

# $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸制备及性能的研究

曾 翎<sup>1,2</sup>, 姜华昌<sup>1,2</sup>, 章宦胜<sup>1,2</sup>

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023;

2. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023)

**摘 要:** 采用沉淀-浸渍法, 通过改变硅锆摩尔比、焙烧温度及焙烧时间 3 个变量, 制备了一系列  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  固体超强酸催化剂。通过单因素实验, 考察了硅锆摩尔比、焙烧温度及焙烧时间对蔗糖制备乙酰丙酸的影响。实验结果显示: 随着硅锆比从 3 增加到 5, 乙酰丙酸的收率持续降低; 随着焙烧温度从 500 °C 升高到 600 °C, 乙酰丙酸的收率开始时先降低, 到 550 °C 以后则升高; 随着焙烧时间从 2 h 增加到 4 h, 乙酰丙酸的收率开始时先升高, 到 3 h 以后则降低。当焙烧温度 500 °C、焙烧时间 4 h、硅锆比 1:4 时, 制备的催化剂的比表面积最大, 催化活性最高; 将该条件下制备的催化剂用于蔗糖的水解反应, 乙酰丙酸的收率为 17.4%。

**关键词:**  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  固体酸; 蔗糖水解; 乙酰丙酸

中图分类号: TQ314.242

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2011)06-0464-05

## Preparation and property of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ solid acid

ZENG Ling<sup>1,2</sup>, JIANG Hua-chang<sup>1,2</sup>, ZHANG Huan-sheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology,

Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Provincial, Key Laboratory for Chemical and

Biological Processing Technology of Agricultural Products, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** A series of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  solid acid catalysts were prepared successfully by the method of precipitation-impregnation at different Si/Zr mol ratios, different roasting temperatures and different roasting time. Through the single factor test, the effects of different Si/Zr mol ratios, roasting temperatures and roasting time on the yield of levulinic acid (LA) by sucrose. The experimental results showed that with the Si/Zr atom ratio improved from 3 to 5, the yield of LA is descend; with the roasting temperature raising from 500 °C to 600 °C, the yield of LA is descend in the beginning, after 550 °C the yield is raising; with the roasting time extending from 2 h to 4 h, the yield of LA is extending in the beginning, after 3 h the yield is descend. When the roasting temperature is 500 °C, the roasting temperature is 4 h, the Si/Zr atom ratio is 4,

收稿日期: 2011-04-01

作者简介: 曾 翎(1957—), 女, 江西省泰和人, 教授, 主要从事催化氧化、材料科学研究。

this kind of catalyst’s BET is the biggest, and its catalytic activity is the highest; when this kind of catalyst used for the hydrolysis of sucrose, the yield of LA is 17.4%.

**Key words:** S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> solid acid; sucrose hydrolysis; levulinic acid

生物质资源就是一种潜在的绿色能源。对此资源的开发和利用将对解决世界能源危机起着重要作用,是世界经济发展的转折点。同时,响应低碳绿色环保化学,选择固体超强酸代替液体酸来进行生物质催化反应,符合绿色可持续发展的方向,具有广阔的开发前景。用固体酸替代液体强酸来制备工业原料的研究很多<sup>[1-7]</sup>,但使用 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 催化生物质制备乙酰丙酸的研究还较少。本实验采用沉淀—浸渍法制备了 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 固体超强酸,并对其应用于蔗糖水解制备乙酰丙酸的活性进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以硝酸锆、硅酸钠及过硫酸铵为原料,采用沉淀—浸渍法<sup>[8]</sup>由硝酸锆、硅酸钠及过硫酸铵制备 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 固体超强酸催化剂。将一定  $n(\text{Zr}) : n(\text{Si})$  比例、一定量的 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 溶于蒸馏水中,然后向溶液中滴加氨水,调节溶液 pH 值 9.0~10.0,沉淀物静置陈化 5 h,抽滤。沉淀物于 110 ℃烘干,研细,过 100 目筛,用 0.5 mol/L 过硫酸铵溶液以 10 mL/g 催化剂的比例浸渍 12 h。110 ℃干燥 24 h,最后分别在 500、550、600 ℃下焙烧 2、3、4 h 得到一系列 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 固体超强酸催化剂,如表 1 所示。

