

① 77-81

固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 形成机理的研究

张云怀¹ 徐溢¹ 陈昌国¹ 欧忠文²

(¹ 重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044; ² 解放军后勤工程学院)

0643.361

摘要 用 FT-IR、XRD、SEM 等分析手段对固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的形成过程进行了研究, 用 FT-IR 差谱法直接证实了 $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ 同化学键的生成, XRD 分析证实焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸性能影响最大, 体系在 ZrO_2 呈四方晶型时超强酸强度最高, SEM 分析表明经 SO_4^{2-} 处理后, ZrO_2 表面形貌发生了显著变化, 将该催化剂用于马来酸二丁酯的酯化合成, 其催化活性与催化剂表面分析结果一致。

关键词 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型固体超强酸; 结构; 形成机理

中国图书资料分类法分类号 O643.361

催化剂

硫酸根, 二氧化锆

0 引言

自 1979 年发现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$ 型固体超强酸以来, 由于其催化活性高、热稳定性好、选择性优良、制备简单及没有三废污染等优点而引起了人们极大兴趣。已报道的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$ 型超强酸有 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 等, 其中因 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 具有较高的酸强度而在烷烃异构化、酯化、酰化、聚合等^[1] 反应中得以应用。Tanabe 等^[2] 曾用红外光谱研究了该超强酸的形成。曾健青等^[3] 研究了比表面积和孔结构对超强酸性能的影响, 关于这类催化剂的形成机理已有一些报道, 但观点各异, 特别是将催化活性与表面形貌相结合的还鲜有研究。笔者用 FT-IR、XRD、SEM 方法考察了催化剂的表面形貌体相结构和形成机理, 并与催化合成马来酸二丁酯的催化活性进行了关联。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、浓 H_2SO_4 、氨水、马来酸酐、正丁醇、2, 4, 6-三硝基苯胺、p-硝基氯苯、2, 4-二硝基甲苯、2, 4-二硝基氟苯、1, 3, 5-三硝基苯。

仪器: SDX FT-IR 仪, KYKY-1000B 扫描电子显微镜, 日本岛津 XD-3A X 衍射仪。

1.2 催化剂制备

将一定量 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 加入蒸馏水中, 用 20% 氨水调至 $\text{pH}=9$, 生成 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 白色沉淀, 反复洗至上层清液中无 Cl^- , 过滤后沉淀并在 110°C 干燥 12 小时, 将干燥后的沉淀物研磨至 100 目左右, 分成两份, 其中一份又分成四小份, 分别在 200°C 、 400°C 、 600°C 、 800°C 焙烧

• 收文日期 1997-09-26

第一作者: 男, 1967 年生, 在职博士生

3小时,另一份用浓度为 1 kmol/m^3 的 H_2SO_4 浸泡,过滤后干燥,再分成5小份,分别在 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 温度下焙烧3h。

1.3 催化活性和酸强度测定

将 0.3 mol 马来酸酐, 0.84 mol 正丁醇和 $1 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂加入装有温度计、分水器和搅拌器的三颈瓶中加热使之在回流状态下反应,定时取样用标准 NaOH 溶液滴定,求出转化率:

$$\text{转化率} = \left(1 - \frac{V_t}{V_0} \right) \times 100\%$$

式中 V_0 、 V_t 分别表示反应初始时和反应某时刻取样滴定所消耗 NaOH 溶液的体积。

催化剂酸强度 H_0 用 Hammett 指示剂法测定。

1.4 催化剂形貌分析

采用 50X FT-IR 测定样品红外光谱图,将未经 H_2SO_4 处理的 ZrO_2 IR 谱与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ IR 谱作差示红外光谱。用 $\text{XD-3A}\cdot\text{X}$ 衍射仪测定样品的物相, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电压 35 kV ,管电流 30 mA 。用 KYKY-1000B 扫描电子显微镜观察催化剂表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的酸强度和催化活性

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 体系的酸强度与焙烧温度有很大联系,随着焙烧温度增高,酸强度增大,在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 间体系酸强度最大,但当焙烧温度超过 700°C 后,酸强度减小,这可能是因为温度过高,样品失硫严重而造成的^[3]。从该催化剂催化合成马来酸二丁酯的结果来看,其催化活性与酸强度的变化是相一致的,即催化剂经 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 下焙烧后,其马来酸转化率最高(达到 98% 以上)。

表 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的酸强度 H_0 和催化转化率

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	酸强度 H_0	转化率/ $\%$
300	< -9.10	86.2
400	< -9.10	88.8
500	< -12.70	95.3
600	< -14.52	98.5
700	< -13.70	98.1
800	< -12.70	93.4

