

# 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的制备、表征及应用

王云杰,袁红,刘威,张泓

(北方民族大学 化学与化学工程学院,银川 750021)

**摘要:**使用水热合成法,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为锆源,水为溶剂,在碱性条件下成功地制备出介孔  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ .通过傅里叶红外光谱分析(FTIR), $\text{N}_2$ 物理吸脱附(BET),透射电镜(TEM),X射线衍射(XRD),氨程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)手段对其结构进行了表征.结果发现,550 °C煅烧后样品的比表面积为 179  $\text{m}^2/\text{g}$ ,平均孔径为 4.1 nm;TEM显示样品的孔道呈蠕虫状; $\text{NH}_3$ -TPD表征发现该催化剂具有超强酸性.该催化剂用于煎炸废油甲酯化反应中生物柴油的制备,具有较高的活性,在 200 °C下反应 6 h 后的收率能达 91%以上.

**关键词:**介孔; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ;固体超强酸;甲酯化

**中图分类号:** O614.4;TQ134.1

**文献标志码:** A

目前,使用对环境无污染的固体酸催化剂,以代替液体酸催化剂是世界各地研究人员研究的重点<sup>[1-2]</sup>.在这些固体酸催化剂中,固体超强酸由于在生物柴油和特种化学品的生产中表现出的卓越性能已成为许多研究的主题,特别是硫酸化氧化锆(SZ)因拥有很高的强酸性<sup>[3]</sup>,弥补了传统固体酸催化剂在酸强度方面的不足.硫酸化氧化锆(SZ)在一些重要的酸催化反应如烷烃异构化、烷基化、酯化反应等方面具有很大的应用价值<sup>[4-7]</sup>.但是,传统的 SZ 比表面积和孔容偏小,孔道分布不够单一,这也就限制了它的潜在应用<sup>[8]</sup>.为了改善这类材料的结构性质,学者在其结构改性方面做了大量工作.比如,通过将 SZ 负载在高比表面积介孔  $\text{SiO}_2$  的孔道中增加其表面积<sup>[9-11]</sup>,然而,如果负载量太低,酸强度降低;负载量增高,介孔结构被堵塞<sup>[12]</sup>.另一种解决方法是通过模板法直接合成介孔硫酸化氧化锆.吴奇等<sup>[13]</sup>在酸性介质条件下,使用非离子表面活性剂成功制备出了介孔结构硫酸化氧化锆,催化测试表明对于正丁烷异构化,介孔结构硫酸化氧化锆比常规硫酸化氧化锆活性高得多.ZHANG 等<sup>[14]</sup>通过液晶模板法合成了介孔纳米级硫酸化氧化锆,催化性能表明其在大豆油与甲酯的反应中具有很高的活性.本研究使用阳离子表面活性剂 CTAB 作为结构导向剂, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为锆源,通过滴加氨水,浸渍负载  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  后,经高温煅烧得到介孔 SZ 固体超强酸催化剂.经过红外光谱分析、 $\text{N}_2$  吸附-脱附、XRD、TEM 等表征测试,考察了催化剂的孔径结构,晶相和酸量.最后考察了催化剂用于煎炸废油与甲醇的酯交换反应的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 1 g 的 CTAB 和 3 g  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  分别溶解在 50 g 去离子水中,50 °C 下混合搅拌 6 h 后,向其溶液中缓慢滴加氨水,出现白色沉淀,继续搅拌 30 min.将沉淀物转移到聚四氟乙烯内衬的水热合成釜,在 100 °C 下水热处理 36 h.过滤、洗涤所得产物,100 °C 下干燥 3 h.用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液(0.5 mol/L)浸渍样品(0.067 g/mL)0.5 h,然后置于 100 °C 烘箱下干燥过夜,并于马弗炉中分别 450、550、650 °C 煅烧 5 h,得到介孔  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  不同样品.

收稿日期:2018-12-17;修回日期:2019-01-11.

基金项目:国家自然科学基金(21266001);宁夏自然科学基金(NZ17094);宁夏科技创新领军人才计划项目(KJT2017006).

