

多级孔 WO_3/ZrO_2 固体酸催化剂的制备与表征陈崇城^{1,2}, 陈航榕^{1,a}, 俞建长^{2,b}, 叶争青¹, 施剑林¹¹中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050²福州大学材料学院, 福建福州 350108

摘要: 采用复合模板表面活性剂辅助水热法一步合成了 WO_3/ZrO_2 多级孔固体酸催化剂, 并应用X射线衍射、低温 N_2 吸附-脱附、拉曼光谱及 NH_3 程序升温脱附对催化剂进行了表征. 结果表明, WO_3 的引入使得 WO_3/ZrO_2 催化剂的比表面积增大, 表面的酸中心明显增加. 在乙酸和正丁醇的酯化反应中, WO_3/ZrO_2 多级孔固体酸催化剂表现出较高的催化活性, 并具有一定的重复使用性能. 当 WO_3 负载量为20%时, 经550 °C焙烧5 h的 WO_3/ZrO_2 固体酸催化剂性能最佳.

关键词: 氧化钨; 氧化锆; 多级孔; 固体超强酸; 乙酸; 正丁醇; 酯化; 乙酸乙酯; 重复使用性

中图分类号: O643

文献标识码: A

收稿日期: 2010-12-12. 接受日期: 2011-01-29.

^a通讯联系人. Tel: (021)53412706; Fax: (021)52413122; E-mail: hrchen@mail.sic.ac.cn

^b通讯联系人. Tel: (0591)83717779; Fax: (0591)22866537; E-mail: jcyu@fzu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (50872140).

Preparation and Characterization of WO_3/ZrO_2 Solid Acid Catalyst with Hierarchically Porous StructureCHEN Chongcheng^{1,2}, CHEN Hangrong^{1,a}, YU Jianchang^{2,b}, YE Zhengqing¹, SHI Jianlin¹¹Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China²College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China

Abstract: WO_3/ZrO_2 solid acid catalyst with hierarchically porous structure was prepared by the one-pot hydrothermal method involving templating from a composite surfactant. The catalyst samples were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption, Raman spectroscopy and NH_3 temperature-programmed desorption. The results indicated that WO_3 doping significantly increased the BET surface area and provided more surface acid centers. The esterification of acetic acid and butanol showed that the hierarchically porous WO_3/ZrO_2 solid acid catalyst has excellent catalytic activity and reusability. The 20% WO_3/ZrO_2 sample calcined at 550 °C for 5 h has the highest catalytic activity.

Key words: tungsten oxide; zirconia; hierarchical pore; solid superacid; acetic acid; *n*-butanol; esterification; butyl acetate; reusability

Received 12 December 2010. Accepted 29 January 2011.

^aCorresponding author. Tel: +86-21-53412706; Fax: +86-21-52413122; E-mail: hrchen@mail.sic.ac.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-591-83717779; Fax: +86-591-22866537; E-mail: jcyu@fzu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (50872140).

固体超强酸具有反应选择性好, 不产生酸性废水, 易与产品分离, 对设备没有腐蚀等优点, 是当前工业研究领域的热点^[1~3]. 硫酸促进的固体超强酸具有制备简单, 对水稳定性好, 酸性强活性高且腐蚀性小等优点, 因而被认为是一种具有重要应用前景的

绿色催化剂^[4~6]; 但该催化剂容易因积炭而失活从而制约了它的工业化应用^[7~10]. 近年来, 一类非硫酸化的复合氧化物型固体超强酸由于不存在硫酸根离子流失而导致失活而引起了广泛的关注, 其中以 WO_3/ZrO_2 和 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 等体系最为引人注目^[10~14].