2.2 催化剂 XRD 分析

在不同焙烧温度下 ZrO_2 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 样品的 XRD 结果见图 1。未经 H_2SO_4 处理的 ZrO_2 样品在焙烧温度低于 400°C 时为非晶态,当焙烧温度达到 400°C 时开始转变为四方晶型(T),焙烧温度升到 600°C 时出现单斜晶型衍射峰(M),随着焙烧温度升高,四方晶型衍射峰减弱,单斜晶型衍射峰加强,温度达 800°C 时,主要是单斜晶型了。

经 H_2SO_4 处理后所得的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 衍射图与 ZrO_2 相比较没有发现新的晶型,但它们的晶化温度不同,当焙烧温度低于 500°C 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 呈非晶态,温度高于 500°C 时才出现四方晶型衍射峰,温度升高,四方晶型衍射峰增强,且在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 温度范围内只有四方晶型存在,当温度达到 800°C 时出现弱的单斜晶型衍射峰。可见经 H_2SO_4 处理后, H_2SO_4 可抑制焙烧过程中 ZrO_2 的烧结,延迟 ZrO_2 由非晶态向晶态的转变。综合 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 酸强度和催化活性的结果来看,焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸的形成影响甚大,样品由非晶态转变为晶态

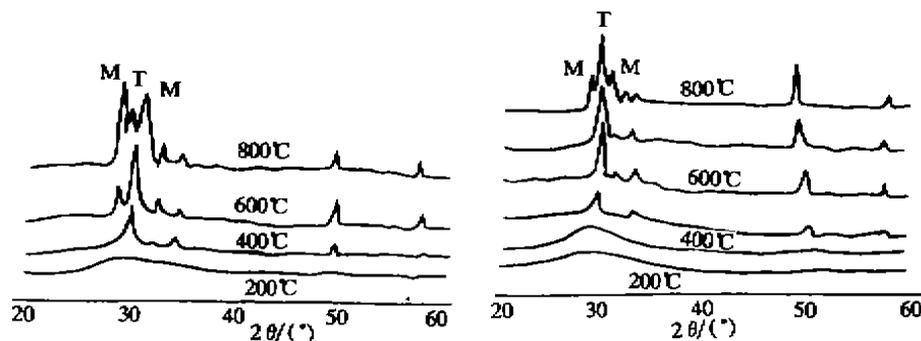


图 1 样品的 XRD 谱图

是形成超强度的必要条件之一,对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 体系而言,合适的焙烧温度为 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 。

2.3 催化剂 SEM 分析

从样品的 SEM 照片看出(图 2),未经 H_2SO_4 处理的 ZrO_2 表面呈边缘光滑的多层结构,

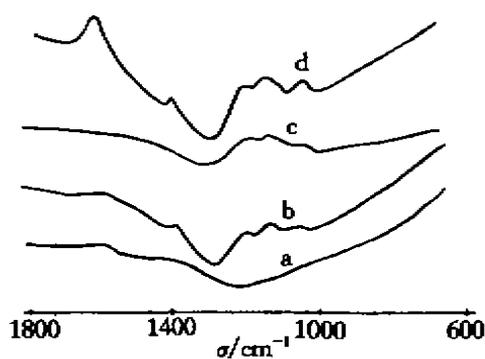


图 2 样品的 SEM 照片(2000 倍)

几乎无孔隙,有明显的机械粉碎创面;经 H_2SO_4 处理后,样品表面粗糙疏松,呈蜂窝状多孔结构,这种多孔结构有利于提高催化剂的比表面积和表面自由能,经 H_2SO_4 处理的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 样品其比表面积高于纯 ZrO_2 ,其颗粒比纯 ZrO_2 细, H_2SO_4 的处理可抑制 ZrO_2 的烧结,利于 ZrO_2 的细化,从而导致样品比表面积的增加。

2.4 催化剂 IR 分析

固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (新制备,无吸附水分)样品的 IR 谱图(图 3 中 b)中有五个吸收峰,波数 σ 分别为 $1\ 400$ 、 $1\ 220$ 、 $1\ 182$ 、 $1\ 146$ 、 $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$,它们为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$ 型超强酸的特征峰。制备出的催化剂在空气中放置

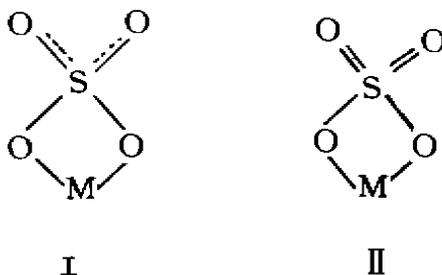


(a) ZrO_2 、(b) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。

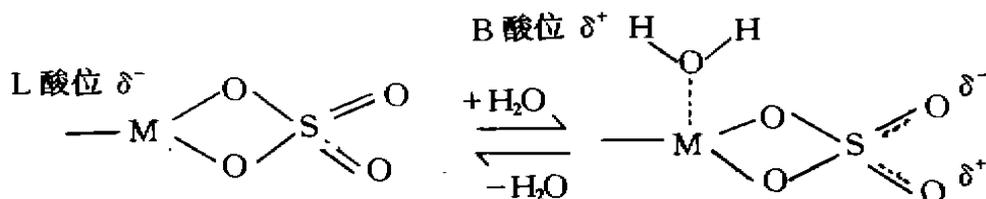
(c) a, b 差示 IR, (d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (已吸水)

