

大孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合固体酸制备及催化性能

侯琳熙* 尹锡俊 龙能兵 杨沈激 张瑞丰
(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

摘要: 利用浸渍水解法在大孔 SiO_2 载体上组装固体酸制备出大孔径 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合固体酸催化剂。用扫描电镜、红外光谱仪和粉末 X 射线衍射仪等对其进行表征, 结果表明: 大孔 SiO_2 载体的毛细管效应促使 ZrO_2 以纳米薄层方式均匀地沉积在 SiO_2 薄层表面, 并抑制了 ZrO_2 晶体的生长和晶相的转变, 载体的大孔全连通的结构赋予该复合材料高的通透性(孔径在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$)、两面活性点和大的比表面积(约 $156\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。Hammett 指示剂法测得经 $550\ ^\circ\text{C}$ 焙烧后产物的酸强度 H_0 值小于 -13.75 , 属于固体超强酸。以乙酸正丁酯的合成作为探针反应考察硫酸浸渍液浓度、焙烧温度等制备条件对其催化活性的影响, 结果表明, 该 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸具有较好的催化活性, 当焙烧温度为 $550\ ^\circ\text{C}$ 和硫酸浸渍液浓度为 $1.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 超强酸对酯化反应的催化酯化率达到 97%。

关键词: 固体酸; 二氧化硅载体; 二氧化锆; 酯化反应; 大孔材料

中图分类号: O643.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)02-0239-06

Macroporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Solid Superacid Catalyst: Preparation and Catalytic Property

HOU Lin-Xi* YIN Xi-Jun LONG Neng-Bing YANG Shen-Ji ZHANG Rui-Feng
(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: A macroporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ solid superacid catalyst was prepared by using a macroporous SiO_2 as a support and by introduction of ZrO_2 via the dipping-hydrolysis method. The physicochemical properties of the composite materials were characterized by SEM, FTIR and XRD. The results show that the silica support have a strong capillary effect. This effect favors the formation of thin film ZrO_2 cover on the 3D silica layer and delays the growth and phase transition of ZrO_2 . Furthermore, the silica support with connected macroporous pores provides the composite material with double active sites, higher permeability and larger specific surface area. The material calcined at $550\ ^\circ\text{C}$ is estimated to have $H_0 < -13.75$, indicating a solid superacid catalyst. The results of esterification for *n*-butanol with acetic acid under different conditions show that the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst exhibits a better activity of esterification, and the better yield of *n*-butyl acetate (97%) is obtained with the H_2SO_4 concentration of $1.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the calcination temperature of $550\ ^\circ\text{C}$.

Key words: solid superacid; SiO_2 support; ZrO_2 ; esterification; macroporous material

0 引 言

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂具有酸强度大、易与产物分离、环境友好、对酸催化反应均表现出较

高的反应活性和选择性等优点, 是一种应用前景广阔的绿色工业催化剂^[1-3], 然而其比表面积小、酸性不易调节和容易失活等缺点限制了其工业化应用^[4-6]。虽然有文献报道利用高比表面积的介孔分子

收稿日期: 2011-06-03。收修改稿日期: 2011-10-20。

国家自然科学基金(No.20674041)和宁波大学王宽诚幸福基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: houlinxi@nbu.edu.cn

筛为载体,将 ZrO_2 负载在 MCM-41、MCM-48、SBA-15 和 HZSM-5 等分子筛上^[7,9],可获得大比表面积和高热稳定性的负载型复合固体超强酸,但是作为载体的分子筛孔径仍然较小,使得其在制备过程中,不可避免带来制备条件苛刻、孔道易堵塞, ZrO_2 负载不均匀、易团聚和脱落等缺点^[7,10],更为重要的是,在反应过程中较小的孔道不利于反应中反应物和产物(特别是大分子反应物和产物)的扩散,成为制约催化效率提高的瓶颈。因此,选择微米级大孔材料作为载体,改善超强酸内部结构,将是解决扩散瓶颈,制备出通透性好、比表面积大和催化活性高的实用性固体超强酸的关键。

