

表征固体超强酸性的新方法—— 正丁烷异构化反应的原位¹³C MAS NMR 谱

马卓娜 胡军成 范康年 曹勇 贺鹤勇* 高滋*
(复旦大学化学系 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200433)

摘要 室温下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂(SZ)上¹³C标记的正丁烷异构化反应的原位¹³C MAS NMR 谱研究表明:其反应动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 一级可逆表面反应动力学公式,由该动力学公式计算得到的反应速率常数可以用于衡量固体催化剂的表面超强酸性.这种新的表征方法显示采用一步-醇热-超临界干燥综合技术合成的SZ催化剂不仅比表面和硫酸根含量高,而且其超强酸性和异构化反应活性均明显优于常规法合成的催化剂,具有良好的应用前景.
关键词 硫酸氧化锆,表征,正丁烷异构化,超强酸性,¹³C MAS NMR 谱

A New Method for Characterization of Solid Superacidity: In situ ¹³C MAS NMR Study of Butane Isomerization on Catalysts

MA, Zhuo-Na HU, Jun-Cheng FAN, Kang-Nian CAO, Yong HE, He-Yong* GAO, Zi*
(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials,
Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract *In situ* ¹³C MAS NMR study of ¹³C-labeled *n*-butane isomerization on sulfated zirconia (SZ) catalysts shows that the kinetics of *n*-butane isomerization on SZ catalyst at ambient temperature are well represented by Langmuir-Hinshelwood equation for a reversible first order surface reaction. The calculated isomerization reaction rate constant can be used as a measure of the solid superacidity of the catalysts. The new characterization method reveals that SZ catalysts synthesized from a combined one pot-alcohol thermal-supercritical fluid drying technique not only have high surface area and high sulfate content but their superacidity and isomerization activity are also much higher than those of the conventional SZ catalysts, which is very desirable from the practical point of view.

Keywords sulfated zirconia, characterization, butane isomerization, superacidity, ¹³C MAS NMR spectroscopy

随着环境保护日益受到重视,化学和炼油工业中的液体酸催化剂逐渐被固体酸催化剂取代.1962年 Holm 和 Bailey^[1]首先发现 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的催化性能优于工业化的 $\text{Pt}/\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.1979年起 Arata 等^[2-3]对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂进行了较详细的研究,发现该催化剂在室温下可以使正丁烷异构化.并且采用 Hammett 指示剂方法观察到其酸强度比100% H_2SO_4 高 10^4 倍,因而将之称为固体超强酸.自此以后, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$ 类催化剂引起了广泛的关注,有关它们的合成、表征和催化应用等方面的文章不胜枚举,详细情况可查阅已发表的综述性文章^[4,5].

最常见的固体超强酸的表征方法有 Hammett 指示剂法^[2,3,6]、程序升温脱附法^[7]、量热法^[8]和典型反应法^[9]等.这些方法各有利弊,例如 Hammett 指示剂法不适宜于有色样品,程序升温脱附法中碱性探针分子有可能在催化剂上发生氧化反应^[10],典型反应法测定的是样品的相对值等等.因而,必须根据不同的样品选择合适的方法,或者采用多种方法同时测定,相互补充和印证.

本文介绍了一种新的利用原位固体核磁共振技术表征固体超强酸性的方法.原位固体核磁共振技术可以跟踪¹³C标记原子在反应中的行为,定量检测气态分子和吸附态分

* E-mail: heyonghe@fudan.edu.cn; zigao@fudan.edu.cn

Received March 6, 2003; revised April 29, 2003; accepted May 20, 2003.

教育部科学技术重点项目,国家杰出青年基金(No. 20005310)和国家重点基础发展规划项目(No. 200077507).

子,成功地用于低碳烷烃反应机理的研究^[11,12]. 本工作利用连续测定室温下¹³C标记的正丁烷异构化反应的原位固体核磁共振谱,得到异构化反应的动力学曲线,由计算的反应速率常数表示样品的超强酸性. 同时本文还通过用该法对不同的催化体系进行分析比较,验证了方法的可靠性和实用性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按常规方法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (SZ) 催化剂. 方法如下:以浓氨水沉淀 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液得到无定形氢氧化锆,经过滤、洗涤和干燥后,研磨成粉末,再以 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 浸渍 30 min, 650°C 焙烧 3 h. $\text{Al}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂 (SZA) 亦用同样的方法制备,只是在 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,使制得的催化剂中含 3.0 mol % Al_2O_3 .