作者简介:王云杰(1990—),男,河南新乡人,北方民族大学硕士研究生,研究方向为固体超强酸,E-mail:621832468@qq.com.

通信作者:袁红,教授,E-mail:yhyxw\_co@163.com.

## 1.2 催化剂的表征

红外光谱测定采用美国 Nicolet380 傅立叶变换红外光谱仪,扫描范围  $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ .采用美国麦克公司的 ASAP 2020 型自动物理吸附仪获得样品的 BET 比表面积和孔径分布数据,样品在  $\text{N}_2$  气流下于  $240\text{ }^\circ\text{C}$  处理至少 4 h.样品的 XRD 在具有  $\text{CuK}\alpha$  的粉末 X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab)上进行,管电压:  $40\text{ kV}$ ,管电流:  $30\text{ mA}$ ,其中广角 XRD 扫描范围是  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速度为  $5\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$ .小角 XRD 扫描范围为范围  $2\theta=0.6^\circ\sim 4^\circ$ ,扫描速度为  $0.3\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$ .样品的透射电镜图在日立 H-7650 显微镜进行观测,加速电压  $120\text{ kV}$ .测试前,样品需要经过仔细研磨,并在无水乙醇中用超声波处理  $30\text{ min}$ .用 AutoChem II 2920 对催化剂进行  $\text{NH}_3$ -TPD 表征.在 Ar 氛围中升温到  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 下对样品进行预处理,然后吸附  $10\%$  (体积分数)的  $\text{NH}_3$ -He  $120\text{ min}$ ,接着使用 Ar 吹扫  $90\text{ min}$ ,最后使用 He 吹扫,直到等待基线稳定后开始分析测试.

## 1.3 酯交换反应制备生物柴油

根据醇油物质的量之比将一定量的煎炸废油和甲醇投入到微型反应器中,加入催化剂,预设一定温度,当温度上升到设定值时,开始计算反应时间.通过使用配备有 UV/可见光检测器( $205\text{ nm}$  检测波长)和 Sunfire C18 柱的 Waters 2489 液相色谱仪(Waters Corporation, Milford, USA)分析反应产物.生物柴油的收率  $Y=(m_{\text{FAME}}/m_{\text{oil}})\times 100\%$ ,式中  $m_{\text{FAME}}$  是总脂肪酸甲酯质量,  $m_{\text{oil}}$  是初始煎炸废油的质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 为不同温度煅烧后样品的红外光谱图.由图 1 可以看出,  $900\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$  区域与硫酸盐振动模式一致<sup>[15]</sup>.  $1\,270\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,140\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,080\text{ cm}^{-1}$  处的几个吸收峰,说明  $\text{ZrO}_2$  表面的  $\text{SO}_4^{2-}$  可能以螯合双键形式与金属 Zr 原子结合,还可能与金属 Zr 原子以桥联的形式结合<sup>[16]</sup>.  $\text{S}=\text{O}$  键对  $\text{Zr}^{4+}$  具有强吸电子效应,导致强的路易斯酸中心.  $1\,625\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应于羟基的振动,这归因于催化剂中的化学吸附水<sup>[17]</sup>.可以证明该催化剂表面既有 L 酸位也有 B 酸位.当煅烧温度为  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时,样品中几个峰强度明显减弱,说明高温可能导致  $\text{SO}_4^{2-}$  分解.

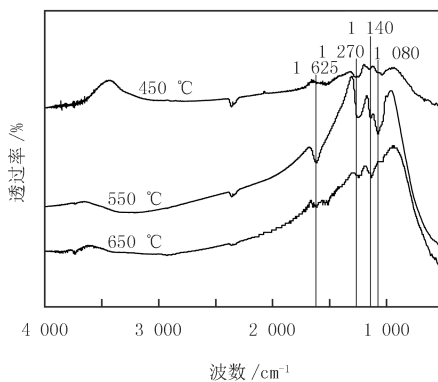


图 1 样品分别于  $450$ 、 $550$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of samples after calcination at  $450$ ,  $550$  and  $650\text{ }^\circ\text{C}$

