

SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃固体酸的制备及其催化活性

廖洋^{1,2}, 李洋¹, 马骏¹, 毛卉¹, 杜强¹, 赵仕林^{1,2}

(1. 四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066; 2. 四川省高等学校农田生态服务能力建设工程中心 成都 610066)

【摘要】以胶原蛋白纤维为模板剂,硫酸锆为锆源,掺杂稀土Nd元素制备SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃固体酸。通过TG、XRD、FT-IR、SEM以及N₂吸附脱附分析等表征了制备条件对SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃固体酸结构的影响。结果表明,SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃固体酸较好地保持了模板的纤维结构,添加稀土Nd元素能有效抑制晶粒增长,ZrO₂-Nd₂O₃晶粒尺寸为5.1~11.6 nm,比表面积为63.96 m²/g;以乙酸和正丁醇的酯化反应为模型反应考察SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃固体酸的催化活性,催化剂活性较高,重复使用5次,乙酸的转化率仍可达到85%,表现出较好的重复使用性,具有一定的工业应用前景。

关键词 失活; 制备; 再生; SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃固体酸

中图分类号 TS59; O643

文献标志码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2015.01.024

Preparation of SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ Solid Acid Catalyst and Its Catalytic Activities

LIAO Yang^{1,2}, LI Yang¹, MA Jun¹, MAO Hui¹, DU Qiang¹, and ZHAO Shi-lin^{1,2}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University Chengdu 610066; 2. The Engineering Center for the Development of Farmland Ecosystem Service Functions, Sichuan Province Institutions of Higher Education Chengdu 610066)

Abstract SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ solid acid was prepared by using collagen fibers as template, zirconium sulfate as zirconium source and doping with rare earth element Nd. The as-prepared SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ were characterized by TG, XRD, FT-IR, SEM and N₂ adsorption-desorption analysis so as to investigate the influence of preparation conditions on the catalyst structure. The results reveal that the fibrous structures of collagen fibers are preserved in the SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ solid acid. The growth of the ZrO₂-Nd₂O₃ particles can be efficiently suppressed by Nd doping. The diameters of ZrO₂-Nd₂O₃ particles are distributed in the range of 5.1~11.6 nm. The BET surface area of SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ solid acid is 63.96 m²/g. The esterification of acetic acid with n-butanol was carried out as a model reaction to calculate the catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ solid acid. The SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ solid acid exhibits high catalytic activity. Furthermore, the conversion rate of acetic acid can reach 85% in the fifth cycle, which shows the satisfied reusability, thus showing a potential industrial application.

Key words deactivation; preparation; regeneration; SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃ solid acid

自20世纪30年代文献[1]首次研制与开发出第一个固体酸催化剂——硅酸铝以来,固体酸催化剂所表现出的优异反应特性及对环境的友好性引起了人们的极大兴趣,使其成为化学工业一个重要的热点研究领域,SO₄²⁻/M_xO_y型固体酸就是其中经典的一种^[2-4]。由于硫酸根在金属氧化物载体的表面配位吸附,促使相应的金属离子增加得到电子能力,SO₄²⁻/M_xO_y型固体酸呈现超强酸性。但其配位吸附的SO₄²⁻易与催化剂表面的水或水蒸气结合,使其流失,导致催化剂表面的酸中心数减少、酸强度减弱、催化活性下降,不能重复使用。同时,尽管固体超强酸的酸强度很大,但由于固体酸比表面积较小,

SO₄²⁻与M_xO_y结合的量较小,相比于工业上常用的液体酸催化剂,现有的固体超强酸总酸量少一个数量级以上,导致其活性中心的数量太低,催化活性不高。因此,改善SO₄²⁻/M_xO_y型固体酸催化剂的催化活性和重复使用性成为研究者关注的焦点^[5-7]。

为了得到性能优越的固体酸催化剂,人们对SO₄²⁻/M_xO_y型固体酸催化剂进行改性,以提高其催化活性和重复使用性。1) 加入稀土离子或过渡金属离子、贵金属离子,增加固体酸的结构热稳定性和比表面积^[8-10]。文献[11]在650℃焙烧Ce-SO₄²⁻/ZrO₂催化剂,测得其表面积高达121.2 m²/g,同时表现出较好的催化活性。文献[12]在SO₄²⁻/ZrO₂中加入Al、Ga,

收稿日期: 2014-01-16; 修回日期: 2014-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(51173122, 31100374, 21406147); 四川省教育厅资助项目(12ZB117)