用一步法制备 SZ 催化剂. 方法如下:将 0.02 mol 的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80 mL 60°C 的无水乙醇,缓慢滴加 20 mL 含有 0.005 mol H_2SO_4 的无水乙醇. 将此混合溶液于 60°C 搅拌 0.5 h,转移至 100 mL 的高压釜,在 120°C 加热 4 h,冷却至室温,得凝胶状物质. 干燥方式分为两种. 一种是在空气中 110°C 加热 12 h,得干凝胶,研磨后分别在 550°C 和 650°C 焙烧 3 h,样品依次记为 XSZ550 和 XSZ650. 第二种采用超临界干燥,将凝胶转移至 500 mL 高压釜,加入 210 mL 无水乙醇,然后充入 7.0 MPa 的高纯氮气,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 280°C ,形成超临界状态的乙醇 (280°C , 11.0 MPa),缓慢干燥 1 h 后释放氮气,冷却至室温,分别在 550°C 和 650°C 焙烧 3 h,样品依次记为 ASZ550 和 ASZ650.

1.2 催化剂表征

样品的 XRD 分析在 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu K 靶辐射 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$. 比表面积在 Micromeritics TriStar 3000 Analyzer 吸附仪上测定,吸附质为 N_2 ,液氮温度下吸附. 硫含量分析在 Thermo E. IRIS Duo ICP 发射光谱仪上进行.

1.3 核磁共振测试

准确称量 200 mg 的催化剂,装入自制的外径为 5.56 mm 的玻璃样品管中,在 300°C 抽真空 ($< 0.04 \text{ Pa}$) 活化 2 h 后,按照每 mol 催化剂吸附 0.01 mol 正丁烷的比例在 -196°C 下将标记气体 $1\text{-}^{13}\text{C}$ 正丁烷 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.; ¹³C 富集度 99%) 充入样品管,并在液氮温度下将样品管上部仔细熔融密封,获得高度对称的密封样品管. 由于正丁烷在固体超强酸上室温下即可发生异构化反应,所以样品管在测试前保存在液氮中.

质子去耦的原位¹³C魔角旋转核磁共振(¹³C MAS NMR)测试在 Bruker Avance DSSX300 NMR 谱仪上进行. 采用外径为 7 mm 的氧化锆转子,¹³C 频率为 75.5 MHz,90 脉冲(4 μs),弛豫延迟时间 10 s,四甲基硅烷(TMS)作为¹³C的化学位移外标. t 时间体系内反应物和产物的浓度按下式计算:

$$Y_{i,t} = \frac{I_{i,t}}{I_{i,0}} \times 100\%$$

式中 $I_{i,0}$, $I_{i,t}$ 分别表示反应物和产物 i 在开始和 t 时间的核磁共振峰面积.

2 结果与讨论

2.1 正丁烷异构化反应的¹³C MAS NMR谱

图 1 为 22 min 时 $1\text{-}^{13}\text{C}$ 正丁烷在 SZ 催化剂上发生异构化反应的部分质子去耦的原位¹³C MAS NMR 图谱. 反应 20 min 时,在 12.9 处检测到了一个强峰,对应于反应物 $1\text{-}^{13}\text{C}$ 正丁烷的 CH_3 基团. 同时在 25.4 和 23.8 处检测到两个弱峰,根据化学位移判断,前者对应于重排产物 $2\text{-}^{13}\text{C}$ 正丁烷的