### 2.2 $\text{N}_2$ 物理吸附脱附分析

图 2 是不同煅烧温度下  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的  $\text{N}_2$  吸附-解吸等温线和孔径分布图.从图 2(a, b) 中观察到  $550\text{ }^\circ\text{C}$  以下煅烧后的催化剂,在相对压力  $P/P_0$  较高 ( $0.4\sim 0.82$ ) 时发生了毛细管凝聚,吸附曲线表现为滞后,样品的曲线形状显示 IV 型,这是一种典型的介孔结构吸脱附等温线<sup>[18]</sup>.BJH 孔径分布显示  $550\text{ }^\circ\text{C}$  所得到的催化剂平均值为  $4.1\text{ nm}$  (图 2(b) 插图), BET 表面积为  $179\text{ m}^2/\text{g}$ .经过  $650\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后发现其滞后环向更高的  $P/P_0$  方向移动,而且(图 2(c) 插图)孔径结构不再单一,说明随着温度的升高,部分介孔结构遭到破坏.

### 2.3 TEM 分析

图 3 是样品经  $550\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后的透射电镜图.从中可以清晰地看到所得样品具有蠕虫状的孔道结构,且大小均匀.但是没有明显的长程有序性,表明生成的样品是介孔结构.

### 2.4 样品 XRD 分析

图 4 显示不同煅烧温度下  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  样品的广角和小角 XRD 衍射图谱,从广角 XRD 图谱(图 4(a)) 可以看出  $450\text{ }^\circ\text{C}$  的样品仍是无定形态,经  $550\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后的样品出现特别明显的四方晶相衍射峰 ( $2\theta=30.24^\circ$ 、 $35.26^\circ$ 、 $50.46^\circ$ 、 $60.20^\circ$ ),样品经高温煅烧后由无定形态转变为四方晶相,而四方晶相氧化锆的形成是样

品成为超强酸的必要条件<sup>[19]</sup>.650 °C 的样品出现单斜晶相,说明有部分四方晶相开始转变为单斜晶相.小角 XRD 图谱图 4(b) 显示样品在 1.42° 有一个明显的强峰,表明生成的样品是典型的介孔结构.

## 2.5 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

催化剂的表面酸量由 NH<sub>3</sub>-TPD 测量,图 5 显示了不同煅烧温度下样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线,可以明显地观察到 450 °C 煅烧后样品具有较为广泛的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,其中 100~200 °C 的脱附峰为弱酸位.625 °C 脱附 NH<sub>3</sub> 的峰对应于中强酸位.550 °C 煅烧下样品的 NH<sub>3</sub> 脱附峰面积最大,表明酸量最大,在 800 °C 脱附 NH<sub>3</sub> 的峰对应于超强酸酸位.随着煅烧温度的升高,经 650 °C 煅烧的样品,仍有明显的超强酸酸位,但 NH<sub>3</sub> 脱附峰面积相应的减小,可能是高温煅烧造成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的分解.

## 2.6 煅烧温度对催化剂活性的影响

甲醇与废油物质的量之比为 16 : 1, 催化剂用量为废油质量的 10%、反应温度 200 °C、反应时间 6 h 的酯交换条件下,不同煅烧温度下制得介孔 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 催化剂制备生物柴油的酯交换反应结果见图 6.从图 6 中可以看出,样品经 550 °C 煅烧后,生物柴油收率最高达 91%.

## 2.7 甲醇与废油物质的量之比对收率的影响

在与 2.6 同样反应条件下,考察了醇与废油物质的量之比对生物柴油收率的影响.从图 7 中可以看到,随着甲醇与废油的物质的量之比的增加,生物柴油收率逐渐增加,过量的甲醇有利于反应向产物方向移动.当物质的量之比为 12 : 1 时,收率达到最大值,反应趋向平衡.

## 2.8 催化剂的重复应用

保持反应条件不变,即甲醇与废油物质的量之比为 12 : 1,催化剂用量为废油质量的 10%、反应温度 200 °C、反应时间 6 h.将每次反应后的催化剂,离心,用甲醇洗涤,过滤,干燥后,再进行催化反应,从图中可以看到催化剂在循环使用 5 次之后,依然保持着较高催化活性,生物柴油的收率 75% 以上,说明催化剂重复利用性能较好.