作者简介: 廖洋(1979-), 女, 博士, 副教授, 主要从事环境材料方面的研究。

提高了催化剂表面上 SO_4^{2-} 分解温度,酯化反应过程中硫组分在催化剂表面流失不严重,重复使用4次,乙酸转化率仍在90%以上。2) 引入分子筛作载体,提高比表面积^[13-14]。文献[15]制得具有分子筛结构特征的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ 超强酸催化剂,比表面积高达 $211\text{ m}^2/\text{g}$,且具有强酸性($\text{H}_0 < -12.70$),其乙酸转化率可达98%以上。

近年来,以天然高分子为模板合成具有一定结构催化剂引起了人们的广泛关注^[16]。由于天然高分子特殊的化学结构和空间结构,可以获得排列规则、大小可调的孔道结构。本文以天然高分子材料胶原纤维为模板,掺杂稀土离子Nd合成具有一定孔结构的纤维状 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸,通过 N_2 吸附-脱附、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外IR、扫描电镜SEM等对制备的固体酸进行了表征和分析。以乙酸和正丁醇的酯化反应为模型反应,考察了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的催化活性,分析催化剂失活原因,并采用浸酸活化的方法恢复其催化剂的催化活性。

1 实验材料与方法

1.1 实验主要试剂和原料

氯化钠、硫酸锆、碳酸氢钠、甲酸、硫酸、无水乙醇、正丁醇、乙酸、乙酸正丁酯、硝酸钕、硫酸高铈及其他试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

皮胶原纤维来至四川大学制革清洁技术国家工程实验室,其制备方法按已建立的方法进行^[17]。

1.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的制备

1.2.1 皮胶原纤维负载金属材料的制备

取15 g的皮胶原纤维置于3颈烧瓶中搅拌均匀,用甲酸和硫酸混合液(1:10)调pH至1.8~2.0,将其置于恒温水浴中搅拌2 h(室温),搅拌速度为180 r/min,加入30.0 g的 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 和一定量的 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,在室温下搅拌反应4 h,转速350 r/min,用饱和 NaHCO_3 溶液缓慢调节pH至4.0~4.1(反应在4 h左右完成),升温至45℃恒温搅拌反应8 h。反应结束后过滤,用水多次洗涤,常温通风干燥,得到负载金属的皮胶原纤维。

1.2.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的制备

将前面制备的产物放入马弗炉中进行程序升温热处理,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度分别升至400,500,600,700,800℃,处理4 h后冷却得到纤维状氧化物 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$;再将产物浸渍2 mol/L的硫酸溶液,浸渍时间为8 h,抽滤后放入105℃烘箱中烘干,

再转入马弗炉中,分别在温度为200,300,400,500,600,700℃下恒温热处理4 h,制备出纤维状的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 型固体酸。

1.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的表征

1) 采用美国Micromeritics公司Tristar 3 000型比表面仪测定 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的比表面积和孔结构。

2) 采用日本JEOLLTD公司的JSM-5900LV型扫描电子显微镜观察固体酸催化剂的微观形貌,将制备的 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 进行喷金冷却,并置于扫描电子显微镜下观察形貌。

3) 采用TGAQ500型热重分析仪对皮胶原纤维、负载金属离子的皮胶原纤维的失重情况进行分析。

4) 使用X-射线衍射仪(philips X'pert proMPD)分析 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 型固体酸的晶体结构,晶粒大小采用谢乐公式(Scherrer) $D=K\lambda/B\cos\theta$ 计算。

1.4 催化剂活性评价

1.4.1 乙酸的转化率

将正丁醇、乙酸和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂按照一定比例放入3颈瓶中,用磁力搅拌水浴加热回流,当温度升至反应温度时开始计时,并保持温度恒定反应一段时间后,停止加热,冷却后过滤分离出催化剂。反应后的产物用天美GC-7900型气相色谱分析仪进行分析。测定时以二氯甲烷为内标物,先分别检测出反应前后正丁醇、乙酸、乙酸正丁酯的含量;然后采用面积归一化法计算乙酸的转化率:

$$\text{乙酸的转化率} = (1 - \frac{\text{反应后体系酸值}}{\text{反应前体系酸值}}) \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 催化剂的重复使用和再生