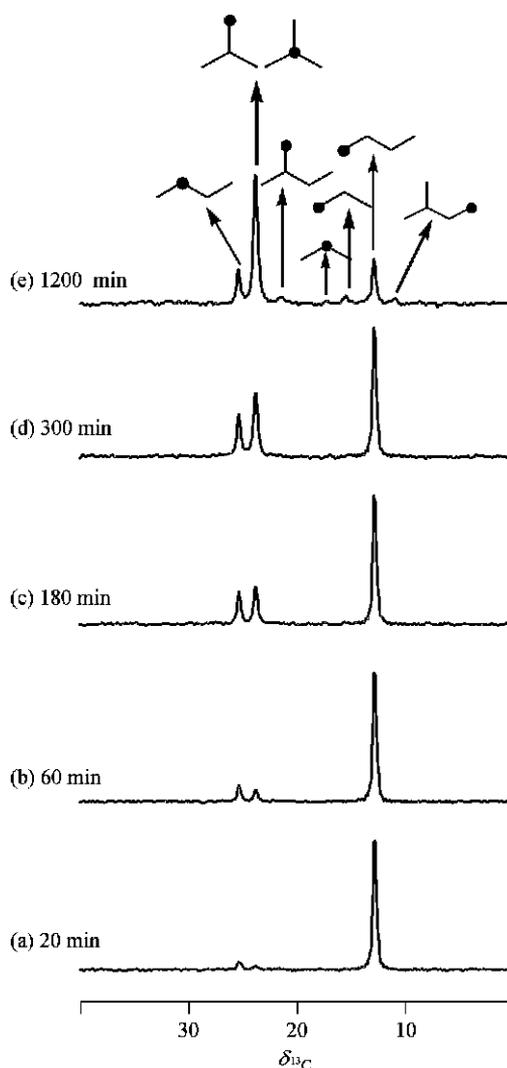
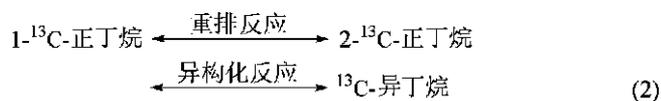
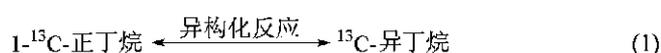


图 1 SZ 催化剂上 $1\text{-}^{13}\text{C}$ 正丁烷异构化反应的质子去耦¹³C MAS NMR 谱

Figure 1 Proton decoupled ¹³C MAS NMR spectra obtained in the course of $1\text{-}^{13}\text{C}$ n -butane isomerization on SZ catalyst at 22

CH₂ 基团,后者对应于异构化产物¹³C-异丁烷(1-¹³C-异丁烷和2-¹³C-异丁烷)的CH₃和CH基团.随着反应进行,12.9的峰逐渐减弱,23.8的峰逐渐增强,而25.4的峰则先增加后略有减少.反应10 h后,在15.6和17.2处观察到两个对应于1-¹³C-丙烷和2-¹³C-丙烷的弱峰,在10.8和21.5处观察到两个对应于4-¹³C-异戊烷和2-¹³C-异戊烷的弱峰,表明异构化反应过程中出现了很少量的烷基化-断裂副反应,生成C₃和C₅烷烃.

由连续纪录的¹³C MAS NMR 图谱,计算反应物和主要产物的浓度,并对反应时间作图,得到图2a中的动力学曲线.根据图中1-¹³C-正丁烷,2-¹³C-正丁烷和¹³C-异丁烷的变化规律,该反应有可能是一个平行-连串反应:



上述反应中重排反应比异构化反应容易进行,而异构化反应是整个反应的速率决定步骤,因而2-¹³C-正丁烷的浓度在反应初期超过了¹³C-异丁烷,并在反应过程中保持了一定的量.在反应初期(<400 min),所观察到的¹³C标记化合物的总量始终在100%左右,说明我们检测到所有¹³C标记化合物,在反应初期没有生成核磁共振无法观察到的积碳.