本工作利用自制的大孔全连通结构的大孔 SiO_2 (孔径在 1~2 μm)作为载体,其最大比表面积可达 132 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[11],以 ZrOCl_2 (氧氯化锆)为锆源,采用浸渍水解法在大孔 SiO_2 载体上负载 ZrO_2 ,再通过 H_2SO_4 的表面修饰,制备大孔径 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合固体超强酸。该固体酸仍然保持了载体的大孔全连通结构,这种新颖的结构使得三维弯曲的孔壁两面都充分暴露,可形成两面活性点,且随机围成了微米尺度的小空间,这些微小空间既互相连通又彼此分割,因此具有大孔径(微米级)、大孔隙率(93%)、大比表面积(高于 130 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)等优点,既有利于提高材料的通透性,加速反应的传质过程,又降低了对制备条件的要求,增加了改性的设计自由度。以乙酸和正丁醇的酯化反应作为探针反应,考察了各种制备条件对该催化剂活性的影响,以期获得传质速度快、组装容易、大比表面积及催化性能好的新型复合固体超强酸。

1 实验部分

1.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体超强酸的制备

大孔 SiO_2 材料的制备方法已在文献中报道^[11],步骤如下:首先取 16.0 g 环氧树脂与 18.0 g 聚乙二醇 1000 和 14.0 g 聚乙二醇 2000 混合,以 4.0 g 二乙烯三胺为固化剂,在 70 $^\circ\text{C}$ 下固化反应 3 h,水洗除去聚乙二醇后,便制得一种具有三维骨架结构的多孔聚合物。然后将上述聚合物在 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 后,浸泡在正硅酸四乙酯中 3 h,然后于 50 $^\circ\text{C}$ 下放置在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的气氛中 12 h 使正硅酸四乙酯充分水解转化为 SiO_2 ,将得到复合物先在 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 以除去反应生成的乙醇及吸附的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,然后置于马弗炉中以 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率煅烧至 820 $^\circ\text{C}$ 并

维持 30 min,去除聚合物模板后即大孔 SiO_2 材料。

以 ZrOCl_2 为锆源,采用浸渍水解并结合高温烧结的方式来制备 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合物,具体步骤如下:将上述的大孔 SiO_2 载体浸泡在一定浓度的 ZrOCl_2 溶液中,待充分浸泡后取出,置于 28% 氨水气氛下进行水解 10 h,使其反应生成的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 均匀沉积在 SiO_2 上,将得到的 $\text{Zr}(\text{OH})_4\text{-SiO}_2$ 复合物置于马弗炉中以 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率煅烧至一定温度,便得到 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 材料。

将 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 材料浸渍在一定浓度的 H_2SO_4 中,待充分浸泡后,取出干燥后,焙烧至一定温度下即得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合固体酸,用 Hammett 指示剂 2,4-二硝基甲苯($\text{H}_0=-13.75$)测定该产物的酸强度。

1.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体超强酸的催化活性实验

以乙酸与正丁醇的酯化反应作为探针反应,考察该固体酸的催化活性。首先在一个装有分水器、温度计、回流冷凝管的 100 mL 三颈烧瓶中加入 0.4 mol 乙酸、0.5 mol 正丁醇、0.2 g 固体酸催化剂和少量带水剂环己烷,油浴加热,在 105~110 $^\circ\text{C}$ 回流反应 2 h,取样分析反应液的酸值,利用 GB1668-81 方法测定反应前后的酸值,并计算反应的酯化率。酯化反应后产物用阿贝折光仪测量其折光率为 1.394,与乙酸正丁酯的折光率值相一致,采用气相色谱法(GC-7A,日本岛津)测定乙酸正丁酯的纯度。