将反应结束的催化剂分离,105℃条件下烘干,投入下次反应体系中,考察其重复使用性。重复使用后的催化剂用硫酸浸渍,在300℃下活化后再生。

2 结果与讨论

2.1 Nd加入量对 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 比表面积和孔结构影响

2.1.1 比表面积和孔结构分析

比表面积对固体酸催化剂催化活性有着重要的影响。一般认为比表面积越大,吸附活性组分 SO_4^{2-} 的量就越大,形成活性酸中心数量越多,催化性能越强^[18-19]。表1为不同硝酸钕加入量制备出 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的比表面积。从表中结果可以看出,随着 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 加入量的增加,其比表面积呈现先增大后减小的规律。当 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 的加入量为0.1 g和0.5 g时,比表面积较大,分别为 $63.96\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $60.72\text{ m}^2/\text{g}$,

均比未添加稀土Nd元素的ZrO₂比表面积大,说明适量稀土Nd元素的加入能使ZrO₂-Nd₂O₃晶粒更分散,增大了其比表面积。根据IUPAC对孔结构的分类,当2.0 nm < d_p < 50 nm时,则认为该物质具有介孔结构,掺杂硝酸钕制备的ZrO₂-Nd₂O₃的孔径均在此范围内,说明其为一种介孔材料。此外,添加氧化钕后ZrO₂-Nd₂O₃的平均孔径均比未加入氧化钕的ZrO₂小,说明添加稀土Nd元素有利于抑制晶粒聚集,改善ZrO₂-Nd₂O₃介孔结构。

表1 硝酸钕加入量对ZrO₂的比表面积和平均孔径的影响

Nd(NO ₃) ₃ 加入量/g	实际Zr/Nd	BET比表面积/m ² ·g ⁻¹	平均孔径/nm
0	—	37.4	16.20
0.05	—	40.2	12.20
0.1	1/0.006 5	63.96	9.94
0.5	1/0.008 2	60.72	9.48
1.0	1/0.018 8	50.48	10.14
2.0	1/0.040 6	43.72	10.38
4.0	1/0.052 6	31.36	14.21

注:—表示未检出稀土

2.1.2 Nd的加入量对SO₄²⁻/ZrO₂-Nd₂O₃催化效果影响

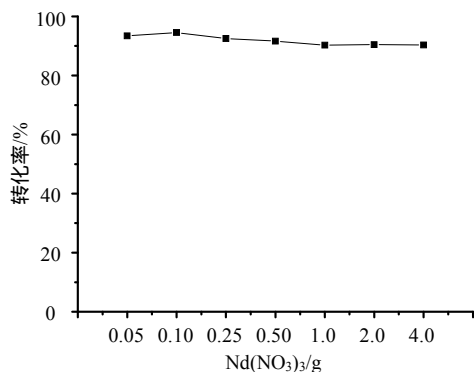


图1 Nd(NO₃)₃的加入量对其催化性能影响

制备出添加不同质量Nd(NO₃)₃(0.05,0.1,0.25,0.5,1.0,2.0,4.0 g)的固体酸催化剂,图1为Nd(NO₃)₃加入量对催化性能影响。随着Nd(NO₃)₃加入量的增加,其催化性能呈先升高后下降趋势,但均大于未添加Nd(NO₃)₃的SO₄²⁻/ZrO₂催化剂乙酸的转化率(87.5%),说明掺杂Nd₂O₃提高了固体酸的催化活性。并当Nd(NO₃)₃加入量为0.1 g时,催化活性最大,乙酸的转化率接近95%,随着Nd(NO₃)₃加入量的进一步增加,乙酸的转化率呈下降的趋势,可能由于表面Nd₂O₃的增加,阻碍了ZrO₂与SO₄²⁻的结合,导致其催化性能下降。这表明适量Nd₂O₃的添加可以改善催化剂的介孔结构,使其具有较大的比表面积,这与相关文献的结果一致^[11],较大的比表面积利于ZrO₂与SO₄²⁻的结合,增加催化剂表面的活性位点,

增强催化剂的反应性,催化性能得到了改善。

2.2 热处理温度对ZrO₂-Nd₂O₃的晶型及催化活性影响

2.2.1 热分析

去除模板的热处理温度影响着ZrO₂-Nd₂O₃的结构,需要选择一个合适的热处理温度来既保证模板的移除,又保持其所需要的ZrO₂晶相结构和避免模板结构的塌陷。本文运用热重曲线来分析负载金属的胶原纤维模板脱除温度。从图2可以得出,皮胶原纤维热重曲线中,温度在20~120 范围内有一个明显的失重,失重率约为14%,此处可认为是胶原纤维表面的物理吸附水的失重;温度在200~250 范围有较少的失重,失重率约为3%,此处可认为是皮胶原纤维的化学结合水的失重;温度在300~620 内,失重率约为80%,此处可认为是皮胶原分解产生的失重。高温热处理后皮胶原纤维剩余物几乎为零,这也为模板的干净去除提供了条件。从负载钕和钕的皮胶原纤维的热重曲线可知,在40~300 间,失重率为15%,此处可认为是皮胶原表面物理吸附水和化学结合水的失重;在300~500 间,失重率约为55%,此处可认为是皮胶原纤维模板分解时的失重,此后分解曲线趋于平衡,剩余物为高温焙烧后形成的金属氧化物。从T-G图中分析,负载金属离子的胶原纤维完全分解的温度在500 以上,因此模板去除的热处理温度应不低于500 。