在我们的实验条件下,样品管中注入的反应物含量极低,可以认为异构化反应主要在固体催化剂表面进行.Langmuir-Hinshelwood 一级可逆表面反应的动力学方程为^[13]:

$$r = \frac{d(P_{rC_4})}{dt} = \frac{kK_{rC_4}(P_{rC_4} - K_{rC_4}P_{rC_4}/K_{rC_4}K_{eq})}{(1 + K_{rC_4}P_{rC_4} + K_{rC_4}P_{rC_4})} \quad (3)$$

式中 k , P , K 和 K_{eq} 依次表示表面反应速率常数,分压,吸附平衡常数和反应平衡常数.在低压情况下,可以假设 $K_{rC_4} = tK_{rC_4}$ 和 $K_{rC_4}(P_{rC_4} + P_{rC_4}) \ll 1$. 因此,(3)式可简化为:

$$-\ln \left[1 - \left(1 + \frac{1}{K_{eq}} \right) \frac{P_{rC_4}}{P_{total}} \right] = kK_{rC_4} \left(1 + \frac{1}{K_{eq}} \right) t \quad (4)$$

取22 时正丁烷异构化反应的平衡常数 $K_{eq} = 4.661$,将时间和由核磁共振谱计算得到的异丁烷浓度代入(4)式,进行计算机拟合,实验数据与(4)式相当吻合,得到的拟合因子 $R = 0.998$,SZ 催化剂的 kK_{rC_4} 值为 $1.68 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.正丁烷异构化反应是典型的酸催化反应,文献中已多次用不同实验方法证明低温下催化剂的正丁烷异构化反应活性与其超强酸性有关^[3,9,14],因而,所得到的 kK_{rC_4} 值可用于表示催化剂超强酸性的强弱,下面将通过几个实际例子对此进行验证.

2.2 SZ 和 SZA 催化剂的比较

文献[8]已报导 Al 对 SZ 催化剂有促进作用,在 SZ 中添加少量的 Al,可以提高其正丁烷异构化反应活性,因为添加 Al 以后催化剂的比表面、硫酸根含量和表面酸性都有所增加.本文所用的 SZ 和 SZA 催化剂的性质列于表 1.

表 1 SZ 和 SZA 催化剂的性质
Table 1 Properties of SZ and SZA catalysts

	SZ	SZA
Surface area/ (m ² · g ⁻¹)	89	140
SO ₃ content/ (μmol · g ⁻¹)	411	799
Acid site/ (μmol · g ⁻¹) ^a	328	510
$kK_{rC_4} \times 10^9 / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ ^b	1.68	2.36
<i>R</i>	0.998	0.994

^aMicrocalorimetric method^[8]; ^b at 22 .

用¹³C MAS NMR 方法测定的 22 时 SZA 催化剂上正丁烷异构化反应动力学曲线示于图 2b.图中曲线形状与 SZ 催化剂十分相似,但反应速率明显加快,由此计算得到的正丁烷异构化反应速率常数为 $2.36 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,亦比 SZ 提高了 40%左右.此结果与文献[8]完全一致.

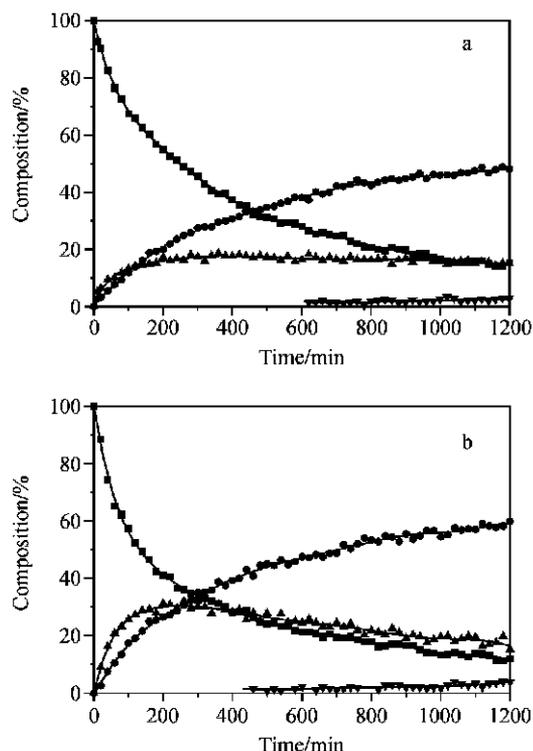


图 2 SZ 和 SZA 催化剂上 1-¹³C-正丁烷异构化反应动力学曲线

Figure 2 Kinetic curves of 1-¹³C-*n*-butane isomerization on different catalysts at 22 : (a) SZ; (b) SZA

