

文章编号: 0253-9837(2002)02-0168-05

SO₄²⁻ / ZrO₂ 的相结构和超强酸性及其对丁烷异构化反应的催化活性

赵玉宝^{1,2}, 曾燕伟¹, 陶克毅²

(1 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009; 2 南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 通过沉淀、回流和掺杂等方法制备了 ZrO₂ 呈四方相及单斜相的 SO₄²⁻ / ZrO₂ (SZ), 并用 XRD, TEM, 低温 N₂-BET 和吡啶吸附 IR 等技术定量地测定和探讨了 SZ 的结构特征和表面超强酸性及其对丁烷异构化反应的催化活性。结果表明, ZrO₂ 呈单斜相结构的 SZ 表面 Brønsted (B) 酸与 Lewis (L) 酸的浓度比 [B] / [L] 较 ZrO₂ 以四方相为主的 SZ 高约 40%, 但其对丁烷异构化反应的比催化活性则较后者低约 31%; 由掺 Mg²⁺ 所制备的 ZrO₂ 呈四方相的 SMZ 具有与 ZrO₂ 呈纯单斜相的 SZ 非常接近的 [B] / [L] 比, 且表现出比未掺 Mg²⁺ 的 ZrO₂ 以四方相为主的 SZ 更高的比催化活性。从催化剂晶相结构对表面 B 酸浓度及强度影响的角度进行了讨论。

关键词: 固体酸, 硫酸化氧化锆, 吡啶吸附, 红外光谱, 超强酸性, 丁烷, 异构化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Crystal Structure and Acidity of Solid Acid SO₄²⁻ / ZrO₂ and Its Catalytic Activity for Isomerization of Butane

ZHAO Yubao^{1,2*}, ZENG Yanwei¹, TAO Keyi²

(1 Institute of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu, China;

2 Institute of New Catalytic Materials Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Sulfated zirconia (SZ) samples with different crystal phases were prepared *via* precipitation, doping and refluxing in an open system. The structural, textural, and acidic features of the as-prepared solid acids have been quantitatively characterized by means of XRD, TEM, N₂-BET and IR after pyridine adsorption. The catalytic activity of the catalyst samples for butane isomerization was investigated in a static reactor. It was shown that the ratio of Brønsted acid concentration [B] to Lewis acid concentration [L] on the surface of monoclinic SZ is about 40% greater than that on the surface of tetragonal-dominated SZ, while the specific activity of the former for butane isomerization is 31% lower than that of the latter. Additionally, the Mg-doped and stabilized tetragonal SZ demonstrated a high [B] / [L] value close to that of monoclinic SZ and higher catalytic activity than any other aforesaid forms of SZ. The relatively lower catalytic activity of monoclinic SZ is likely derived from its weaker strength of Brønsted acid site. As to Mg-stabilized SZ (SMZ), the substituting Mg for Zr will generate negative charge defects, which inevitably absorb protons as the compensative species. Thus high concentration of Brønsted acid on the surface of SMZ is expected and this seems to account for its excellent performance in butane isomerization.

Key words: solid acid, sulfated zirconia, pyridine adsorption, infrared spectroscopy, superacidity, butane, isomerization

有关固体超强酸 SO₄²⁻ / ZrO₂ (SZ) 催化剂开发研究的文献报道已使人们定性地了解到, 通常方法制备的 SZ 中 SO₄²⁻ 与 ZrO₂ 有着多种不同的结合方式, 其中 ZrO₂ 的晶相结构多以四方相为主; SZ 颗粒表面上 B 酸及 L 酸的相对含量与其制备过程中的脱水程度密切相关, 并对其催化性能有着重要的影

响^[1,2]。然而, 迄今人们对 ZrO₂ 晶相结构在制备过程中的控制, 不同结构 SZ 表面 B 酸和 L 酸的相对浓度关系, 进而对其催化性能的影响等许多问题仍缺乏一致的认识。有文献报道, 具有四方相结构的 ZrO₂ 被认为是形成超强酸的必要条件^[3,4]; 但 Morterra 等^[4]所得 ZrO₂ 单斜相含量为 78% ~ 93%

收稿日期: 2001-09-26。第一作者: 赵玉宝, 男, 1973 年生, 博士研究生。

联系人: 赵玉宝。Tel: (022) 23503743; E-mail: yb-zhao@eyou.com。

基金项目: 教育部科学技术(重点)项目(99018); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(2000005520)。

的SZ对丁烷异构化反应也表现出一定的催化活性. Ward等^[5]认为, ZrO_2 晶相为单斜相的SZ(以下简称单斜相SZ)对丁烷异构化反应具有较高的催化活性, ZrO_2 晶相不是决定SZ催化性能的主要因素. Stichert等^[6]也制得对丁烷异构化反应具有较高催化活性的单斜相SZ.