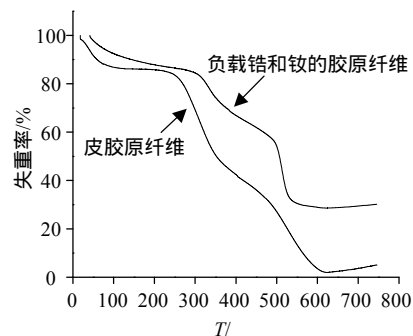


图2 胶原纤维和负载金属胶原纤维的热重分析

2.2.2 XRD分析

模板去除时的热处理温度还会影响到材料的晶相结构和晶粒尺寸,在不同焙烧温度下的ZrO₂-Nd₂O₃的XRD图谱如图3所示。随着焙烧温度的升高ZrO₂衍射峰的强度越强,逐渐由无定形态转化为稳定的四方晶相,温度小于700 时没有ZrO₂单斜晶相,800 时出现了较少的单斜晶相,说明ZrO₂-Nd₂O₃晶体的稳定性较好。在未添加Nd的ZrO₂

中,温度升高到600 以后,其四方晶相逐渐减少,单斜晶相增多^[18]。而加入一定量 Nd_2O_3 改性的 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 在700 仍然保持了稳定的四方晶相,说明 Nd_2O_3 的加入可以增强 ZrO_2 的热稳定性,阻止 ZrO_2 单斜晶相的生成,而 ZrO_2 的单斜晶相不能够与 SO_4^{2-} 形成稳定的配合物,无法实现酸催化作用^[10-20]。

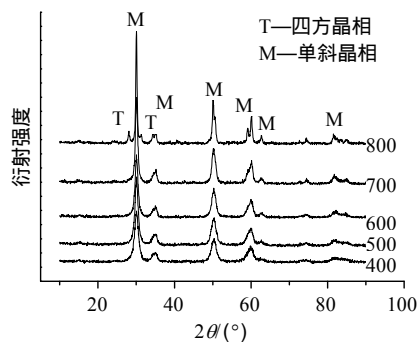


图3 不同热处理温度下 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的XRD图谱

随着热处理温度的不断升高, $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的晶粒尺寸也在发生变化,结果如表2所示。晶粒尺寸根据谢乐(Scherrer)公式进行计算 $D_c = k\lambda / (B \cos\theta)$ (D_c 为垂直于晶面方向的平均厚度; k 为Scherrer常数,一般为0.89; λ 为X射线波长; B 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角)。从表2中数据可知,焙烧温度为400 时, $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的晶粒尺寸最小,为5.1 nm;800 时的尺寸最大,为11.6 nm。说明随着焙烧温度的增加,晶粒尺寸呈增大趋势。对比 ZrO_2 的晶粒尺寸可知^[18],在相同的焙烧温度下, $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的晶粒尺寸比纯的 ZrO_2 小,由于稀土氧化物具有较高的熔点,一般认为经掺杂后稀土金属氧化物颗粒将主要分布在 ZrO_2 表面或界面上,而不是以离子形态进入了 ZrO_2 的晶格中,这些分布在表面或界面上的稀土氧化物杂质颗粒对晶界移动起到强烈的“钉扎”作用,从而降低 ZrO_2 晶粒的增长速率,因此适当的稀土离子加入可以保持 ZrO_2 较小的晶粒尺寸。晶粒尺寸越小,催化剂就越分散,其比表面积就越大,增加 SO_4^{2-} 与 ZrO_2 结合的可能性,有利于提升其催化活性^[11,14,20]。因此,较低的焙烧温度可以使催化剂有较强的催化活性。

表2 不同焙烧温度下 ZrO_2 和 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的晶粒尺寸

热处理温度/ °C	nm	
	$\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$	ZrO_2
400	5.1	7.2
500	5.8	7.9
600	6.2	8.4
700	7.3	10.1
800	11.6	17.9