这类固体超强酸的酸强度比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 稍低,但在液相反应中的热稳定性更高,并且在 H_2 , O_2 和 H_2O 的环境下均保持稳定^[15];活性组分不易流失,可用于高温及液相反应,因而具有更好的应用前景^[16,17]. 目前这类催化剂的制备多是传统的固相法^[18,19]和液相化学共沉淀法^[20]. 所制催化剂的比表面积较小,结构不易调控,催化活性难以得到最大程度的发挥. 因此,探索新型、长寿命、酸性强度可控和高稳定的超强酸催化剂的制备和改性技术具有非常重要的理论和现实意义.

本文拟采用复合模板表面活性剂辅助水热法一步合成具有多级孔结构的介孔 ZrO_2 基复合氧化物型固体超强酸催化剂,利用多级孔材料高的比表面积和孔体积,使其具有较多的活性中心、较强的吸附和传质能力,以期提高其催化活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取 4.5 g 聚氧乙烯月桂醚(BRIJ 35, 高级纯, J&K)和 3.7 g 聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(P123, AR, Sigma)溶于 100 ml 水中,加入一定量的磷钨酸($\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团)搅拌 3 h,使其完全溶解. 再将 10 ml 正丙醇锆逐滴加入到该溶液中,搅拌 12 h 至混合液呈均匀的乳浊液. 将混合液转移到水热釜中,在一定温度下水热 24 h. 用乙醇溶液洗涤所得样品过滤后,在 100 °C 干燥过夜. 将所制粉末置于 550 °C 焙烧 5 h. 作为参照样品,采用传统浸渍法制备的 WO_3 负载量为 20% 的样品记为 20% $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{c})$.

1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)测试在 Rigaku D/Max-2200PC 型 X 射线衍射仪上进行. Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA. 样品的比表面积和孔径分布在 Micromeritics Tristar 3000 型孔径分析仪上测得. 样品在 He 气中于 120 °C 预处理,再于液氮温度下进行 N_2 吸附-脱附实验. 透射电镜(TEM)和成分分析(EDS)采用 JEOL 200CX 型 TEM. 扫描电镜(SEM)为 JEOL JSM6700F 型 SEM. 样品的拉曼光谱(Raman)采用 BT R111-785 MiniRam 型拉曼光谱仪,激发光源 532 nm,分辨率 10 cm^{-1} ,输出功率 >300 mW,光栅 1200,光谱测定范围 $200\sim 1200\text{ cm}^{-1}$.

氨程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$)采用 TP-5080 全自动吸附仪. 催化剂用量为 50 mg,先在 400 °C 用 N_2 吹扫,以去除样品孔道内残存的气体分子. 随后冷却到 100 °C,吸附 2% $\text{NH}_3\text{-98\% N}_2$,吸附饱和后以 15 °C/min 升至 900 °C,用 TCD 检测器来检测脱附信号.

1.3 催化剂的评价

在三颈烧瓶中加入正丁醇和乙酸(摩尔比为 1.5:1),体系中催化剂的含量为 3%,于 120 °C 反应. 每隔 1 h 取样 20 μl ,在 Agilent GC-MS 型色-质联用仪上分析,以 1,3,5-三甲基苯为内标,柱温从 25 °C,以 10 °C/min 进行程序升温.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

图 1 为不同 WO_3 负载量的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品的 XRD 谱. 可以看出,所有样品在 $2\theta = 30.5^\circ$ 处出现强而尖锐的衍射峰,对应于四方相 ZrO_2 的衍射峰. 当 WO_3 负载量为 5% 时,样品上还出现微弱的单斜相 ZrO_2 的衍射峰. 随着 WO_3 负载量的增加,单斜相 ZrO_2 衍射峰消失,表明适量 WO_3 的加入能有效阻止 ZrO_2 由四方相向单斜相转变,有利于形成酸催化活性较高的四方相 ZrO_2 . 还可以看出,所有样品均未出现 WO_3 的特征衍射峰. 这表明 WO_3 可能以无定形或纳米晶的形式高度分散于 ZrO_2 中.