揭示SZ催化活性与 ZrO_2 晶相结构间的关系, 不仅有利于正确理解SZ产生超强酸性的机理, 而且对工业上如何制备高活性的SZ具有指导意义. 本文通过选择适当的条件制备了纯单斜相和纯四方相结构的SZ, 并用XRD, TEM和低温 N_2 -BET等进行了表征; 借助于吡啶吸附的红外光谱(Py-IR)考察了不同晶相SZ表面B酸和L酸的相对含量, 就它们对丁烷异构化反应的催化活性的差异进行了深入的讨论和分析.

1 实验部分

1.1 催化剂样品的制备

将三次结晶的工业纯 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (河南焦作化工总厂; 其余试剂均为分析纯) 配制成 ZrOCl_2 溶液 (1.5 mol/L), 强烈搅拌下将一定量的 ZrOCl_2 溶液倒入含有沉淀剂 NH_4OH 的水溶液中, 使沉淀体系的pH为设定值 x (可先依反应式 $\text{ZrOCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ 及 NH_4OH 的解离平衡计算设定pH值下所需 ZrOCl_2 和 NH_4OH 的相对量, 后经实验调整). 然后, 将沉淀连同母液一起煮沸回流时间 t (h), 其间不断调整沉淀体系使 $\text{pH} = x$. 用去离子水洗涤回流产物 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 至检测不出 Cl^- 离子, 然后分离并在烘箱中于 80°C 干燥 10 h. 称取一定量的 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 干粉, 放入硫酸溶液 (0.50 mol/L) 中 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4)/m(\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ ml/g}$) 浸渍 1 h. 分离出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 于 100°C 干燥 10 h, 所得样品记为 $x\text{SZ}t$; 干燥后的样品于 650°C 焙烧 2 h. 为制备纯四方相SZ, 采用在 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中掺杂 Mg^{2+} 以稳定其结构. 先将 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按计量 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Zr}^{4+}) = 0.15$ 溶于 ZrOCl_2 溶液 (1.5 mol/L) 中, 其余步骤同上, 所得样品记为 $x\text{SMZ}t$.

1.2 样品的结构测定与表征

N_2 吸附测定在 Carlo Erba 1900 型自动吸附仪上进行. 待测样品预先在 110°C , 1.33 Pa 下处理 3 h, 然后在液氮温度下进行吸附测定. 样品的形貌观察在 Hitachi-800 型透射

电镜上进行. 样品的晶相结构鉴定分析在 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行, 辐射源为 Cu K , 40 kV, 40 mA, 石墨单色器, 步进扫描 $0.02^\circ \times 2 \text{ s}$, $2\theta = 25^\circ \sim 35^\circ$. 样品的 XRD 数据经 Pseud-Voigt 峰形函数定量拟合得衍射峰参数, 而后用 Gracie 公式和 Scherrer 公式分别计算晶相相对含量和平均晶粒尺寸. SZ 样品的含硫量由 $650 \sim 1000^\circ\text{C}$ 温区的热失重计算得到, 热分析仪为 LCT-2 型, 样品用量 20 mg, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. SZ 表面 [B]/[L] 的测定用 Py-IR 法在 Bruker-48 型 FT-IR 光谱仪上进行, 仪器分辨率为 2 cm^{-1} , 测定结果取扫描 100 次后的平均谱; 所用样品先经 400°C , 1.33 Pa 下活化处理, 然后与吡啶饱和蒸气接触 5 min, 再于 150°C , 1.33 Pa 下抽空脱附 30 min. 样品表面的 [B]/[L] 数值根据各 Py-IR 谱位于 1540 和 1445 cm^{-1} 处的吸收峰积分面积进行计算.

1.3 催化剂活性的测定

将 0.3 g 的 SZ(650) 样品小心装入自制的 12 ml 石英玻璃静态反应器, 然后将反应器置于垂直式加热电炉中于 400°C , 1.33 Pa 下活化处理 2 h. 活化后的样品密闭于反应器中先冷至室温, 然后置于 40°C 的恒温水槽中, 注入 15 ml 正丁烷气体 (99.9%, 南京特种气体公司). 随着异构化反应的进行, 定时取样 (每次 10 μl), 于 Hitachi G-3000 型气相色谱仪上分析气体组分含量的变化. 色谱测定条件为: $\phi 3 \text{ mm} \times 5 \text{ m}$ 不锈钢色谱柱, 涂渍有 20% 角鲨烷的 6201 担体, 柱温 30°C , FID 检测器, N_2 载气流速 20 ml/min.