○—1-¹³C-*n*-butane; △—¹³C-*iso*-butane and 2-¹³C-*iso*-butane; □—¹³C-*n*-butane; ▼—1-¹³C-propane and 2-¹³C-propane

2.3 一步法制备的 SZ 催化剂的表征

用常规方法制备的 SZ 催化剂的比表面有限,一般在 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 文献报道用醇热法^[15]或醇热法加超临界干燥^[16]可以制备比表面为 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右的 ZrO_2 微晶. 本文在这两种方法的基础上,用一步法直接硫酸化合成了 XSZ 和 ASZ 两类催化剂,它们的性质表征结果见表 2 和图 3.

表 2 XSZ 和 ASZ 催化剂的性质
Table 2 Properties of XSZ and ASZ catalysts

	XSZ550	XSZ650	ASZ550	ASZ650
Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	122	71	193	139
SO_3 content/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	681	416	756	431
$k_{K_{rC_4}} \times 10^9 / (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	3.21	1.05	2.83	2.02
R	0.992	0.994	0.995	0.994

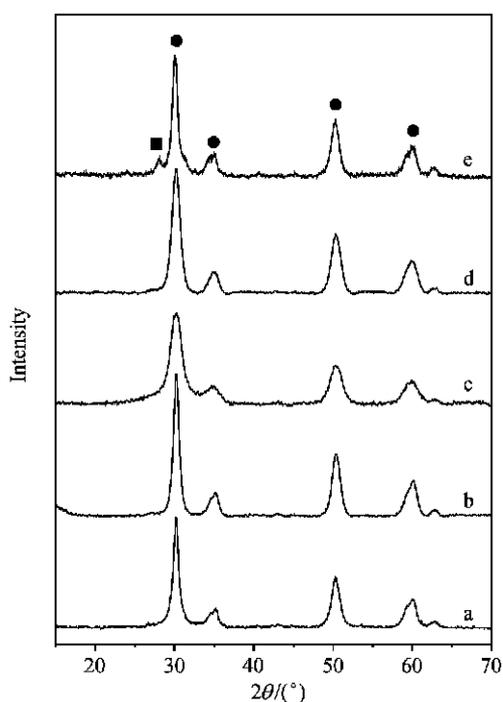


图 3 样品的 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of the samples (a) XSZ550; (b) XSZ650; (c) ASZ550; (d) ASZ650; (e) SZ

—■— monoclinic phase; —●— tetragonal phase

ZrO_2 晶化是形成超强酸的必要条件^[4,5]. 由图 3 可见,经焙烧以后所有的 ZrO_2 已经晶化,并且 XSZ 和 ASZ 两类样品中只出现四方晶相的 ZrO_2 ,而 SZ 样品中有少量的单斜晶相的 ZrO_2 . 另外, XSZ 和 ASZ 两种催化剂的比表面和硫酸根含量均明显高于 SZ 催化剂.

用¹³C MAS NMR 谱测定了 XSZ 和 ASZ 催化剂上正丁烷异构化反应动力学曲线,结果见图 4. 图中四种催化剂的反应速率有明显的差别,由动力学曲线计算得到的 $k_{K_{rC_4}}$ 值列于表 2. 从表 2 数据可以看到,550 焙烧的两种催化剂的比表面和硫酸根含量均高于 650 焙烧的催化剂和 SZ 催化

剂. 高比表面、高硫酸根含量以及单一的四方相结构均可能对提高超强酸性和异构化反应活性有利^[4,5],因而 XSZ550, ASZ550 异构化反应速率常数比常规法制备的 SZ 催化剂高 91% 和 68% 亦是顺理成章的.