表 1 为纯的多级孔氧化锆试样和不同 WO_3 负载量的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品经 550 °C 煅烧 5 h 后的低

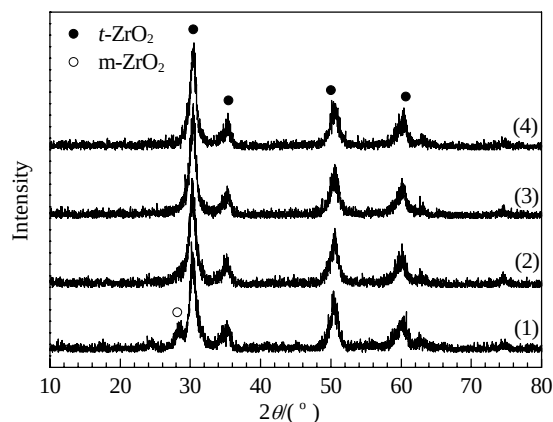


图 1 不同 WO_3 负载量的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of the WO_3/ZrO_2 samples with different WO_3 loading. (1) 5% WO_3/ZrO_2 ; (2) 10% WO_3/ZrO_2 ; (3) 15% WO_3/ZrO_2 ; (4) 20% WO_3/ZrO_2 .

温 N₂-吸附分析数据. 可以看出, 利用非离子型复合表面活性剂 P123 和 Brij35 制得的 WO₃/ZrO₂ 样品具有典型介孔结构和较大的比表面积. WO₃ 的引入较未负载的试样能显著地提高样品的比表面积, 但随着 WO₃ 负载量的增加, WO₃/ZrO₂ 样品的比表面积逐渐降低. 这说明适当的 WO₃ 负载量有助于提高固体酸催化剂的比表面积.

表 1 纯的多级孔氧化锆与不同 WO₃ 负载量的 WO₃/ZrO₂ 催化剂试样的结构参数

Table 1 Porous structure properties of the WO₃/ZrO₂ samples with different WO₃ loading

Sample	BET surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
ZrO ₂	115	4.1	0.23
5%WO ₃ /ZrO ₂	177	4.4	0.16
10%WO ₃ /ZrO ₂	175	3.4	0.18
15%WO ₃ /ZrO ₂	169	4.2	0.19
20%WO ₃ /ZrO ₂	153	2.7	0.21
25%WO ₃ /ZrO ₂	142	3.9	0.17
30%WO ₃ /ZrO ₂	127	3.2	0.19

图 2 为 15%WO₃/ZrO₂ 样品的 SEM 和 TEM 照片. 可以看出, 所制备的样品不仅具有 200~600 nm 的大孔结构, 而且在大孔墙体之间还分布着均匀的蠕虫状介孔, 说明材料具有多级孔的结构特征, 并且 WO₃ 与 ZrO₂ 复合均匀, 没有产生分相结构.

表 2 为对应图 2(d) 区域的能谱分析结果. 可以看出, 该介孔区域同时存在 W 与 Zr 的信号, 并且由 W/Zr 的原子比可算得 WO₃/ZrO₂ 的质量比为 14.7%.

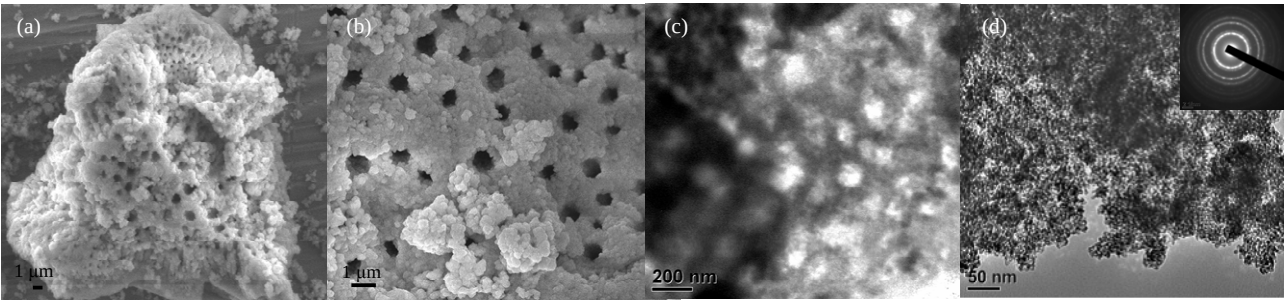


图 2 15%WO₃/ZrO₂ 样品的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 2. SEM and TEM images of 15%WO₃/ZrO₂ sample. (a), (b) SEM; (c), (d) TEM (the insert is the corresponding selected diffraction pattern).