2 结果与讨论

2.1 结构特征

图 1 为 SZ 样品的 TEM 照片. 可以看出, 无论是否经由回流处理, 样品粉体均以一次颗粒的疏松团聚体形式存在. 不同制备条件的影响表现为: 高 pH 值不经回流处理所得 SZ 样品的一次颗粒直径为 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 经回流处理的样品的粒径可减小至 $5 \sim 10 \text{ nm}$; 低 pH 值下经回流处理所得 SZ 样品的一次颗粒较小 (约 5 nm), 其团聚体尺寸分布于 $40 \sim 80 \text{ nm}$ 间.

图 2 为样品的 XRD 谱. 根据 XRD 谱数据拟合分析结果, 计算得到的不同条件下制备的样品的结构参数列于表 1, 同时列出了各样品的比表面积和用 DTA/TGA 法测得的 SO_4^{2-} 含量. 可以看出, 较高 pH 条件下制备的 SZ 样品中的 ZrO_2 由单斜和四

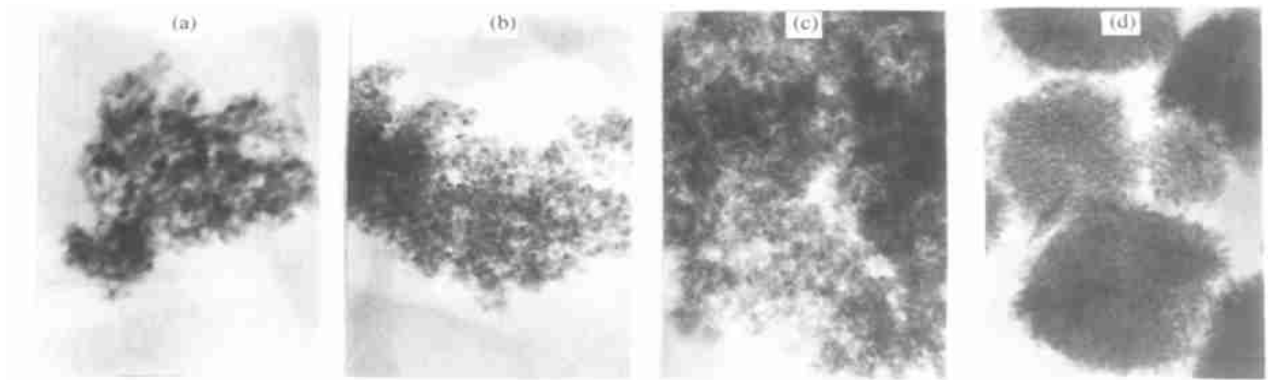
图 1 SZ 样品的 TEM 照片 ($\times 150\ 000$)

Fig 1 TEM micrographs of SZ samples calcined at 650 °C for 2 h

(a) 9.3SZ0, (b) 9.3SZ50, (c) 9.3SMZ50, (d) 0.4SZ120

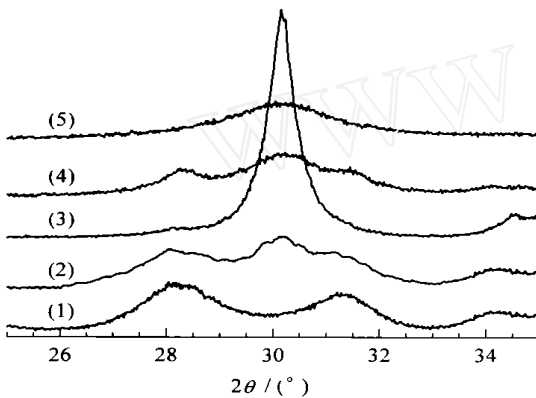
(SZ — $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$, SMZ — $\text{SO}_4^{2-} / \text{MgO} \cdot \text{ZrO}_2$; The number before SZ is the pH value of precipitation system, and the number after SZ is the refluxing time (h))

图 2 SZ 样品的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of SZ samples calcined at 650 °C for 2 h