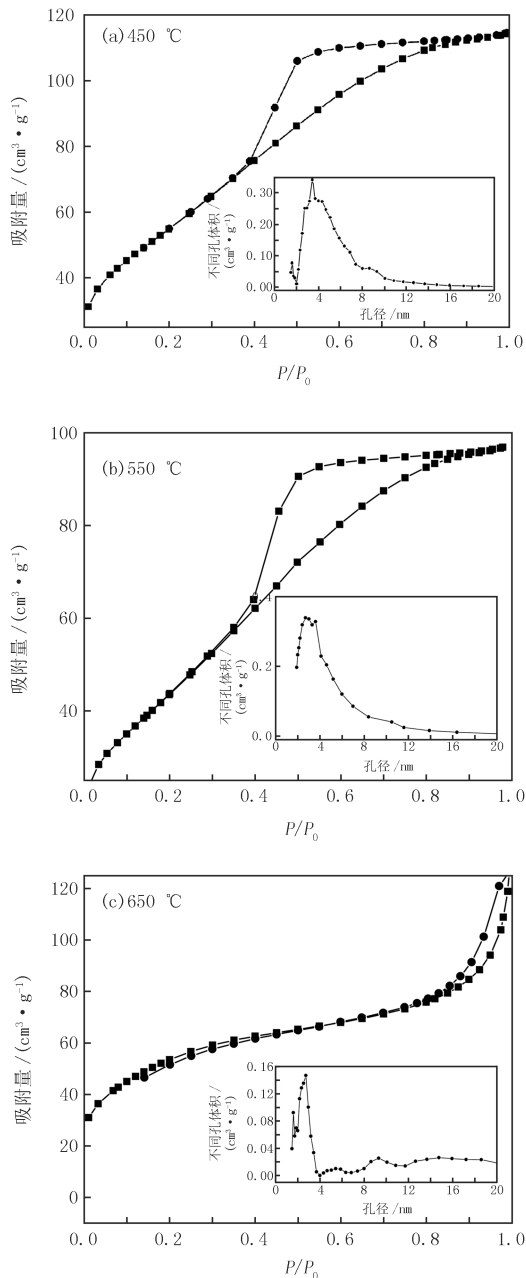


图 2 不同煅烧温度下 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线和孔径分布 (插图)  
Fig.2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore size distribution (in sets) of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> at different calcination temperatures

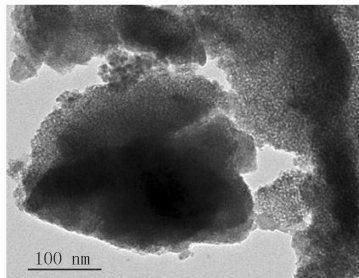


图 3 550 °C 煅烧后 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 的透射电镜图  
Fig.3 TEM image of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> calcined at 550 °C

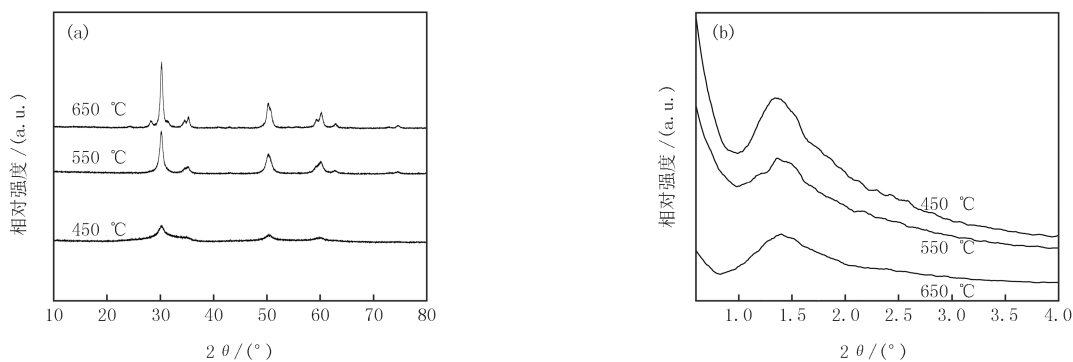


图 4 样品分别在 450、550、650 °C 煅烧后的广角 (a) 和小角 (b) XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples (a,b) after calcination at 450, 550 and 650 °C