2.2.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的形貌

胶原纤维扫描电镜图如图4a所示。该图显示了胶原纤维束为排列整齐、有序的纤维结构。纤维束的直径约为1~4 μm ,长度约为0.5~1 mm。利用胶原纤维能与金属离子反应的特性,在以胶原为模板制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的基础上,添加稀土 Nd^{3+} ;然后通过高温焙烧除去胶原模板,制备出 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 。胶原质量与硫酸锆质量比为1:2,加入稀土 Nd^{3+} 制备的 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 扫描电镜图如图4b所示。从图中可以看出,高温焙烧制备的 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 仍然较好地保持了胶原有序、整齐排列的纤维束结构。说明加入 Nd^{3+} 对 ZrO_2 外观形貌影响不大,仍然能促进其形成较好的纤维结构。

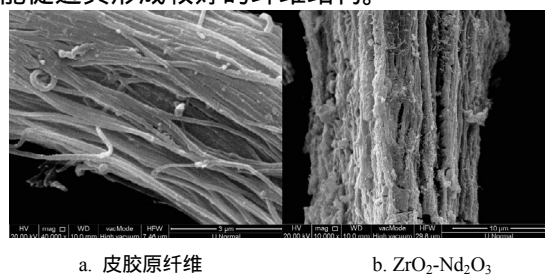


图4 扫描电镜图

2.2.4 热处理温度对其催化活性影响

将不同焙烧温度下制备出的催化剂用于催化乙酸与正丁醇反应,考察其催化活性,实验结果如图5所示。随着焙烧温度的升高,乙酸的转化率呈先增加后减小的趋势。从500 开始,随着焙烧温度的升高,乙酸转化率呈下降的趋势,这是由于催化剂的晶粒尺寸增加,比表面积减小, SO_4^{2-} 与固体物接触面积减小,形成的酸中心较少,导致催化活性降低,这与前面的分析结果一致。当焙烧温度为400 时,其晶粒尺寸最小为5.1 nm,但催化剂的催化活性最低,只有76.13%,并没有遵循上述规律,这是因为在400 温度下,模板胶原纤维并没有完全脱去,含有许多杂质阻碍形成有序、规则的固体酸,使其催化活性降低。综上所述,500 为最佳的热处理温度。

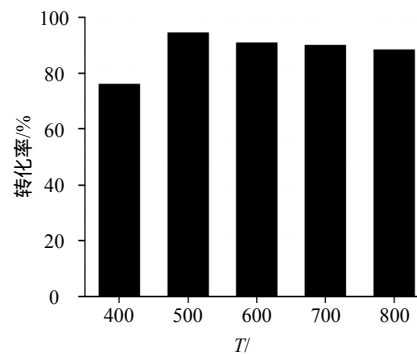


图5 不同热处理温度对乙酸转化率的影响

2.3 活化温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的影响

将浸渍2 mol/L H_2SO_4 溶液后的固体进行第二次焙烧活化,图6为经过不同二次焙烧温度后制备出固体酸的红外光谱图。通常认为,吸收峰范围在 $900 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 之间的可视为 SO_4^{2-} 与金属氧化物发生螯合双配位和桥式双配位的特征峰,在此范围内出峰的数量和面积与催化剂表面超强酸活性位的数量有关(即与 SO_4^{2-} 含量有关)。当二次焙烧温度在 $200 \sim 400$ 时,在 $1\ 239, 1\ 175, 1\ 086, 1\ 025, 1\ 008, 973 \text{ cm}^{-1}$ 等处出现了较强的吸收峰且峰面积较大,说明此时 SO_4^{2-} 与金属氧化物发生了配位,产生活性酸中心量也较多。当焙烧温度继续升高到 500 时,特征峰的数量和面积较 400 时有所减小,此时 SO_4^{2-} 由于高温分解,含量减少,形成超强酸中心数目少;随着焙烧温度继续升高,特征峰面积和数量进一步减小,当焙烧温度为 700 时,在 $900 \sim 1\ 400 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰范围内几乎没有观察到特征峰,说明此时 SO_4^{2-} 已经完全分解,不具有超强酸性,活性最低。