(1) 0.4SZ120, (2) 1.5SZ50, (3) 9.3SZ0,

(4) 9.3SZ50, (5) 9.3SMZ50

方混合晶相组成。随着沉淀体系 pH 值的降低,所得样品中 ZrO_2 四方相含量逐渐减少,直使体系只出现纯单斜相(如 0.4SZ120)。这与文献[8]结果一致。回流处理的作用表现为使 SZ 样品中 ZrO_2 四方相的相对含量减少,晶粒细化;使单斜相的相对含量明显增加,晶粒尺寸长大。同时可以看到,高 pH 值下制得的掺杂有 Mg^{2+} 的 SMZ 样品经回流处理后,其晶粒尺寸可减小至 5.7 nm,且仍保持纯四方相结构。在其 XRD 谱中,没有出现 MgO 和 MgSO_4 等物相的衍射峰。此外,表 1 中所列样品的比表面积数据给出了与 XRD 测定及 TEM 观察一致的结果;样品表面 SO_4^{2-} 平均分布密度表明,不同制备条件下所得 SZ 样品的表面具有相对稳定的硫酸化程度。

表 1 SZ 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of SZ samples calcined at 650 °C for 2 h

Sample	$A / (\text{m}^2 / \text{g})$		$N(\text{SO}_4^{2-}) / \text{nm}^{-2}$	$C_t / \%$	$(D_t / D_m) / (\text{nm} / \text{nm})$
	$\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	SZ			
9.3SZ0	272.1	106.8	2.56	92.7	18.9/8.5
7.2SZ0	192.4	—	—	82.4	16.3/21.4
9.3SZ50	401.1	156.8	2.59	71.1	5.1/11.6
1.5SZ50	—	103.3	3.06	38.5	8.0/5.1
9.3SMZ50	496.7	154.8	2.66	100.0	5.7/—
0.4SZ120	143.4	116.8	2.83	0	—/5.1

 $N(\text{SO}_4^{2-})$ — Number of SO_4^{2-} per unit area of SZ sample C_t — Content of tetragonal phase in SZ sample D_t — Crystalline size calculated from (111) line broadening for tetragonal phase of ZrO_2 D_m — Crystalline size calculated from (111) line broadening for monoclinic phase of ZrO_2

2.2 [B]/[L] 的 Py-IR 测定结果 图 3 为 SZ 样品的 Py-IR 谱。根据有关研究报道,图谱中位于 1540 和 1445 cm^{-1} 的吸收峰分别源于吸附在 SZ 样品表面 B 酸位和 L 酸位吡啶分子的吸收行为。依据郎伯-比尔定律并考虑实际吸收峰为有一定分布宽度的

谱带,样品表面 B 酸和 L 酸浓度之比可由下式给出^[7]:

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{L}]} = \frac{I_{1540}}{I_{1445}} \cdot \frac{1}{B}$$

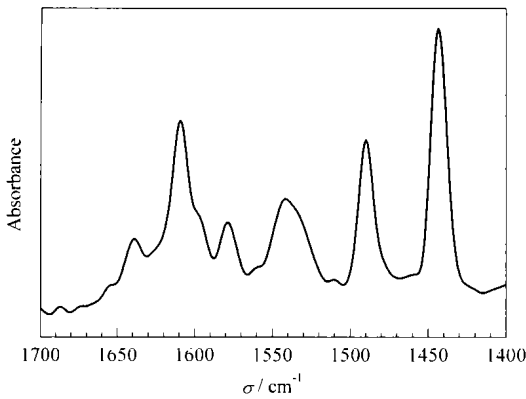


图 3 0.4SZ120 样品吸附吡啶的红外光谱
Fig 3 IR spectrum of pyridine adsorbed on 0.4SZ120 sample calcined at 650 for 2 h

式中积分吸收强度 $I = Ad$, 峰范围 的单位为 cm^{-1} ; 为 L 酸或 B 酸位吡啶分子的积分摩尔消光系数, 单位为 cm^2 / mol , 其数值随酸位性质不同而变化.