1.3 表征

采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌,即样品喷铂后在 5 kV 的加速电压下进行表面形貌表征;采用 PROTEGE460 E.S.P, Nicolet 型红外光谱仪 (FTIR) 对样品进行红外光谱分析, KBr 压片;采用 Rigaku D/max-1200 型粉末 X-射线衍射仪 (XRD) 在室温下测定样品中 ZrO_2 晶形, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15418\text{ nm}$), 电流为 40 mA, 电压为 40 kV, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $0.02^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步进角度 0.04° , 发散狭缝 (DS) 2.0 mm, 接收狭缝 (RS) 1.0 mm; 采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪 (北京精微高博科学技术有限公司) 对样品的比表面积进行分析, 样品首先在真空下加热到 150 $^\circ\text{C}$ 并维持 4 h 以去除样品吸附的物质, 然后在 77 K 下进行测定, 用 BET 公式计算其比表面积(以氮气为吸附质, 氮气为载气, $P/P_0=0.2$, 流量: 75 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。采用日本岛津的 GC-7A 型气相色谱测定酯化反应产物的纯度(色谱柱为 GDX-102 不锈钢填充柱, 型号规格: 3*2 m, 堆密度 0.2 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 比表面 680 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 柱温恒温

170 $^{\circ}\text{C}$, 进样温度 180 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 柱前压力 0.2 MPa, 进样量 0.5 μL , H_2 载气, 不分流。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是样品的形貌表征结果, 其中图(a)是 SiO_2 载体的 SEM 图片, 由图可知该载体是由厚度为 20~30 nm 的 SiO_2 纳米薄层构成的大孔全连通材料, 微米级的大孔道(孔径 1~2 μm)呈现全连通的结构使得该材料在功能化方面具有较大优势^[12-13], 孔道能产生的很强毛细管效应, 产生的吸附力远大于被吸附物自身的重力, 使得溶液极易渗透到孔道中, 并且能有效防止孔道内的物质发生凝聚与缔合, 使被吸附的物质保持纳米尺度, 进而阻止了负载物的团聚和脱落, 降低了改性技术的条件, 易于进行功能化。同时, 全连通的微米级孔道提高了材料的通透性, 反应物和产物能在孔道内与活性点充分接触并迅速传质, 不容易出现堵塞, 尤其是在大分子反应中更具优势。

图(b)是负载 ZrO_2 后的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ($w_{\text{ZrO}_2}=40\%$) 大孔材料的 SEM 图片, 可以看出该复合物仍然保持 SiO_2 载体的大孔全连通的结构形貌。用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪对复合物进行比表面积分析, 通过 BET 公式计算得其最高比表面积为 156 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 弱高于载体的比表面积。用 HF 酸将 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合物中的 SiO_2 除去, 能留下了纯的 ZrO_2 薄膜(其形貌见图(c)), 其厚度大约在 20~30 nm 且分布比较集中, 证明 ZrO_2 以薄膜的形式均匀地负载在 SiO_2 的三维薄壁上, 且 ZrO_2 之间并没有明显脱落和团聚。由于缺乏 SiO_2 薄层的支撑, 该 ZrO_2 薄膜的整个形貌与图片(b)有较大的不同。 ZrO_2 薄膜的存在说明该大孔材料在功能化方面的优势, 负载物 ZrO_2 形貌完全受载体的吸附作用控制, SiO_2 抑制了 ZrO_2 颗粒的生长和团聚, 使负载物很少受本身重力、空气流动以及湿度等因素的影响, 这样简化了组装技术条件, 增加了改性设计自由度, 且可以通过改变浸渍液中 ZrOCl_2 的浓度和浸渍次数来调节 ZrO_2 薄层的厚度。