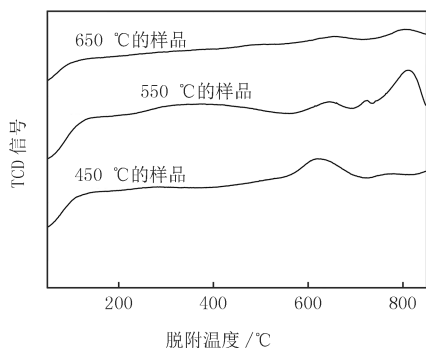
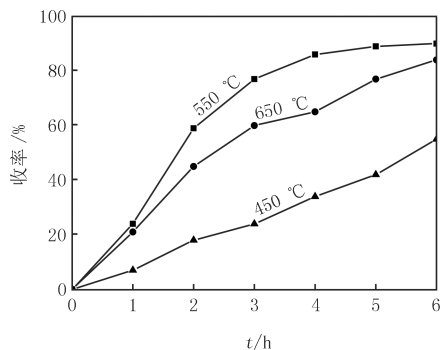
图 5 不同煅烧温度样品的  $\text{NH}_3$ -TPDFig. 5  $\text{NH}_3$ -TPD of samples at different calcination temperatures

图 6 不同煅烧温度的样品的反应收率

Fig. 6 Reaction yields of samples at different calcination temperatures

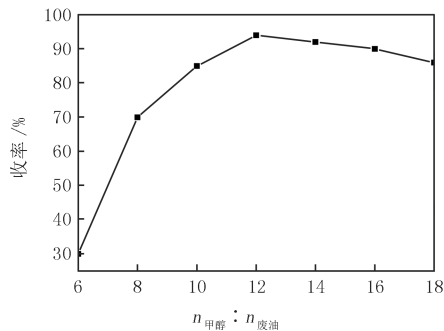


图 7 甲醇与废油物质的量之比对收率的影响

Fig. 7 Effect of the ratio of methanol and waste oil on yield

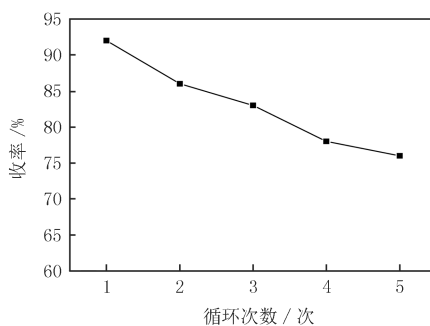


图 8 催化剂的重复利用对收率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst reuse on yield

### 3 结 论

在碱性环境下通过直接模板法成功合成了具有大比表面积、较高热稳定性的介孔  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。由 FT-IR,  $\text{N}_2$  物理吸脱附, TEM, XRD,  $\text{NH}_3$ -TPD 表征结果可知,合成的介孔  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸催化剂具有十分强的酸性,并拥有较好的孔道结构。催化剂在煎炸废油的甲酯化反应中,6 h 后的收率达到 91%。介孔固体超强酸作为一种理想型催化剂,在将来的工业化应用中具有广阔的应用价值。

### 参 考 文 献

- [1] CORMA A, MARTINEZ A. ChemInform Abstract: Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin-Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends[J]. Catalysis Reviews, 1994, 25 (10): 483-570.