表 2 吡啶吸附红外积分摩尔消光系数的文献值

Table 2 Integral molar extinction coefficients (Py-IR) of solid acids

Solid acid	$I_L / (\text{cm}^2 / \mu\text{mol})$	$I_B / (\text{cm}^2 / \mu\text{mol})$	I_L / I_B	Reference
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3.3 ~ 3.9	3.0	1.1 ~ 1.3	[9]
NaHY	0.084 ± 0.003 ^a	0.059 ± 0.004 ^a	1.42	[10]
HZSM-5	1.09	0.752	1.45	[11]
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{MO}_x$ (M = Mg, Al, Zr, Ti, Si)	1.11	0.73	1.52	[12]
HM, HZSM-5	2.22	1.67	1.33	[13]
(9 ~ 75) % $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1.49 ~ 1.59	1.16 ~ 1.32	1.13 ~ 1.37	[14]

a. Expressed as extinction coefficient (cm^2 / mol)

表 3 SZ 样品表面的 [B]/[L] 及其催化活性

Table 3 Surface [B]/[L] and catalytic activity of SZ sample calcined at 650 for 2 h

Sample	$I_{1540} / \text{cm}^{-1}$	$I_{1445} / \text{cm}^{-1}$	[B]/[L]	$X(\text{C}_4\text{H}_{10}) / \%$	$X_S(\text{C}_4\text{H}_{10}) / (\% / \text{m}^2)$
9.3SZ0	1.521	0.867	2.33	26	0.82
9.3SZ50	1.965	1.116	2.34	31	0.68
9.3SMZ50	1.677	0.684	3.26	38	0.83
0.4SZ120	1.030	0.411	3.33	17	0.51

$m(\text{cat}) = 0.3 \text{ g}$

$X(\text{C}_4\text{H}_{10})$ — Butane conversion, determined after reaction at 40 for 50 h

$X_S(\text{C}_4\text{H}_{10})$ — Specific conversion of butane, defined as butane conversion on per unit area of the catalyst

2.3 催化剂活性与晶相结构及 [B]/[L] 间的关系

比较表 1 和表 3 中的数据可以看出, 在高 pH 条件下制备的 SZ 样品, 经回流处理后其平均晶粒尺寸及四方相含量明显减小, 但其表面 B 酸与 L 酸的相对浓度 [B]/[L] 变化甚小. 然而, 不同样品在丁烷异构化催化活性方面有明显的差异. 如表 3 中数据所示, 9.3SZ50 催化剂的活性比 9.3SZ0 高出 5%, 而单位面积催化剂的活性却降低 0.14%. 前者可归因于回流处理导致催化剂晶粒细化、比表面积

对于吡啶红外吸收积分消光系数的测定已有一些报道^[9~14], 如表 2 中所列. 但是, 目前仍未见到有关 SZ 的 Py-IR 吸收中测定的报道, 表中所列数据主要基于 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 沸石和 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZrO}_2$ 等体系. 可以看出, 由于体系不同和测定过程不尽相同, 所得 B 酸位和 L 酸位的积分消光系数相差较大, 但其比值却较为接近. 为解决由 IR 测定数据计算 SZ 中 [B]/[L] 相对浓度存在的问题, Davis 等^[15] 曾使用 I_B 和 I_L 相等的假设. 但是, 考虑到 Emeis 等^[13] 明确强调了积分消光系数源于同一样品片的事实, 我们认为其数据准确度较高, 故采纳 $I_B / I_L = 1.33$ 作为计算 [B]/[L] 相对浓度的依据. 用切线法确定基线, 用数值积分法算得各样品于 1540 和 1445 cm^{-1} 处的吸收强度及 B 酸和 L 酸相对浓度 [B]/[L], 结果列于表 3. 其中还列出了以 SZ 样品为催化剂的丁烷异构化反应的转化率数据, 以便关联其催化活性与 [B]/[L] 浓度比之间的关系.

增大; 但后者则意味着单斜相相对含量的增加使样品表面 B 酸位的催化活性明显降低. 这一点在纯单斜相结构的 0.4SZ120 样品中似乎可得到更为直接的证明: 0.4SZ120 中 [B]/[L] = 3.33, 比以四方相为主的 9.3SZ 样品高约 1.00, 但其催化活性比后者低 9% ~ 14%.

相对于四方 SZ, 单斜 SZ 作为强酸性催化剂具有较低的催化活性. 这已有一些报道^[5,6,16], 但未从结构特征角度去解释单斜 SZ 催化活性低的本质.