表 2 对应图 2(d) 区域的能谱分析结果
Table 2 The EDS results corresponding to Fig. 2(d)

Element	Peak area	Area sigma	K factor	Weight (%)	Weight sigma (%)	Atom (%)
O	837	54	1.810	26.84	1.81	69.16
Zr	2107	148	1.699	63.36	2.27	28.64
W	348	63	1.590	9.80	1.68	2.20

这与理论值接近, 可见本文所用方法可以成功实现 WO₃ 在 ZrO₂ 中的均匀负载.

2.2 Raman 结果

图 3 为不同 WO₃ 负载量的 WO₃/ZrO₂ 催化剂的 Raman 谱. 位于 185, 273 和 380 cm⁻¹ 处的拉曼振动峰对应于单斜相的 ZrO₂; 位于 314, 460 和 644 cm⁻¹ 处的振动峰对应于四方相的 ZrO₂ [21]; 位于 854 cm⁻¹ 处的振动峰对应于无定形或结晶度差的 WO₃ 纳米粒子 [16]; 位于 950 cm⁻¹ 附近振动峰对应于 Zr-O-W 键的特征振动 [22]. 可以看出, 随着 WO₃ 负载量的增加, 样品中单斜相 ZrO₂ 逐渐减少, 而四方相 ZrO₂ 逐渐增加. 这与 XRD 结果一致. 当 WO₃ 负载量为 20% 时, 样品

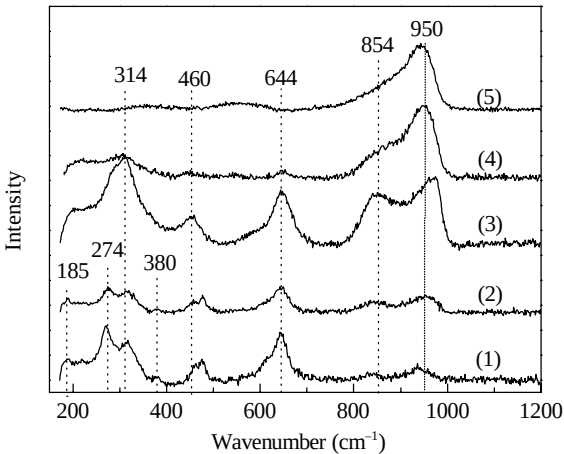


图 3 不同 WO₃ 负载量的 WO₃/ZrO₂ 催化剂的 Raman 谱
Fig. 3. Raman spectra of the WO₃/ZrO₂ samples with different WO₃ loading. (1) 5%WO₃/ZrO₂; (2) 10%WO₃/ZrO₂; (3) 20%WO₃/ZrO₂; (4) 25%WO₃/ZrO₂; (5) 30%WO₃/ZrO₂.

中主要为四方相 ZrO_2 , 少量为无定形 WO_3 纳米粒子. 随着 WO_3 负载量的增加, 四方相 ZrO_2 和无定形 WO_3 纳米粒子所对应的振动峰逐渐消失, 而 Zr-O-W 键的特征峰逐渐增强. 这表明催化剂逐渐由少量 WO_3 分散负载型的四方相 ZrO_2 转化成 ZrO_2 与无定形 WO_3 纳米粒子相互作用形成的 Zr-O-W 键结构为主. 综上所述, 当 WO_3 负载量为 20% 时, 所制样品中四方相 ZrO_2 的含量最高, 同时产生较多的 W 与 Zr 相互作用产生的物种. 由于四方相 ZrO_2 的酸催化活性较高, 而 W 与 Zr 相互作用物种形成有利于催化剂表面酸性位的增加, 两者的协同作用使得 20% WO_3/ZrO_2 催化剂具有较好的催化性能.