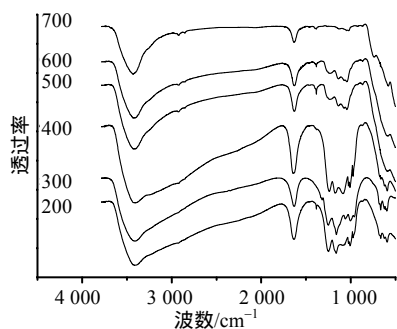


图6 不同活化温度下的红外光谱图

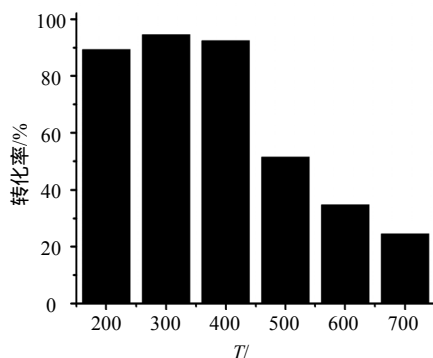


图7 不同活化温度对其乙酸转化率影响

不同活化温度对其催化活性的影响结果如图7所示。焙烧温度在 $200 \sim 400$, 催化剂的催化活性较高,分别为89.3%、94.6%、92.4%;随着温度从 500 升高到 700 时,乙酸转化率分别降为41.5%、34.8%、27.5%。结果与红外谱图的一致,随着活化温度的升高, SO_4^{2-} 逐渐减少,其酸中心数量与强度也逐渐减少,催化活性降低。 SO_4^{2-} 在金属氧化物表

面的配位是形成强酸的关键,在一定范围内 SO_4^{2-} 含量越多,酸中心数量越多,反之越小。因此, SO_4^{2-} 的含量对催化剂的催化活性有着决定性的作用,最佳的二次活化温度为 300 。

2.4 催化性能评价

2.4.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的催化活性

酯化反应是一种吸热反应,其酯化程度与反应温度关系密切,因此本文考察了不同反应温度对其转化率的影响。反应条件为:催化剂用量 0.1 g , $n(\text{乙酸}):m(\text{正丁醇})=1:2$ 。在反应过程中测定其乙酸转化率时间,结果如图8所示。从图中可以看出,在一定范围内,随着反应时间和时间的增加,催化剂的催化活性增强,乙酸转化率增大。还可以分析出,催化剂的催化性能较好,在温度 50 下,乙酸转化率为64.5%,随着反应温度的升高,乙酸转化率不断升高,酯化程度越大,乙酸正丁酯的产率越大,这是由于该酯化反应为吸热反应,反应温度升高有利于提高反应速率,反应向生成酯的方向进行。当反应温度为 90 时,转化率达到最大,此时为94.6%。

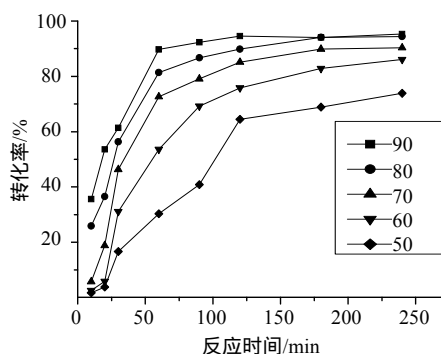


图8 反应温度和时间变化对乙酸转化率影响

2.4.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸催化的重复使用性

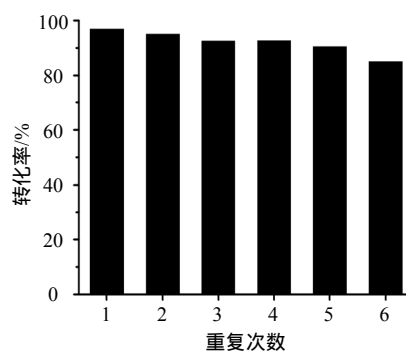


图9 催化剂重复使用性

从绿色环保的角度,催化剂除了催化活性高的特点外还应具有重复利用的优点,从而达到节约材料、保护环境的目的。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂重复使用次数对其乙酸转化率的影响如图9所示。从图中

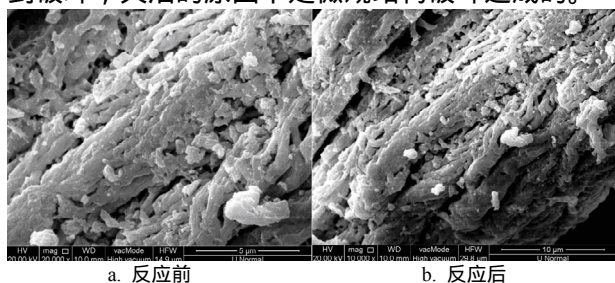
可知, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸使用5次后乙酸转化率变化不大,都在90%以上;当反应进行到第6次时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸催化的乙酸转化率为85%,掺杂稀土Nd元素改性制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸能增强催化剂的活性和稳定性,制备出的催化剂具有较好的重复使用性。