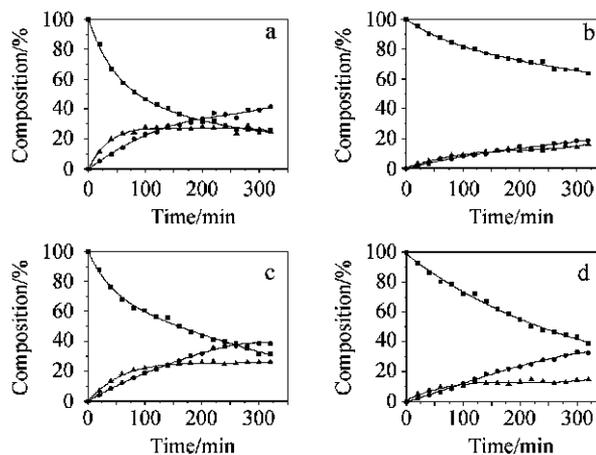


图 4 XSZ 和 ASZ 催化剂上 $1\text{-}^{13}\text{C}$ 正丁烷异构化反应动力学曲线

Figure 4 Kinetic curves of $1\text{-}^{13}\text{C}$ *n*-butane isomerization on different catalysts: (a) XSZ550; (b) XSZ650; (c) ASZ550; (d) ASZ650

—■— $1\text{-}^{13}\text{C}$ *n*-butane; —●— $1\text{-}^{13}\text{C}$ isobutane and $2\text{-}^{13}\text{C}$ isobutane; —▲— ^{13}C *n*-butane

3 结论

结果表明原位¹³C MAS NMR 谱测定室温下催化剂的正丁烷异构化反应速率常数是表征催化剂超强酸性的一种有效方法,其优点是测量条件比其它方法更接近于实际反应体系,便于将得到的结果与催化反应数据相关联. 采用此法测定了用一步-醇热法和一步-醇热-超临界干燥方法制备的各种 SZ 催化剂,发现它们不仅比表面和硫酸根含量高,而且超强酸性和异构化活性均明显高于常规方法合成的 SZ 催化剂,具有良好的应用前景.

References

- Holm, V. C. F.; Bailey, G. C. *US* 3032599, **1962** [*Chem. Abstr.* **1962**, 57, 3711d].
- Hino, M.; Kobayashi, S.; Arata, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6439.
- Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 851.
- Song, X. M.; Sayari, A. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **1996**, *38*, 329.
- Yadav, G. D.; Nair, J. J. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 1.

- 6 Hua, W.-M.; Chen, J.-M.; Gao, Z. *Petrochemical Technology* **1995**, *24*, 385 (in Chinese).
(华伟明, 陈建民, 高滋, 石油化工, **1995**, *24*, 385.)
- 7 Ebitani, K.; Konishi, J.; Horie, A.; Hattori, H.; Tanabe, K. *Acid-Base Catalysis*, Eds.: Tanabe, K.; Hattori, H.; Yamaguchi, T.; Tanaka, T.; Kodansha, Tokyo, **1989**, p. 491.
- 8 Gao, Z.; Xia, Y.-D.; Hua, W.-M.; Miao, C.-X. *Top. Catal.* **1998**, *6*, 101.
- 9 Gao, Z.; Chen, J.-M.; Hua, W.-M.; Tang, Y. *Acid-Base Catalysis II*, Eds.: Hattori, H.; Misono, M.; Ono, Y., Kodansha, Tokyo, **1994**, p. 507.
- 10 Hua, W.-M.; Chen, J.-M.; Miao, C.-X.; Gao, Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **1996**, *17*, 447 (in Chinese).
(华伟明, 陈建民, 缪长喜, 高滋, 高等学校化学学报, **1996**, *17*, 447.)
- 11 Luzgin, M. V.; Stepanov, A. G.; Shmachkova, V. P.; Kotsarenko, N. S. *J. Catal.* **2001**, *203*, 273.
- 12 Stepanov, A. G.; Luzgin, M. V.; Krasnoslobodtsev, A. V.; Shmachkova, V. P.; Kotsarenko, N. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3658.
- 13 Zarkalis, A. S.; Hsu, C. Y.; Gates, B. C. *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 235.
- 14 Hino, M.; Arata, K. *Catal. Lett.* **1995**, *30*, 25.
- 15 Hu, J.-C.; Cao, Y.; Deng, J.-F. *Chem. Lett.* **2001**, 398.
- 16 Cao, Y.; Hu, J.-C.; Hong, Z.-S.; Deng, J.-F.; Fan, K.-N. *Catal. Lett.* **2002**, *81*, 107.

(A0303068 LU, Y. J.; ZHENG, G. C.)