2.3 NH_3 -TPD 分析

图 4 为不同 WO_3 负载量的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品的 NH_3 -TPD 谱. 一般地, 低温脱附峰 (25~200 °C) 对应于弱酸中心, 而中温峰 (200~400 °C) 对应于中强酸中心, 高温峰 (400 °C 以上) 对应于强酸中心; 脱附峰面积则代表酸量的大小. 可以看出, WO_3/ZrO_2 催化剂的 NH_3 脱附峰主要集中在 200 和 900 °C 左右, 且以中强酸为主. 在 WO_3 负载量 $\leq 20\%$ 的催化剂上以强酸中心为主, 而当 WO_3 负载量 $> 25\%$ 时, 催化剂则以中强酸为主. 其中 20% WO_3/ZrO_2 不仅具有较多的中强酸, 同时还具有最多的强酸中心; 且脱附峰面积最大, 即总酸量最多. 这与 Raman 结果相一致. 另外, 采用浸渍法制备的 20% $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{c})$ 样品的强酸量和总酸量不及 20% WO_3/ZrO_2 样品. 这说明多级孔的

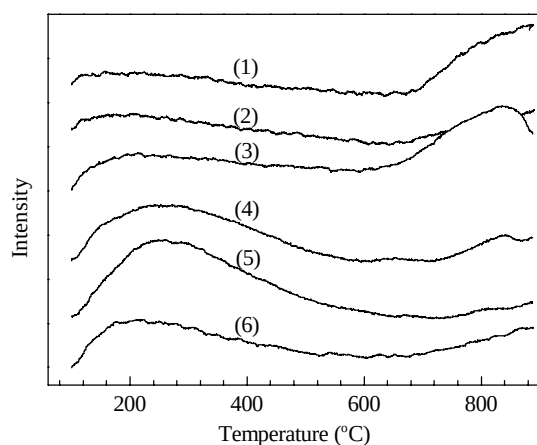


图 4 不同 WO_3 负载量的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品的 NH_3 -TPD 谱

Fig. 4. NH_3 -TPD profiles of the WO_3/ZrO_2 samples with different WO_3 doping. (1) 5% WO_3/ZrO_2 ; (2) 10% WO_3/ZrO_2 ; (3) 20% WO_3/ZrO_2 ; (4) 25% WO_3/ZrO_2 ; (5) 30% WO_3/ZrO_2 ; (6) 20% $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{c})$.

结构可显著提高 WO_3/ZrO_2 催化剂的表面强酸位和总酸量, 有利于提高催化剂的催化活性.

2.4 WO_3/ZrO_2 催化剂上的酯化反应性能

图 5 为不同 WO_3 负载量的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品上乙酸和正丁醇的酯化反应性能. 可以看出, WO_3/ZrO_2 催化剂上的酯化反应活性较纯 ZrO_2 上明显提高. 由于 WO_3 的负载使得催化剂的表面酸性位明显增加, 多级孔结构使得反应物能够更充分地 与孔道内的活性中心接触, 因而催化剂活性提高. 随着 WO_3 负载量的增加, WO_3/ZrO_2 催化剂活性先逐渐提高后逐渐降低, 至 20% 时, 活性最高 (反应 5 h 时正丁醇转化率达 100%). 这是由于 WO_3 负载量较低时不能提供足够多的表面酸性位; 而当 WO_3 负载量过高时, 则有可能堵塞孔道而使得催化剂表面活性位不能充分利用, 导致催化剂活性降低.