2.5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的失活及再生

2.5.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的失活原因

1) 扫描电镜分析

催化剂反应前后的扫描电镜结果如图10所示。图10a为使用前的扫描电镜图,图10b为催化剂使用6次后的扫描电镜图。对比图10a和图10b可知,使用前后该催化剂的微观形貌变化不大,均呈现模板的纤维结构,该催化剂的微观纤维结构较稳定,未遭到破坏,失活的原因不是微观结构破坏造成的。



a. 反应前 b. 反应后

图10 反应前后扫描电镜图

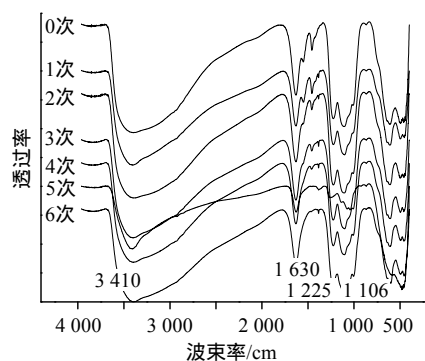


图11 催化剂重复使用前后的红外谱图

2) 红外分析

分别考察了使用前至使用六次后的红外谱图。

从图11中分析可知,样品900~1400/cm的吸收峰范围内均出现了特征吸收峰,属于 SO_4^{2-} 与金属发生配位结构的特征峰。说明催化剂反应前后均有 SO_4^{2-} 存在。使用前5次样品的特征吸收峰面积和数量与反应前大致相同,说明 SO_4^{2-} 含量变化不大;当反应到第6次之后,发现特征峰的面积有所减小,即活性酸中心量减少,这可能是由于 SO_4^{2-} 流失造成的,同时催化性能也下降到了85%,这也验证了 SO_4^{2-} 含量对催化剂活性起决定性的作用。此外,反应前后并没

有产生新的特征吸收峰,这也表明没有其他物质或者非常少附着在催化剂表面,并不是碳的堆积造成催化剂活性下降。综合以上分析, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸催化稳定性下降的主要原因是 SO_4^{2-} 的流失。

2.5.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体酸的再生

分离出反应6次后的催化剂,用一定浓度的硫酸溶液浸渍该催化剂,并在300℃温度下活化4 h。将处理好的催化剂再次用于催化乙酸和正丁醇反应,其乙酸的转化率达到95.5%,催化剂的催化活性得到了恢复,与新制催化剂的效果相差不大,这是由于补充 SO_4^{2-} 后增加了活性酸中心,从而使催化剂活性得到恢复,该结果也验证了催化剂活性下降的主要原因是 SO_4^{2-} 的流失。因此,可以通过补充 SO_4^{2-} 方法恢复固体酸的催化活性。

3 结论

1) 以胶原蛋白纤维为模板,掺杂稀土Nd元素制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体超强酸,从XRD、FT-IR、SEM等分析中发现, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体超强酸较好地保持了模板的纤维结构,添加稀土Nd元素能有效阻碍晶粒增长, $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 晶粒尺寸为5.1~11.6 nm,添加0.1 g Nd_2O_3 制备的 $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 比表面积较大,为63.96 m^2/g ,该材料是一种介孔材料。

2) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体超强酸具有较好的重复使用效果,反应5次,乙酸转化率都能达到90%以上,说明稀土Nd元素的加入增强了催化剂的稳定性。重复使用到第6次时,乙酸转化率下降到85%,其失活主要原因是 SO_4^{2-} 流失。通过浸酸再活化,催化剂催化性能得到恢复,与新制催化剂相差不大,该催化剂有望得到工业应用。

参考文献

- [1] 王尚弟,孙俊全. 催化剂工程导论[M]. 2版,北京:化学工业出版社,2007.
WANG Shang-di, SUN Jun-quan. Introduction of catalyst engineering [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] GUIDO B. Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry[J]. Chem Rev, 2007(107): 5366-5410.
- [3] SEJIDOV F T, MANSOORI Y, GOODARZI N, et al. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 240(1/2): 186-190.
- [4] UDAYAKUMAR S, AJAIKUMAR S, PANDURANGAN A. Electrophilic substitution reaction of phenols with aldehydes: enhance the yield of bisphenols by HPA and supported HPA catalysis communications[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(3): 366-374.