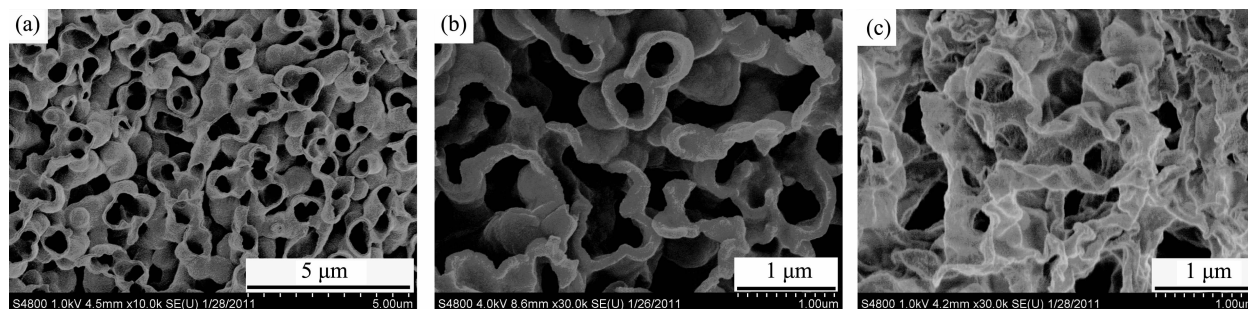


图 1 形貌图片(a) SiO_2 载体、(b) 复合材料 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 和(c) ZrO_2

Fig.1 SEM images for (a) SiO_2 support, (b) $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and (c) ZrO_2 composite

2.2 XRD 分析

图 2 是 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 大孔材料($w_{\text{ZrO}_2}=40\%$)在 400、500、550、600 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理测得的 XRD 图。 SiO_2 载体在 800 $^{\circ}\text{C}$ 处理下仍然为无定形结构, 在 $2\theta=23^{\circ}$ 左右出现较弱的非晶衍射包。 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料在 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧处理后, ZrO_2 在 $2\theta=30^{\circ}$ 附近出现较弱的非晶衍射包, 说明复合物中 ZrO_2 还是以无定形为主, 当焙烧温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, ZrO_2 四方晶相衍射峰比较尖锐, 说明随煅烧温度的提高, 晶粒尺寸不断长大, 结晶度越来越高, 晶型越来越完善。对比单纯 ZrO_2 在 700 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后的 XRD 数据发现, 单纯 ZrO_2 的晶型比较完善, 其中四方晶相已部分转化为单斜晶相, 一般认为, 由于焙烧温度的升高, 导致了阳离子在界面处发生偏析, 界面空位与阳离子在界

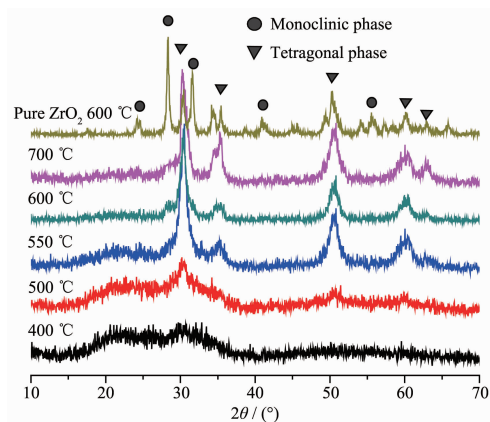


图 2 不同温度热处理的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 与 700 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的纯 ZrO_2 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ after calcination at different temperatures and pure ZrO_2 at 700 $^{\circ}\text{C}$

面处复合,使得体空位向界面扩散而降低,因此 ZrO_2 随温度升高而发生四方晶相向单斜晶相的转变^[4]。同样是 700 °C 焙烧, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料的 ZrO_2 的单斜晶相并不明显,说明 SiO_2 抑制了 ZrO_2 晶型的转变,使得 ZrO_2 的晶化和晶相转变温度升高,而这种抑制作用增加了催化剂的稳定性。

