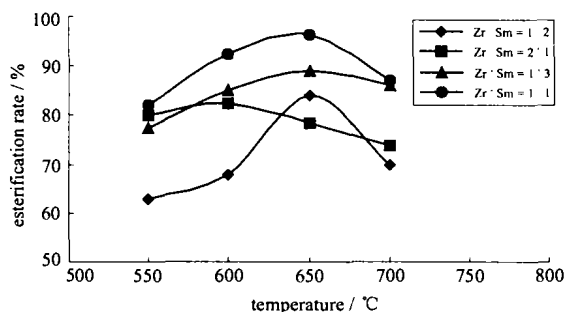


图5 不同的 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Sm}}$ 和焙烧温度对 SZS 催化活性的影响

Fig. 5 Effect different $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Sm}}$ and calcination temperatures on SZS catalytic activity

3 结 论

(1) 用低温陈化法制备了 SZS 固体超强酸, 用“流动指示剂法”测定了其酸强度。结果表明, -15°C 陈化、 650°C 焙烧、样品中 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Sm}} = 1:1$ 的样品在本研究中具有最强的酸度, $H_0 = -16.0$ 。

(2) SZS 样品的 IR 和 XRD 谱图显示, 低温陈化和加入稀土组分可以拓宽介稳态 ZrO_2 四方晶相存在温度范围, 使 SZS 样品在 650°C 的焙烧温度下保持相当数量的 SO_4^{2-} 含量, 从而表现出较强的 L 酸强度。

(3) -15°C 陈化、经 650°C 焙烧后的 SZS 样品出现了介稳态 ZrO_2 四方相; 而常温陈化的样品在同样的焙烧温度下却发生了相转变, 出现了催化活性很小的 ZrO_2 单斜相, 导致样品的酸强度降低。

(4) 在相同的反应条件下, -15°C 陈化、 650°C 焙烧后的 SZS 样品催化合成氯乙酸乙酯的酯化率高达 95% 以上, 远高于常温陈化 650°C 焙烧的 SZS 样品 (78%), 表明样品的酸强度和催化活性之间存在着顺变关系。因此, 对于氯乙酸和乙醇合成氯乙酸乙酯的酯化反应, 催化剂的酸强度应控制在 $H_0 = -16.0$ 为宜。

参 考 文 献

- [1] Kung M. C., Park P. W., Kim D. W. et al *Journal of Catalysis*, **1999**, **181**, 1.
- [2] Aramendia Angeles M., Borau Victoriano, Jimenez Cesar et al *Journal of Catalysis*, **1999**, **183**, 240.
- [3] LEI Ting (雷霆), HUA Wei-ming (华伟明), TANG Yi (唐颐) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2000**, **21**(11), 1697.
- [4] LI Dan-Zhen (李旦振), ZHENG Yi (郑宜), FU Xian-Zhi (傅贤智) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. Chim. Sin.)*, **2001**, **17**(3), 270.
- [5] CUI Xiu-Lan (崔秀兰), LIN Ming-Li (林明丽), LI Shu-Ying (李淑英) et al *Xitu (Chinese Rare Earths)*, **2001**, **22**(2), 64.
- [6] LIN Jin (林进), LIU Hua-Ting (刘华亭), ZHAO Ru-Qi (赵汝琪) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, **16**(5), 829.
- [7] CHEN Tong-Yun (陈同云), GU Xu-Peng (古绪鹏), HU Xiang-Yu (胡祥余) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, **18**(4), 378.
- [8] CHEN Tong-Yun (陈同云), GU Xu-Peng (古绪鹏), WAN Yu-Bao (万玉保) *Huaxue Wuli Xuebao (Chinese Journal of Chemical Physics)*, **2002**, **15**(1), 75.
- [9] CHEN Tong-Yun (陈同云), GU Xu-Peng (古绪鹏), HU Ke-Liang (胡克良) *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2002**, **19**(4), 377.
- [10] HUA Wei-Ming (华伟明), CHEN Jian-Min (陈建民), GAO Zi (高滋) *Shiyou Huagong (Petrochemicals)*, **1995**, **24**(6), 385.
- [11] Parfitt R. L. *J. Chem. Soc. Faraday Transaction I*, **1997**, **73**(5), 796.
- [12] 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.

Preparing by Ageing at Low Temperature and Characterizing of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ Solid Superacid

CHEN Tong-Yun^{*,1} WAN Yu-Bao¹ LIU Ju-Hong¹ HU Ke-Liang²

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

(² Structure Research Center, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

The zirconic and samaric hydroxide were prepared by coprecipitation in ammonia with ZrOCl_2 and SmCl_3 in this research. The $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ solid superacid samples were obtained finally through the steps of ageing at low temperature, filtration, drying, impregnation and calcination. The acidity of samples were determined with flow indicator method, and the characterizations of the samples were performed by IR and XRD. The samples were used in the esterification of choroacetic acid and ethyl alcohol as the catalysts to study their catalytic performances. The results show that the sample ageing at lower temperature have best performances comparing with others samples aged at normal temperature, the acidic density is larger ($H_0 < -14.5$), they could combine with SO_4^{2-} more firmly, and the metastable tetragonal phase of ZrO_2 crystal has not transformed into other phase through the wide temperatures. It is responsible for the higher catalytic activity as we believe.

Keywords: ageing at low temperature superacid preparation characterization