本文认为,由于单斜结构的 ZrO_2 中存在较强的 $Zr-O$ 键^[17](表现为其 $Zr-O$ 键长小于四方结构的 ZrO_2 中的 $Zr-O$ 键长),强 $Zr-O$ 键中的 O^{2-} 会使其所拥有的较多的负电荷偏向于 $S-O-H$,从而使 $S-O-H$ 给出 H^+ 的能力减弱,由此导致单斜 SZ 表面 B 酸的强度降低,其过程如图 4 所示。

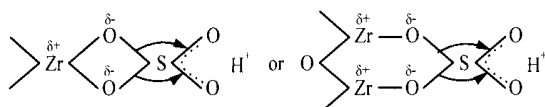


图 4 强 $Zr-O$ 键上 O^{2-} 将其较多的负电荷移向 $S-O-H$
Fig 4 Schematic of strong $Zr-O$ bonds shifting additional negative charges towards $S-O-H$

表 3 和表 1 的数据表明,对于由掺杂 Mg^{2+} 而得到的纯四方相结构的 9.3SMZ50 样品,较 9.3SZ50 样品有更高的 $[B]/[L]$,对丁烷异构反应有更高的催化活性;其平均晶粒尺寸为 5.7 nm,比表面积高达 $496 \text{ m}^2/\text{g}$ 。可以认为,9.3SMZ50 样品具有较高的催化活性,一方面来自其四方结构的基本特性,如同以四方相为主的 9.3SZ 样品一样;另一方面则是由于结构中存在阳离子不等价取代的贡献。如图 5 所示, Mg^{2+} 取代 Zr^{4+} 后,必然在结构内部及表面原 Zr^{4+} 位处形成局部带负电荷的 Mg_{Zr} 。如前所述,在 9.3SMZ50 样品的 XRD 谱中,没有出现 MgO 和 $MgSO_4$ 等物相的衍射峰。由于此处 $MgO \cdot ZrO_2 \cdot xH_2O$ 是在高 pH 下经共沉淀法制备的,

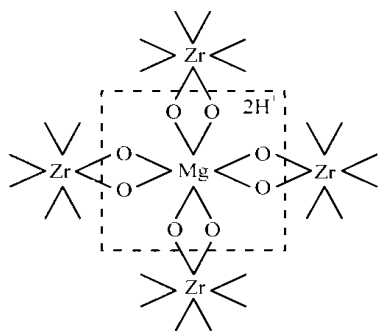


图 5 点缺陷 Mg_{Zr} 吸留 H^+ 产生质子酸
Fig 5 Schematic of point defect Mg_{Zr} dragging H^+

故可以预期,在没有发生相分离的情况下, Mg^{2+} 与 Zr^{4+} 在复合物中的分布将较为均匀。此时,复合物中所形成的 Mg_{Zr} 将会强烈地吸引如 H^+ 等阳离子,由此导致样品表面强 B 酸浓度增加,进而使其催化活性得到提高。

参 考 文 献

- 1 Song X, Sayari A. *Catal Rev-Sci Eng*, 1996, **38**(3): 329
- 2 Yadav G D, Nair J J. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **33**(1-3): 1
- 3 高滋, 陈建民, 唐颐. 高等学校化学学报 (Gao Z, Chen J M, Tang Y. *Chem J Chin Univ*), 1992, **13**(12): 1498
- 4 Morterra C, Cerrato G, Pinna F, Signoretto M. *J Catal*, 1995, **157**(1): 109
- 5 Ward D A, Ko E I. *J Catal*, 1995, **157**(2): 321
- 6 Stichert W, Schuith F. *J Catal*, 1998, **174**(2): 242
- 7 赵玉宝. [硕士学位论文]. 南京: 南京化工大学 (Zhao Y B. [MS Dissertation]. Nanjing: Nanjing Univ Chem Technol), 1999
- 8 Corma A, Forné V, Juan-Rajadell M I, Nieto J M L. *Appl Catal A*, 1994, **116**(1/2): 151
- 9 Hughes T R, White H M. *J Phys Chem*, 1967, **71**(7): 2192
- 10 Datka J. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1980, **76**(12): 2437; 1981, **77**(12): 2877
- 11 吴恩源, 李全芝. 高等学校化学学报 (Wu E Y, Li Q Zh. *Chem J Chin Univ*), 1991, **12**(4): 436
- 12 Datka J, Turek A M, Jehng J M, Wachs I E. *J Catal*, 1992, **135**(1): 186
- 13 Emeis C A. *J Catal*, 1993, **141**(2): 347
- 14 Anderson J A, Fergusson C, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. *J Catal*, 2000, **192**(2): 344
- 15 Davis B H, Keogh R A, Alerasool S, Zalewski D J, Day D E, Doolin P K. *J Catal*, 1999, **183**(1): 45
- 16 Stichert W, Schuith F, Kuba S, Knozinger H. *J Catal*, 2001, **198**(2): 277
- 17 Jacob K H, Knozinger E, Benier S. *J Mater Chem*, 1993, **3**(6): 651

(Ed WGZh)