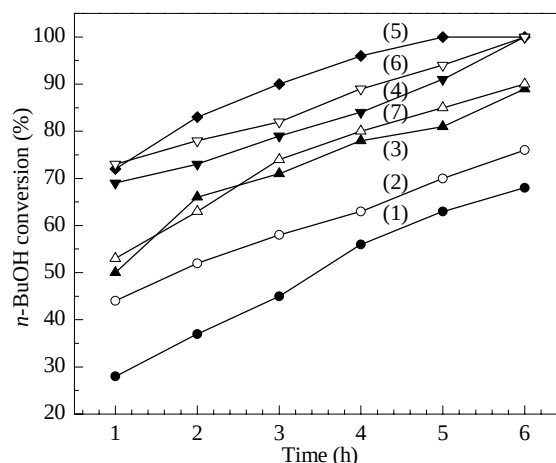


图 5 不同 WO_3 负载量的 WO_3/ZrO_2 催化剂样品上乙酸和正丁醇的酯化反应性能

Fig. 5. Esterification of acetic acid and n -butanol over the WO_3/ZrO_2 samples with different WO_3 loading. (1) ZrO_2 ; (2) 5% WO_3/ZrO_2 ; (3) 10% WO_3/ZrO_2 ; (4) 15% WO_3/ZrO_2 ; (5) 20% WO_3/ZrO_2 ; (6) 25% WO_3/ZrO_2 ; (7) 20% $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2(\text{c})$. Reaction conditions: $n(n\text{-BuOH})/n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.5$; $w(\text{catalyst}) = 3\%$; 120 °C. The (c) after 20% WO_3/ZrO_2 means that the sample was prepared by conventional impregnation method (as a reference sample).

2.5 催化剂的重复使用性能

由于反应过程中硫酸根离子在催化剂表面容易流失, 因此一般的硫酸促进型固体酸催化剂的重复使用性都较差. 本文考察了 20% WO_3/ZrO_2 催化剂的重复使用性能, 结果见表 3. 本文所制得的 20% WO_3/ZrO_2 催化剂重复使用 4 次后, 转化率为 100%; 使用 6 次后, 转化率为 82%. 其性能明显高于

表 3 不同催化剂样品在酯化反应中的重复使用性能

Tabal 3 Reusablity of different WO₃/ZrO₂ catalyst samples in the esterification

Sample	Conversion (%)					
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
20%WO ₃ /ZrO ₂ (s)	100	94	87	74	—	—
20%WO ₃ /ZrO ₂	100	100	100	100	89	82
20%WO ₃ /ZrO ₂ (c)	84	82	76	71	—	—

The (s) after 20%WO₃/ZrO₂ means that the sample was prepared with SO₄²⁻ a promoter.

负载 SO₄²⁻ 的样品 (20%WO₃/ZrO₂(s)) 和浸渍法制备的样品 (20%WO₃/ZrO₂(c)).

可见, 金属负载型的固体酸催化剂具有更好的重复使用性能, 其原因有: (1) 没有硫酸根离子在溶剂中的流失, 有效地保持了材料的催化活性; (2) 采用直接掺杂法将 WO₃ 负载于非晶化的 ZrO₂ 介孔基体中, 并经高温焙烧, 使 WO₃ 和基体紧密结合, 有效降低了反应过程中酸性位的流失; (3) 多级的孔道结构在增加活性酸中心数量的同时也能有效地降低催化剂的酸量损失; (4) WO₃ 的负载能够诱导催化剂表面产生更多的酸性位中心, 极大地增强催化剂酸性.

3 结论

采用复合模板剂水热法一步制得具有多级孔结构的 WO₃/ZrO₂ 复合氧化物型固体酸催化剂, WO₃ 物种以无定形或纳米晶的状态高度分散于 ZrO₂ 基体中, 有效地增加了催化剂表面的酸中心, 并且 WO₃ 的负载能有效地抑制 ZrO₂ 由四方相向单斜相转变, 因而催化剂性能增强. 同时, 多级孔结构明显提高了材料的比表面积, 增加了材料表面的强酸中心和总酸量, 从而提高了催化剂活性, 并且还能够有效地降低反应过程中的酸性流失, 具有更好的重复使用性能.