- [2] PLATON A, THOMSON W. Solid acid characteristics and isobutane/butene alkylation[J]. *Applied Catalysis A General*, 2005, 282 (1): 93-100.
- [3] HONG K, PHAM P, VO A. Preparation, characterization and thermal stability improvement of mesoporous sulfated zirconia for converting deodorizer distillate to methyl esters[J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24 (2): 411-419.
- [4] Pérez-Luna M, COSLTCHI A, TOLEDO-ANTONIO J, et al. n-Pentane Isomerization Over Pt- and Ni-Pt-Promoted Sulfated Zirconia Catalysts Supported on Alumina[J]. *Catalysis Letter*, 2009, 131(1/2): 285-293.
- [5] SONG H, ZHAO L, WANG N. Rare earth metals modified Ni-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for n-pentane isomerization[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25: 74-78.
- [6] STOJKOVIC N, VASIC M, MARINKOVIC M. A comparative study of n-hexane isomerization over solid acids catalysts: Sulfated and phosphated zirconia[J]. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2012, 18(2): 209-220.
- [7] WANG Y G, NIE X A, LIU X Z. Biodiesel Synthesis from StyraX Tonkinensis Catalyzed by S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2015, 521(6): 621-625.
- [8] RISCH M, WOLF E E. n-Butane and n-pentane isomerization over mesoporous and conventional sulfated zirconia catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2000, 62(2): 255-268.
- [9] CHANG B, FU J, TIAN Y, et al. Mesoporous solid acid catalysts of sulfated zirconia/SBA-15 derived from a vapor-induced hydrolysis route[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 437: 149-154.
- [10] AKKARI R, GHORBEL A, ESSAYEM N, et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica-supported nano-crystalline sulfated zirconia catalysts prepared by a sol-gel process: Effect of the S/Zr molar ratio[J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 328(1): 43-51.
- [11] YE F, DONG Z, ZHANG H. Hexane isomerization over copper oxide-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(15): 2056-2059.
- [12] 雷霆, 华伟明, 高滋, 等. MCM-41 负载 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 超强酸的性能研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(8): 1240-1243.  
LEI T, HUA W M, GAO Z, et al. Performance of MCM-41 loaded with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> superacid[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21 (8): 1240-1243.
- [13] 吴奇, 林晓栋, 闫俊萍, 等. 介孔 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> 的制备、表征及性能[J]. *精细化工*, 2009, 26(9): 878-881.  
WU Q, LIN X D, YAN J P, et al. Preparation, Characterization and Properties of Mesoporous SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> [J]. *Fine Chemicals*, 2009, 26(9): 878-881.
- [14] ZHANG L, HAN C, WANG H, et al. One-step synthesis of mesoporous nanosized sulfated zirconia via liquid-crystal template (LCT) method[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47 (11): 3931-3936.
- [15] LUO Y, MEI Z, LIU N, et al. Synthesis of mesoporous sulfated zirconia nanoparticles with high surface area and their applies for biodiesel production as effective catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2017, 298: 99-108.
- [16] HARA S, MIYAYAMA M, et al. Proton conductivity of superacidic sulfated zirconia[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 168(1): 111-116.
- [17] YEE K F, WU J C S, LEE K T. A green catalyst for biodiesel production from jatropha oil: Optimization study[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35 (5): 1739-1746.
- [18] KOBAYASHI H, ITO S, HARA K, et al. Conversion of glycerol to acrolein by mesoporous sulfated zirconia-silica catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(3): 420-425.
- [19] SHI G L, FENG Y U, YAN X L, et al. LI Rui-Feng Synthesis of tetragonal sulfated zirconia via a novel route for biodiesel production[J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2017, 45 (3): 311-316.

## Preparation, characterization and application of mesoporous SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>

Wang Yunjie, Yuan Hong, Liu Wei, Zhang Hong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Using sixteen alkyl three methyl bromide (CTAB) as surface templating agent, zirconium oxychloride octahydrate as a source of zirconium and water as solvent, mesoporous SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> was successfully prepared. The structure was characterized by FTIR analysis, N<sub>2</sub> physical adsorption, transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and ammonia temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD). The results showed that the sample after calcination at 550 °C had a surface area of 179 m<sup>2</sup>/g and an average pore diameter of 4.1 nm. TEM showed that the sample was in the form of worms. The NH<sub>3</sub>-TPD characterization showed that the catalyst after calcination at 550 °C has super acidity. The catalyst was applied to the preparation of biodiesel from waste oil methyl esterification reaction. It was found that the catalyst after calcination at 550 °C has higher activity for preparing biodiesel. The yield of the reaction at 200 °C for 6 h reached 91%.

**Keywords:** mesoporous; sulfated zirconia; solid superacid; methyl esterification

[责任编辑 赵晓华 陈留院]