

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<sup>1</sup> 徐溢<sup>1</sup> 陈昌国<sup>1</sup> 欧忠文<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044; <sup>2</sup> 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  $\text{ZrO}_2$  呈四方晶型时超强酸强度最高, SEM 分析表明经  $\text{SO}_4^{2-}$  处理后,  $\text{ZrO}_2$  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<sup>[1]</sup> 反应中得以应用。Tanabe 等<sup>[2]</sup> 曾用红外光谱研究了该超强酸的形成。曾健青等<sup>[3]</sup> 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、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  $\text{Cl}^-$ , 过滤后沉淀并在  $110^\circ\text{C}$  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  $200^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  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  $1 \text{ kmol/m}^3$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸泡,过滤后干燥,再分成5小份,分别在  $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  温度下焙烧3h。

### 1.3 催化活性和酸强度测定

将  $0.3 \text{ mol}$  马来酸酐,  $0.84 \text{ mol}$  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  $\text{NaOH}$  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  $\text{NaOH}$  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  $50\text{X FT-IR}$  测定样品红外光谱图,将未经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理的  $\text{ZrO}_2$  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  $35 \text{ kV}$ ,管电流  $30 \text{ mA}$ 。用  $\text{KYKY-1000B}$  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  $700^\circ\text{C}$  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<sup>[3]</sup>。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  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  样品的 XRD 结果见图 1。未经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理的  $\text{ZrO}_2$  样品在焙烧温度低于  $400^\circ\text{C}$  时为非晶态,当焙烧温度达到  $400^\circ\text{C}$  时开始转变为四方晶型(T),焙烧温度升到  $600^\circ\text{C}$  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  $800^\circ\text{C}$  时,主要是单斜晶型了。

经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理后所得的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  衍射图与  $\text{ZrO}_2$  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  $500^\circ\text{C}$  时,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  呈非晶态,温度高于  $500^\circ\text{C}$  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  $800^\circ\text{C}$  时出现弱的单斜晶型衍射峰。可见经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理后,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可抑制焙烧过程中  $\text{ZrO}_2$  的烧结,延迟  $\text{ZrO}_2$  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

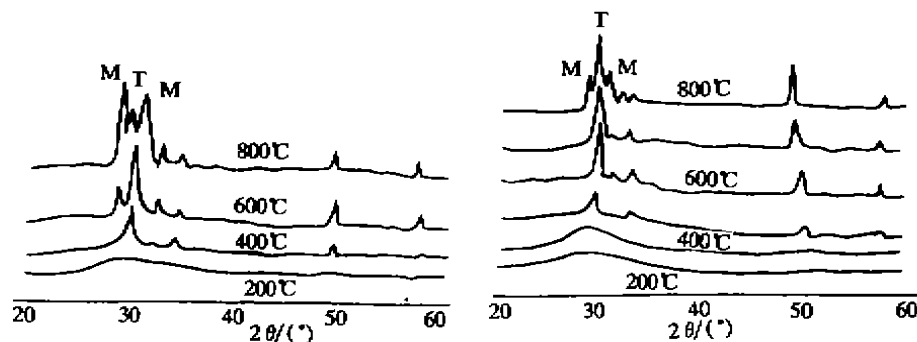


图 1 样品的 XRD 谱图

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 600~700℃.

### 2.3 催化剂 SEM 分析

从样品的 SEM 照片看出(图 2),未经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理的  $\text{ZrO}_2$  表面呈边缘光滑的多层结构,