2.3 红外分析

图 3 中 a、b、c 分别为 SiO_2 载体、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸(ZrO_2 负载量为 40wt%, 焙烧温度为 550 °C)样品的红外光谱图。其中图中的 3 430 和 1 640 cm^{-1} 分别为样品物理吸附水的弯曲振动峰和振动吸收峰,图(a)中的 1 230 cm^{-1} 为 Si-O-H 中 O-H 的弯曲振动吸收峰,1 092 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动,800 cm^{-1} 和 472 cm^{-1} 为 Si-O 的对称伸缩振动。图 4(b)所示是 ZrO_2 负载在 SiO_2 载体上的红外光谱数据,可以看出 SiO_2 载体的特征吸收峰减弱。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的红外数据如图(c)所示,其在 1 390 和 1 350 cm^{-1} 处有一吸收峰,在 1 240~900 cm^{-1} 处有一宽吸收峰,一般认为,显示高催化活性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体酸通常在 1 390~1 375 cm^{-1} 附近有一尖锐的吸收峰,在 1 200~900 cm^{-1} 范围有宽化的吸收峰^[4]。而本文所制备的固体酸出现上述峰特征,说明 SO_4^{2-} 已经负载在 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 上。另外,用 Hammett 指示剂 2,4-二硝基甲苯($H_0=-13.75$)测定其酸强度,发现该固体酸能使 2,4-二硝基甲苯指示剂变黄色,其酸强度小于-13.75,属于固体超强酸。

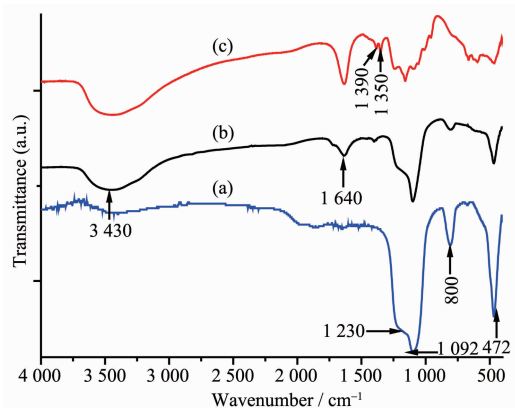


图 3 样品的 IR 图(a) SiO_2 ; (b) $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$; (c) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

Fig.3 IR spectra for (a) SiO_2 support; (b) $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ composite; (c) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ solid acid

2.4 热重分析

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸进行热重分析结果图 4 所示,热重曲线可以分成三段:第一段是室温到 300

°C 为低温失重区,可认为是催化剂表面吸附的水和游离的硫酸脱去;第二段是 300~600 °C 的相对恒重区,热重曲线和差热曲线没有明显的变化,表明该催化剂在此温度区间具有较好的热稳定性,失去的只是少量的键合硫;第三段是 600~800 °C 的快速失重区,主要是在高温下与 ZrO_2 形成的超强酸结构的硫失去,固体酸结构被破坏。故可认为 600 °C 是硫与 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 成键被破坏的临界温度,温度过高,则固体酸结构将被破坏,催化活性降低,因此,焙烧的温度不宜超过 600 °C。

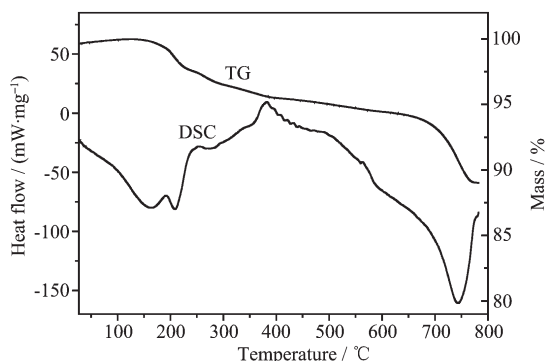


图 4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸的 TG/DSC 曲线

Fig.4 TG/DSC curves of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ solid acid

2.5 焙烧温度和硫酸浓度等制备条件对催化活性的影响

2.5.1 焙烧温度

焙烧温度分别为 400、500、550、600、700 °C,装填量均为 0.2 g 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸,其余条件保持不变,考察催化剂焙烧温度对该固体酸的催化活性影响,结果如图 5 所示:该催化活性随温度呈先增加后降低的趋势,其中 550 °C 处理的催化剂效