表 1 催化剂的制备条件

Table 1 Preparation conditions of catalysts

催化剂 编号	焙烧 温度/℃	焙烧 时间/h	硅锆 比例	催化剂 编号	焙烧 温度/℃	焙烧 时间/h	硅锆 比例	催化剂 编号	焙烧 温度/℃	焙烧 时间/h	硅锆 比例
A1	500	2	1 : 3	A2	550	2	1 : 3	A3	600	2	1 : 3
B1	500	2	1 : 4	B2	550	2	1 : 4	B3	600	2	1 : 4
C1	500	2	1 : 5	C2	550	2	1 : 5	C3	600	2	1 : 5
D1	500	3	1 : 3	D2	550	3	1 : 3	D3	600	3	1 : 3
E1	500	3	1 : 4	E2	550	3	1 : 4	E3	600	3	1 : 4
F1	500	3	1 : 5	F2	550	3	1 : 5	F3	600	3	1 : 5
G1	500	4	1 : 3	G2	550	4	1 : 3	G3	600	4	1 : 3
H1	500	4	1 : 4	H2	550	4	1 : 4	H3	600	4	1 : 4
I1	500	4	1 : 5	I2	550	4	1 : 5	I3	600	4	1 : 5

1.2 固体酸的表征

1.2.1 固体酸的红外光谱测定

采用 AVATAR 370 型傅立叶变换红外光谱仪,KBr 压片法测定催化剂的表面结构。

1.2.2 固体酸的比表面(BET)测定

采用 JW-004 型全自动氮吸附比表面仪对催化剂进行比表面测定。氮气瓶压力 0.25 MPa,氨气瓶压力 0.25 MPa。

1.3 催化剂水解生物质性能的测定

1.3.1 蔗糖制备乙酰丙酸

称取 100 g 蔗糖,将其溶解定容成 2 000 mL 的溶液,每次移取 10 mL 蔗糖溶液与 0.3 g 不同的固体酸催化剂同时加入到高压反应釜中,然后在 160 ℃下进行反应。反应 24 h 后取出,冷却至常温。

1.3.2 乙酰丙酸的检测

采用 Waters2695 高效液相色谱仪对样品进行分析,氢型阳离子交换色谱柱 AminexHPX-87H

(300 mm×7.8 mm 填料 9  $\mu\text{m}$  磺化聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物),流动相用 0.04 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,分析条件:流速 1.0 mL/min,柱温 40  $^\circ\text{C}$ ,进样量 20  $\mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 固体酸的 IR 分析

从图 1~3 可见,各催化剂样品在 1 200~900  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内均有一个宽化吸收峰。从图 1 可以看出,随着焙烧温度的升高,在 1 200~900  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的宽吸收峰强度随样品焙烧温度的升高先减弱后增强,且焙烧温度 550  $^\circ\text{C}$  时,样品的吸收峰强度最小。从图 2 可以看出,在 1 200~900  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的宽吸收峰强度随样品硅锆比增加先增强后减弱,且硅锆比为 4 : 1 时,样品的吸收峰强度最大。从图 3 可以看出,在 1 200~900  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内的宽吸收峰强度随样品焙烧时间增加而减弱。催化剂样品在 1 400~900  $\text{cm}^{-1}$  出现一组吸收峰,这组吸收峰表明催化剂中有含硫物种存在。大多数  $\text{S}=\text{O}$  键产生的 IR 特征峰不止一个,在 1 400~1 180  $\text{cm}^{-1}$  的 3 个峰 1 400  $\text{cm}^{-1}$ 、1 220  $\text{cm}^{-1}$ 、1 182  $\text{cm}^{-1}$  和 1 150~1 040 $\text{cm}^{-1}$  间的 2 个吸收峰均为  $\text{S}=\text{O}$  伸缩振动特征吸收,低波数 1 150~1 040  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰表明  $\text{S}=\text{O}$  键具有部分双键特征,类似无机双配位螯合物,而高波数 1 400~1 180  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰表明  $\text{S}=\text{O}$  键为共价双键特征,类似于有机硫酸酯中  $\text{S}=\text{O}$  键<sup>[9]</sup>。由于双配位  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的诱导作用,金属原子成为强的 L 酸位<sup>[10]</sup>。当催化剂吸水后,由于水分子附在 L 酸位上,使 L 酸位减少,同时含硫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 B 酸位。波数在 3 400  $\text{cm}^{-1}$  附近区域出现了一个吸收峰,这是氧化物上吸附水的 O—H 伸缩振动引起的,图中在 1 635  $\text{cm}^{-1}$  处左右均出现较小的吸收峰,可以推测为氧化物上吸附水的 O—H 弯曲振动吸收,说明样品极易吸水。