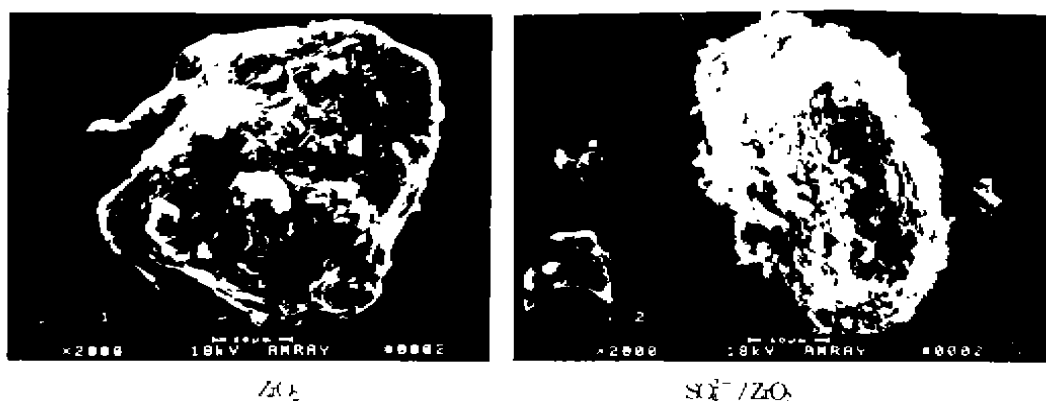
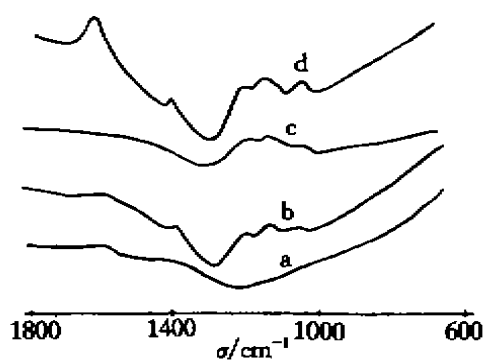


图 2 样品的 SEM 照片(2000 倍)

几乎无孔隙,有明显的机械粉碎创面;经  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  样品其比表面积高于纯  $\text{ZrO}_2$ ,其颗粒比纯  $\text{ZrO}_2$  细, $\text{H}_2\text{SO}_4$  的处理可抑制  $\text{ZrO}_2$  的烧结,利于  $\text{ZrO}_2$  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  $\sigma$  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

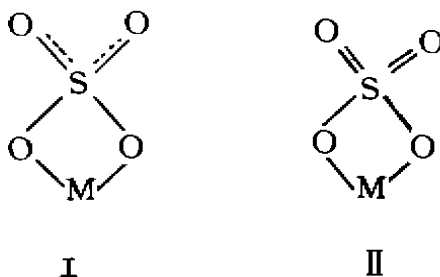


(a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,

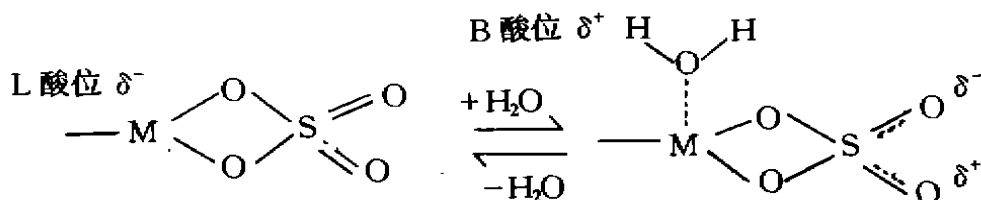
(c) a, b 差示 IR, (d)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (已吸水)

图 3 样品 IR 光谱

10天后测得样品 IR 光谱(图3中d),波数在  $1636\text{ cm}^{-1}$  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  $1180\text{ cm}^{-1}$ 、 $1056\text{ cm}^{-1}$ 、 $995\text{ cm}^{-1}$  处的吸收可归属于 M-O-S 键的吸收(M为金属)<sup>[4]</sup>,它说明了  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{ZnO}_2$  表面化学键的生成,证明了  $\text{SO}_4^{2-}$  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<sup>[5]</sup>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  $1400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1220\text{ cm}^{-1}$  |  $1182\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  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<sup>[6]</sup>。



### 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,  $\text{ZnO}_2$  从非晶态转变为晶态可能是形成固体超强酸的必要条件,  $\text{ZnO}_2$  经  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{ZnO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{ZrO}_2$  transforms into tetragonal crystal phase. SEM analysis shows that the morphology of  $\text{ZrO}_2$  surface is changed due to treatment of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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)