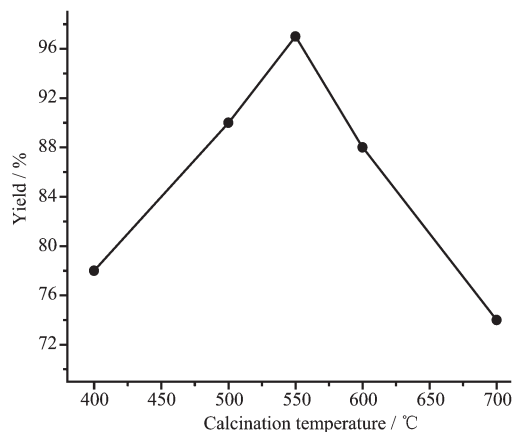


图 5 焙烧温度对酯化率的影响

Fig.5 Effect of calcinations temperature on the yield of esterification

果最佳。究其原因可认为是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸在焙烧过程时发生 2 个相反的过程^[15]:一方面要促使被吸附的 SO_4^{2-} 与金属氧化物作用形成表面物种超强酸性位,这要求较高的焙烧温度,当焙烧温度为 400 °C 时, ZrO_2 晶型还存在部分无定形结构,不能结合 SO_4^{2-} ,故催化性能低;另一方面,当焙烧温度过高时,表面物种 SO_4^{2-} 会以 SO_x 的形式流失,超强酸性位数量减少。此外,随焙烧温度的提高,催化剂的晶型不断完善, ZrO_2 的晶型由四方晶相转变为单斜晶型,一般认为 ZrO_2 介稳态的四方晶相比稳态的单斜晶型更具活性,它能结合更多的 SO_4^{2-} ,具有更多的酸中心。

2.5.2 硫酸浓度

取焙烧温度为 550 °C 的 0.2 g 固体酸,只改变 H_2SO_4 浸渍液的浓度,其余条件不变,考察硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸催化活性的影响,结果如图 6 所示: H_2SO_4 浓度过高或过低均使得催化活性有所降低,当 H_2SO_4 的浓度为 $1\sim 1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,超强酸的催化效果最佳。可能原因是当浓度较高时, H_2SO_4 覆盖了酸中心,使得催化活性降低,而 H_2SO_4 浓度过低时, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合物表面的酸强度和酸密度不够,使得催化活性也相应降低。

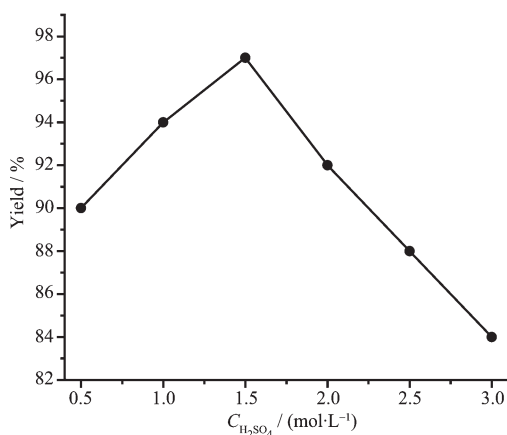


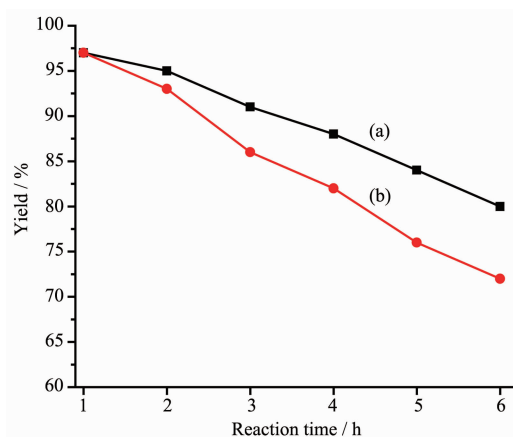
图 6 硫酸浸渍液浓度对酯化率的影响

Fig.6 Effect of H_2SO_4 concentration on the yield of esterification

2.6 催化剂的寿命

以 ZrO_2 负载量为 40wt%,焙烧温度为 550 °C 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸为考察目标,其中 a 是每催化一次后再经过 550 °C 下 3 h 活化再生后继续催化合成乙酸丁酯的酯化率,b 是连续使用该催化剂的催化结果。从图中可以看出酯化率皆有所下降,其中在 550 °C 活化再生的过程中,固体酸表面少量的