参 考 文 献

- 徐少华. 太原师范学院学报 (自然科学版) (Xu Sh H. *J Taiyuan Teach College (Natur Sci Ed)*), 2003, **2**(3): 63
- 张旭, 宋华. 当代化工 (Zhang X, Song H. *Cont Chem Ind*), 2010, **39**: 183
- 蒋文伟. 精细化工 (Jiang W W. *Fine Chem Chemicals*), 1997, **14**: 46
- 曾健青, 罗庆云, 王琴, 钟炳. 石油化工 (Zeng J Q, Luo Q Y, Wang Q, Zhong B. *Petrochem Technol*), 1994, **23**: 191
- Lecarpentier S, van Gestel J, Thomas K, Gilson J P, Houalla M. *Appl Catal A*, 2010, **374**: 137
- 曹小华, 占昌朝, 任杰, 谢宝华, 黄星星, 陶春元. 石油化工 (Cao X H, Zhan Ch Ch, Ren J, Xie B H, Huang X X, Tao Ch Y. *Petrochem Technol*), 2010, **39**: 36
- 张娟娟, 宋月芹, 张艺菲, 周晓龙, 金亚清, 徐龙伢. 催化学报 (Zhang J J, Song Y Q, Zhang Y F, Zhou X L, Jin Y Q, Xu L Y. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 374
- Reddy B M, Patil M K. *Chem Rev*, 2009, **109**: 2185
- 卢冠忠, 江娴, 王筠松. 工业催化 (Lu G Zh, Jiang X, Wang Y S. *Ind Catal*), 1994, **2**(2): 14
- 宋华, 杨东明, 李锋, 刘全夫, 徐骞. 化工进展 (Song H, Yang D M, Li F, Liu Q F, Xu Q. *Chem Ind Eng Progr*), 2007, **26**: 145
- 高滋, 陈建民, 姚宇宁, 华伟明, 缪长喜. 高等学校化学学报 (Gao Z, Chen J M, Yao Y N, Hua W M, Miao Ch X. *Chem J Chin Univ*), 1995, **16**: 111
- Wang L X, Xu Sh L, Chu W L, Yang W Sh. *Catal Today*, 2010, **149**: 163
- 龚磊峰, 吕元, 丁云杰, 林荣和, 李经伟, 董文达, 王涛, 陈维苗. 催化学报 (Gong L F, Lü Y, Ding Y J, Lin R H, Li J W, Dong W D, Wang T, Chen W M. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 1189
- Cortés-Jácome M A, Angeles-Chavez C, López-Salinas E, Navarrete J, Toribio P, Toledo J A. *Appl Catal A*, 2007, **318**: 178
- Zhang X, He D H, Zhang Q J, Ye Q, Xu B Q, Zhu Q M. *Appl Catal A*, 2003, **249**: 107
- Santiesteban J G, Vartuli J C, Han S, Bastian R D, Chang C D. *J Catal*, 2007, **168**: 431
- 吕恩雄. 精细石油化工 (Lü E X. *Spec Petrochem*), 1994, (3): 49
- 毛东森, 卢冠忠, 陈庆龄, 卢文奎. 化学通报 (Mao D S, Lu G Zh, Chen Q L, Lu W K. *Chemistry*), 2001, **64**: 278
- 程时标, 许柏庆, 吴巍. 石油学报 (Cheng Sh B, Xu B Q, Wu W. *Acta Petrol Sin*), 2002, **18**(4): 1
- Liu H Y, Ma Zh, Chu Y, Sun W D. *Colloids Surf A*, 2006, **287**: 10
- López D E, Suwannakarn K, David A, Goodwin J G Jr. *J Catal*, 2007, **247**: 43
- Ross-Medgaarden E I, Knowlesb W V, Kim T, Michael S W, Wu Zh, Christopher J K, Israel E W. *J Catal*, 2008, **256**: 108