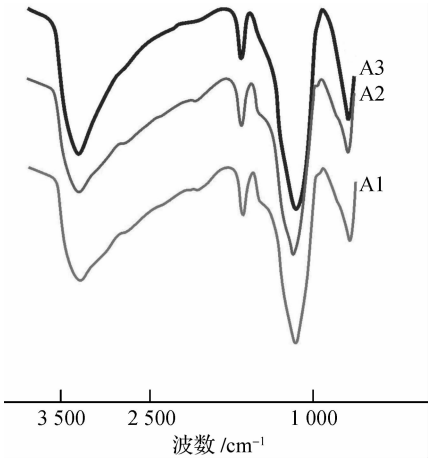


图 1 比例 1 : 3 的样品在不同温度焙烧 2 h 的 IR 谱图

Fig. 1 IR patterns of  $n(\text{Si})/n(\text{Zr})$  1 : 3 catalyst at different roasting temperatures

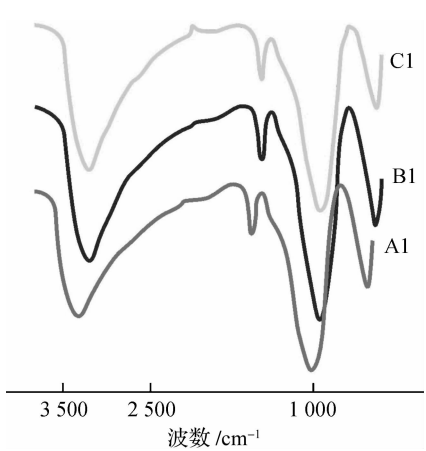


图 2 不同比例的样品在 500  $^\circ\text{C}$  下焙烧时间 2 h 的 IR 谱图

Fig. 2 IR patterns of different  $n(\text{Si})/n(\text{Zr})$  catalyst roasted 2 h at 500  $^\circ\text{C}$

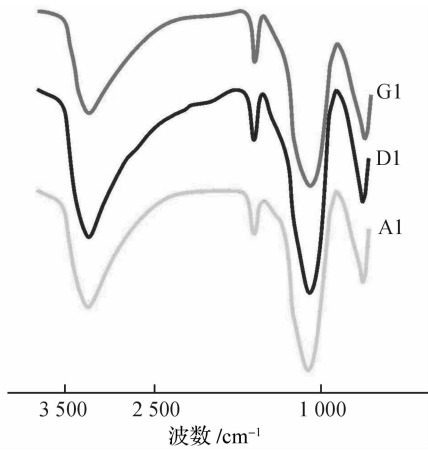


图 3 比例 1 : 3 的样品在 500  $^\circ\text{C}$  下不同焙烧时间的 IR 谱图

Fig. 3 IR patterns of  $n(\text{Si})/n(\text{Zr})$  1 : 3 catalyst at different roasting time

## 2.2 固体酸的比表面分析

从图4可见,随着焙烧温度从500℃升高到600℃,催化剂样品的比表面逐渐增大。这可能是由于随着焙烧温度的升高,催化剂逐渐失水,催化剂表面蜂窝状的多孔结构增多,比表面积就增大。

从图5可见,随着焙烧时间从2 h增加到4 h,催化剂样品的比表面积逐渐减小。这可能是随着焙烧时间的延长,因晶粒生长和烧结,催化剂的颗粒增大,从而使比表面积减小。

从图6可见,随着硅锆比从3增加到5,催化剂样品的比表面积逐渐减小。这可能是由于随着硅锆比的增加,大部分的锆原子进入 $\text{SiO}_2$ 分子的空隙中而形成二元氧化物,所以催化剂的比表面积随着硅锆比的增加而减小。