SO_4^{2-} 会以 SO_x 的形式流失,超强酸性位数量减少,因而酯化率有所下降;而连续使用的催化效果下降速率略大于活化的,可能是在催化过程部分产物残留在催化剂的孔道中,覆盖了催化剂的活性点。总之,该 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸具有较好的使用寿命,这可能归功于该 SiO_2 载体的大孔全连通结构,载体的具有较强的结构导向作用和超强毛细管效应,能够很好地阻止 ZrO_2 纳米颗粒出现团聚和脱落等现象,从而保证了催化剂的使用寿命。



(a) Regenerated catalyst (calcined at 550 °C for 3 h), (b) Cycled catalyst

图 7 使用寿命对酯化率的影响

Fig.7 Effect of reaction time on the yield of esterification

3 结论

以大孔全连通结构的 SiO_2 材料为载体,以 ZrOCl_2 为锆源,采用浸渍水解法制备出大孔 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料。 SiO_2 载体的微米级全连通孔道所体现的毛细管效应和结构导向作用促使水解生成的 ZrO_2 以纳米薄层方式均匀地沉积在载体薄层表面,并赋予该复合材料高的通透性(孔径在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$)、两面的活性点和大的比表面积(最高比表面积为 $156\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。复合材料通过 H_2SO_4 的表面修饰后,得到的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 材料用 Hammett 指示剂法测得其酸强度小于 -13.75,属于超强固体酸。催化合成乙酸正丁酯的酯化反应表明该 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂具有较好的催化活性,复合物的三维薄层结构增加了催化剂的反应活性点,微米级连通孔道有利于反应过程的传质。当焙烧温度为 550 °C 和 H_2SO_4 浸渍液浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其催化合成乙酸正丁酯的酯化率可达到 97%,并且产物乙酸正丁酯的纯度在 96% 以上。

参考文献:

- [1] Corma A. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(3):559-614
- [2] WANG Jun(王君), FAN Mei-Qing(范美青), YANG Piao-Ping(杨飘萍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1137-1142
- [3] Li R F, Yu F, Li F X, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**, **182**: 991-994
- [4] Gao X T, Fierro J L G, Wachs I E. *Langmuir*, **1999**, **15**:3169-3178
- [5] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. *J. Catal.*, **2002**, **205**:318-331
- [6] Chen F T, Ma H Z, Wang B. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **162**: 668-673
- [7] Hua W M, Yue Y H, Gao Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, **170**:195-202
- [8] Selvaraj M, Pandurangan A, Seshadri K S, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, **192**:153-17
- [9] CHEN Jing(陈静), SUN Rui(孙蕊), HAN Mei(韩梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(3): 421-425
- [10] Varisli D, Timur D, Gulsen D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, **47**:4071-4076
- [11] Zhang R F, Zhang L L. *Polym. Bull.*, **2008**, **61**:671-677
- [12] LONG Neng-Bing(龙能兵), ZHANG Rui-Feng(张瑞丰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(7): 1153-1158
- [13] LONG Neng-Bing(龙能兵), WANG Qiu-jin(王秋景), ZHANG Rui-Feng(张瑞丰). *Acta Mater. Comp. Sin. (Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2011**, **28**(5):119-125
- [14] Malyala R V, Bakhshi N N, Dalai A K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, **38**(4):1323-1334
- [15] Watanabe K, Kawakami T, Baba K, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, **276**:145-153