图 3 样品 IR 光谱

10天后测得样品 IR 光谱(图3中d),波数在 1636 cm^{-1} 处有一强的吸收峰,这是由于水分子角变形振动引起的,说明样品极易吸水。将图3中a,b作差示 IR 谱图(图3中c),在波数为 $1000\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 间有吸收峰,其中 1180 cm^{-1} 、 1056 cm^{-1} 、 995 cm^{-1} 处的吸收可归属于 M-O-S 键的吸收(M为金属)^[4],它说明了 SO_4^{2-} 与 ZnO_2 表面化学键的生成,证明了 SO_4^{2-} 不是简单地附着在金属氧化物表面上,而是与金属氧化物发生了化学反应。样品在 $900\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 间这组吸收峰表明催化剂表面含 S 物种的存在,贝拉米^[5]等人认为,绝大多数 SO 键产生的 IR 特征谱不止一个,在 $1400\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ 的三个吸收峰 1400 cm^{-1} 、 1220 cm^{-1} | 1182 cm^{-1} 和 $1150\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 间的两个吸收峰均为 S=O 伸缩振动特征吸收,低波数 $1150\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ 的吸收表明 S=O 键具有部分双键特性,类似无机双配位螯合物,其结构为 I,而高波数 $1400\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ 的吸收表明 S=O 键为共价双键特性,类似于有机硫酸酯中的 SO 键,其结构为 II。



由于双配位 SO_4^{2-} 的诱导作用,金属原子 M 成为强的 L 酸位,当催化剂吸水后,由于水分子附在 L 酸位上,使 L 酸位减少,同时含 S 物种对水分子中的电子产生吸引作用,使 O-H 键强度减弱,从而形成带正电荷的 B 酸位,结构 II 向结构 I 转变,在该体系中 L 酸位与 B 酸位、结构 I 和结构 II 共存,陈里等通过吸附吡啶的红外光谱也证实了该结构的存在^[6]。



3 结 论

焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}_2$ 固体超强酸的形成至关重要, ZnO_2 从非晶态转变为晶态可能是形成固体超强酸的必要条件, ZnO_2 经 SO_4^{2-} 处理后表面疏松多孔,比表面积增大,同时晶化温度提高,晶区温度范围拓宽。差示 IR 光谱证明了 SO_4^{2-} 与 ZnO_2 表面形成了化学键,其中 S=O 键既有共价键又有离子键性质,该催化剂易吸水,吸水后体系 B 酸位与 L 酸位共存。该催化剂对马来酸酐和正丁醇的酯化反应有优良的催化性能,其催化活性和酸强度变化与 XRD、SEM 等的分析结果有良好的一致性。

参 考 文 献

- 1 李德庆, 米镇涛. 固体超强酸催化剂的发展与应用. 化工进展, 1996, (4): 5~9
- 2 Jin T, Yamaguchi T, Tanabe K. Mechanism of Acidity Generation on Sulfur-promoted Metal Oxides. J Phys Chem, 1986, (90): 4794~4796
- 3 曾健青, 钟炳. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化剂的结构表征. 石油化工, 1994, (11): 720~726
- 4 王素琴. 红外差示光谱法在复合材料界面反应研究中的应用. 复合材料学报, 1990, (2): 7~14
- 5 L J 贝拉米. 复杂分子的红外光谱. 北京: 科学出版社, 1975, 428
- 6 陈里, 丁米欣. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-La-O}$ 制备及催化酯化活性的研究. 化学物理学报, 1997, (1): 84~87

Studies on the Formation Mechanism of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Solid Superacid

Zhang Yunhuai · Xu Yi · Chen Changgou · Ou Zhongwen
(College of , Chongqing University)

ABSTRACT The formation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid is studied with FT-IR, XRD and SEM techniques. Subtractive FT-IR measurement indicates the existence of chemical bonds between ZrO_2 and H_2SO_4 , XRD determination reveals that the strength of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid strongly depends on temperature of calcination and reaches a maximum as the ZrO_2 transforms into tetragonal crystal phase. SEM analysis shows that the morphology of ZrO_2 surface is changed due to treatment of H_2SO_4 . This catalyst shows higher esterification activity for synthesis of dibutyl moleate which is excellently related with the results of surface analysis.

KEYWORDS $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; solid superacid; structure; formation mechanism

(责任编辑 刘尚坤)