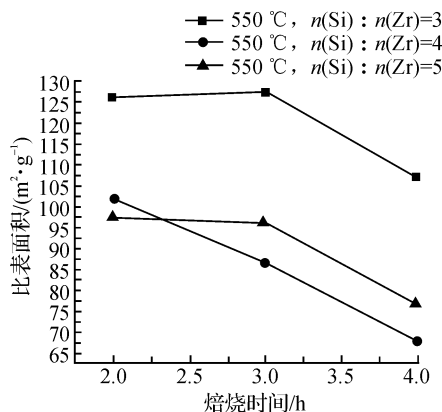


图5 焙烧时间对比表面的影响

Fig. 5 Influence of calcining time on surface area

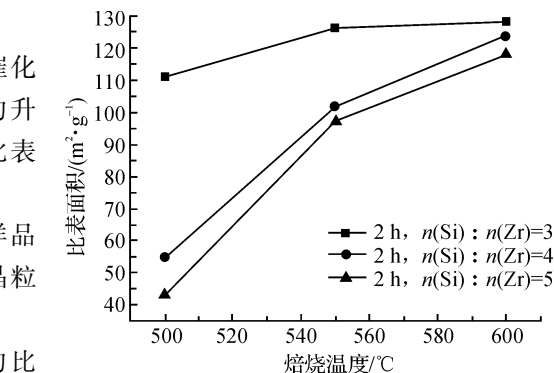


图4 焙烧温度对比表面的影响

Fig. 4 Influence of calcining temperature on surface area

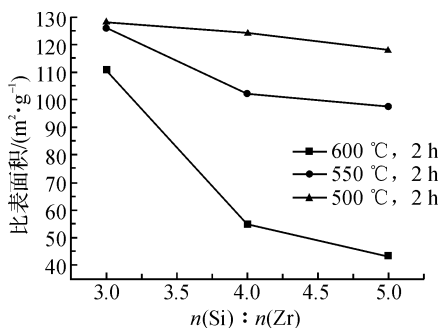


图6 硅锆对比表面的影响

Fig. 6 Influence of ratio of  $n(\text{Si})/n(\text{Zr})$  on surface area

## 2.3 固体酸的活性分析

从图7可见,随着焙烧温度从500℃升高到600℃,乙酰丙酸的收率开始时先降低,到550℃以后则升高,550℃条件下制备的固体酸催化剂的活性最低。结合图1可知,550℃条件下制备的固体酸催化剂在 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰强度最小,其酸性可能最小,而蔗糖水解生成乙酰丙酸反应催化剂酸性越强,活性越大。550℃时制备的催化剂酸性最低,所以乙酰丙酸收率也最低。

从图8可见,随着催化剂的焙烧时间从2 h增加到4 h,乙酰丙酸的收率开始时先升高,到3 h以后则降低。焙烧时间为3 h条件下制备的固体酸催化剂的活性最高,焙烧时间为2 h条件下制备的固体酸催化剂的活性最低。这可能是由于焙烧时间在3 h以前,随着焙烧时间的增加,催化剂逐渐失水, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 逐渐和 $\text{ZrO}_2$ 产生强结合效应,催化剂酸活性中心增多。焙烧时间在3 h以后,随着焙烧时间的增加,因晶粒生长和烧结,催化剂的颗粒增大,从而使比表面积减小,活性中心数量减少,活性降低,乙酰丙酸收率随之下降。