- [5] CUTRUFELLO M G, DIEBOLD U, GONZALEZ R D, et al. Optimization of synthesis variables in the preparation of active sulfated zirconia catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 101(1/2): 5-13.
- [6] 毛东森, 卢冠忠, 陈庆龄, 等. 负载型氧化物固体超强酸催化剂的制备及应用[J]. *化学通报*, 2001(5): 278-284.
MAO Dong-sheng, LU Guan-zhong, CHEN Qing-ling, et al. Preparation and applications of supported oxides solid superacid catalyst[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2001(5): 278-284.
- [7] FELORA H, REZA B A. Synthesis and characterization of superfine pure tetragonal nanocrystalline sulfated zirconia powder by a non-alkoxide sol-gel route[J]. *Advanced Powder Technology*, 2012(23): 80-87.
- [8] 谭志伟, 余林, 沈明才, 等. 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Ce}^{4+}$ 催化剂的制备及性能研究[J]. *工业催化*, 2006, 14(1): 35-39.
TAN Zhi-wei, YU-lin, SHEN Ming-cai, et al. Preparation and properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Ce}^{4+}$ rare earth solid superacid catalyst[J]. *Industrial Catalysis*, 2006, 14(1): 35-39.
- [9] 翟德伟, 乐英红, 华伟明, 等. Al_2O_3 掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 固体酸催化剂上的酯化和酯交换反应[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(7): 1867-1872.
ZHAI De-wei, YUE Ying-hong, HUA Wei-ming, et al. Esterification and transesterification on Al_2O_3 -doped sulfated Tin oxide solid acid catalysts[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2010, 26(7): 1867-1872.
- [10] BENJARAM M R, PAVANI M S, PANDIAN L, et al. Synthesis characterization and activity study of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ce}^x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid superacid catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 244(1/2): 1-7.
- [11] SOHN J R, LIM J S, LEE S H, et al. A new solid superacid catalyst prepared by doping ZrO_2 with Ce and modifying with sulfate simultaneously[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(11): 1490-1491.
- [12] 曹崇江, 刘晓庚, 刘琴. Al、Ga促进 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的合成及其对酯化反应的催化作用[J]. *应用化工*, 2007, 36(1): 11-14.
CAO Chong-jiang, LIU Xiao-geng, LIU qin. Preparation of aluminum and gallium-promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and its catalytic activity for esterification[J]. *Applied Chemical Industry*, 2007, 36(1): 11-14.
- [13] 张琦, 常杰, 王铁军, 等. 固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 的制备及其催化酯化性能[J]. *催化学报*, 2006, 27(11): 1033-1038.
ZHANG Qi, CHANG Jie, WANG Tie-jun, et al. Preparation of solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ and its catalytic activity for esterification[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(11): 1033-1038.
- [14] HE C X, YUE B, CHENG J F, et al. Preparation and characterization of mesoporous tetragonal sulfated zirconia [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 21(20): 869-872.
- [15] 陈静, 孙蕊, 韩梅, 等. MCM-41 负载 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸的制备和酯化性能研究[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(3): 421-425.
CHEN Jing, SUN Rui, HAN Mei, et al. Solid superacid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ supported on MCM-41: Preparation and catalytic performance for esterification[J]. *Chinese Journal Inorganic Chemistry*, 2006, 22(3): 421-425.
- [16] OGASAWARA W, SHENTON W, DAVIS S A, et al. Template mineralization of ordered macroporous chitin-silica composites using a cuttlebone-derived organic matrix[J]. *Chemistry of Materials*. 2000, 12(10): 2835-2837.
- [17] DENG D H, TANG R, LIAO X P, et al. Using collagen fiber as a template to synthesize hierarchical mesoporous alumina fiber[J]. *Langmuir*, 2008, 24(2): 368-370.
- [18] LIAO Y, HUANG X, LIAO X P, et al. Preparation of fibrous sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) solid acid catalyst using collagen fiber as the template and its application in esterification[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011(347): 46-51.
- [19] DU Q, LI Y, LIAO Y, et al. Preparation of fibrous $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-NiO}$ solid acid catalyst characterization and its catalytic properties[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, (518-523): 873-877.
- [20] 廖洋, 黄鑫, 廖学品, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸的制备及其对柠檬酸酯化反应的催化性能[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2012, 35(4): 572-577.
LIAO Yang, HUANG Xiu, LIAO Xue-pin, et al. Preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalyst and catalytic activities to the esterification of citric acid[J]. *Journal of Sichuan Normal University(Natural Science)*, 2012, 35(4): 572-577.

编辑 张俊