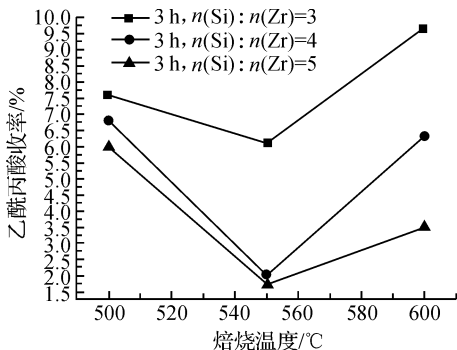


图7 催化剂焙烧温度对蔗糖水解反应的影响

Fig. 7 Influence of calcining temperature of catalysts on hydrolysis of sucrose

从图9可见,随着硅锆比从3增加到5,乙酰丙酸的收率逐渐下降。硅锆比为3条件下制备的固体酸

催化剂的活性最高,硅锆比为 5 条件下制备的固体酸催化剂的活性最低。这是由于随着硅锆比的增加,硅会掩盖催化剂表面的活性位而降低催化剂活性,乙酰丙酸的收率随之下降。结合图 6 可知,随着硅锆比的增加,催化剂的比表面积减小,活性中心数量减少,活性降低,乙酰丙酸收率也随之下降。

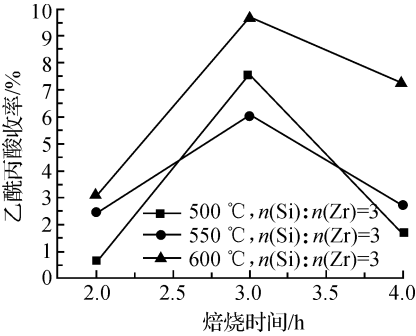


图 8 催化剂焙烧时间对蔗糖水解反应的影响

Fig. 8 Influence of calcining time of catalysts on hydrolysis of sucrose

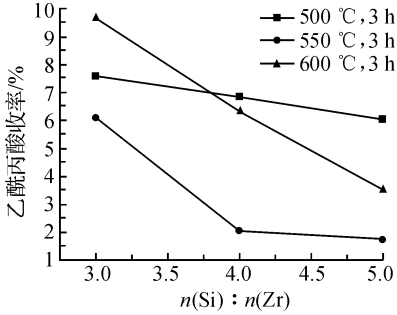


图 9 催化剂的硅锆比对蔗糖水解反应的影响

Fig. 9 Influence of ratio of  $n(\text{Si})/n(\text{Zr})$  in catalysts on hydrolysis of sucrose

3 结 语

综上所述,制备条件如焙烧温度、焙烧时间及  $n(\text{Zr}) : n(\text{Si})$  的比例不同,对催化剂的结构和性能具有一定的影响。焙烧温度 500 °C,焙烧时间 4 h,硅锆比 1 : 4 时制备的催化剂的比表面积最大。制备条件不同的催化剂红外谱图差异较小。焙烧温度 600 °C,焙烧时间 3 h,硅锆比 1 : 3 时,催化剂用于蔗糖水解制备乙酰丙酸的收率较大,乙酰丙酸收率为 17.4 %。

参考文献:

[1] 刘文明,黄小强,肖青,等. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  的制备、表征及催化合成 D,L-丙交酯[J]. 分子催化,2008,22(6):519-525.

[2] 叶天旭,张予辉,刘京燕,等. 负载型磷钨酸催化剂的制备表征及其催化性能[J]. 石油学报,2010,26(1):104-109.

[3] CHEN F T, MA H Z, WANG B. Cobalt modified solid superacid assisted electrochemical reaction of toluene with methanol[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,147:964-970.

[4] SATOSHI F, HIROMI M, KAZUSHI A, et al. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia[J]. Applied Catalysis A: General,2004,269(1/2):187-191.

[5] YANG H, LU R, SHEN L C, et al. Preparation, characterization and catalytic activity of sulfated zirconia-silica nanocrystalline catalysts[J]. Materials Letters,2003,57:2572-2579.

[6] 何洋,孙炜岩,仲崇娜,等. 磁性固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备研究[J]. 化学工程师,2009,23(8):4-8.

[7] 赵蔡斌,王占领,靳玲侠.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  固体超强酸的制备及催化活性研究[J]. 四川化工,2008,11(2):6-9.

[8] 张杰家,窦春光,王佰亮,等.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  固体超强酸催化剂的研制[J]. 当代化工,2007,36(4):393-397.

[9] 张云怀,徐溢,陈昌国,等. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  形成机理的研究[J]. 重庆大学学报,1999,22(1):79-83.

[10] KAZUSHI A, HIROMI M, MAKOTO H, et al. Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes[J]. Catalysis Today,2003,81:17-30.