

文章编号: 1006-544X (2009) 01-0114-05

# $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及其催化性能

李凝, 王鹏, 蒋锡福

(桂林工学院 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 用微波、红外、烘箱3种干燥方法制备了负载型纳米  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体, 同时在复合载体表面负载  $\text{SO}_4^{2-}$  制成  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 将此催化剂用于  $\alpha$ -蒎烯催化异构化反应中。用 XRD、FT-IR、TPD 等对催化剂的表面积、孔径、晶相结构、酸强度等进行了表征。结果表明, 微波干燥法制备的复合载体催化剂 ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-W}$ ) 中  $\text{ZrO}_2$  的粒度较小 (平均 6 nm), 比表面积为  $156.1 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为 4.95 nm, 其表面酸性中心数和酸强度均高于红外干燥法和烘箱干燥法制备的催化剂。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-W}$  催化剂在  $\alpha$ -蒎烯催化异构化反应中具有较高的活性,  $\alpha$ -蒎烯转化率为 95.6%,  $\alpha$ -松油烯、柠檬烯等单环萜烯的含量达到 56.5%。

**关键词:**  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\alpha$ -蒎烯; 异构化; 催化剂

**中图分类号:** O643.361

**文献标志码:** A

$\alpha$ -蒎烯催化异构化是松节油深加工中的重要反应, 主产物为蒎烯、柠檬烯、松油烯等<sup>[1]</sup>, 反应机理是:  $\alpha$ -蒎烯通过酸催化形成非典型碳正离子, 经环异构与环裂化分别生成双环萜烯化合物以及单环萜烯化合物<sup>[2]</sup>。催化剂的选择对反应起着决定性的作用, 各种沸石分子筛、酸性粘土、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_x$  等均被应用于  $\alpha$ -蒎烯异构化反应中<sup>[3-4]</sup>, 但其主要异构化产物为蒎烯, 单环萜烯的收率较低。近年来,  $\text{ZrO}_2$  以其良好的催化性能备受人们的关注, 特别是纳米  $\text{ZrO}_2$ , 在催化领域中成为催化学者的研究焦点。虽然纳米  $\text{ZrO}_2$  具有众多的优异催化性能, 但纳米材料易团聚。为了充分利用  $\text{ZrO}_2$  的优异催化性能, 克服其易团聚的缺点, 笔者运用微波、红外及常规干燥方法分别在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面直接合成纳米  $\text{ZrO}_2$ , 并制备了负载型纳米  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体, 以此复合载体负载  $\text{SO}_4^{2-}$  制备了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。采用 XRD、HRTEM、 $\text{NH}_3$ -TPD、FT-IR 等对催化剂的晶相结构、形貌、酸性中心等进行了表征, 并以  $\alpha$ -蒎烯异构化为探针反应, 考察了催化剂的活性和异

构化产物的分布。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

**1.1.1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的制备** 称取一定量的  $\text{Al}(\text{NO})_3$  溶于少量去离子水中, 加入适量聚乙二醇 (PEG-20000) 为扩孔剂。搅拌均匀后加入 10% (质量分数, 下同) 氨水溶液, 调节 pH 值至 10~11。90℃ 密闭陈化 18 h, 120℃ 干燥 5 h。于马弗炉中 650℃ 灼烧 4 h, 得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体。

**1.1.2  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体的制备** 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浸渍于  $\text{ZrOCl}_2$  溶液中,  $\text{ZrO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量比为 0.6:1, 搅拌 6 h 后, 滴加 10% 氨水溶液, 调至 pH = 10~11 时, 停止滴加氨水溶液, 常温陈化 24 h 后, 抽滤并用去离子水洗涤除去  $\text{Cl}^-$  (用硝酸银溶液检验)。将除去  $\text{Cl}^-$  的滤饼分成 3 份。分别用微波、红外、烘箱进行干燥后, 于马弗炉中 600℃ 焙烧 4 h, 并分别标记为 ZA-W、ZA-H、ZA-C。

**1.1.3  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  固体催化剂的制备** 以 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸渍  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体 24 h, 过

滤除去过量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,干燥,于马弗炉中  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧  $3\text{ h}$ , 得  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。

1.2 催化剂表征

酸强度测定选用对硝基甲苯 (4NT,  $H_0 = -11.4$ ) 和间硝基氯苯 (3NCIB,  $H_0 = -13.2$ ) 为指示剂, 环己烷为溶剂。在流动指示剂法装置中测定  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  强度。

$\text{NH}_3 - \text{TPD}$  实验在自组装的色谱仪中进行, 称取  $0.05\text{ g}$  催化剂装于  $\Phi 4\text{ mm}$  的不锈钢反应管内, 室温吸附  $\text{NH}_3$   $1\text{ h}$  后切换  $\text{N}_2$  ( $40\text{ mL/min}$ ) 吹扫至基线平直。然后以  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  速率升温至  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 。记录流出曲线即得  $\text{NH}_3 - \text{TPD}$  曲线。

红外光谱分析 (IR) 在 Nicolet A - VATAR 360 FT - IR 光谱仪上进行, 样品压片后吸附吡啶, 升温扫除催化剂表面物理吸附的吡啶, 进行红外分析。

采用荷兰 PANalytical B. V. 公司 X'Pert PRO X 衍射仪进行 X 射线衍射测试。实验条件: 铜靶, 管电压  $45\text{ kV}$ , 管电流  $55\text{ mA}$ , 扫描速率  $1^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$ ,  $\lambda = 0.154\text{ nm}$ 。

采用美国 Quantachrome 公司生产的 NOVE - 1200e 型比表面积与孔径测定仪测定复合载体的比表面积与孔结构。

高分辨透射电镜 (HRTEM) 研究在 tenaiG2F20 场发射透射电镜上进行, 放大倍数为  $40$  万倍, 加速电压  $200\text{ kV}$ 。

1.3 催化剂活性评价

在装有回流冷凝器、电动搅拌器和温度计的  $250\text{ mL}$  三口瓶中按一定比例加入  $\alpha$ -蒎烯、醋酸与催化剂, 搅拌并加热至  $154\text{ }^\circ\text{C}$  反应  $3\text{ h}$ , 过滤。样品用上海精密仪器公司生产的 GC112A 型气相色谱仪进行分析, FID 离子火焰检测器, OV - 101 ( $30\text{ m} \times 0.3\text{ mm}$ ) 毛细管柱, 检测温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , 进样温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , 按程序升温。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相结构和表面形貌

图 1 是  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}$  样品的 XRD 图,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{H}$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{C}$  3 种催化剂的 XRD 谱图相似, 在  $2\theta = 38^\circ$ 、 $44.6^\circ$ 、 $45.9^\circ$  和  $67^\circ$  处<sup>[5]</sup> 出现  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰, 并且在  $2\theta = 65.1^\circ$  处出现  $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰。在  $2\theta =$

$30.7^\circ$ 、 $60^\circ$  出现四方相  $\text{ZrO}_2$  ( $t - \text{ZrO}_2$ ) 特征衍射峰, 峰形比较弥散, XRD 谱图中没出现其他的特征衍射。表明  $\text{ZrO}_2$  仅负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面,  $\text{ZrO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间没有发生化学变化形成复合氧化物或固熔体。根据谢乐方程计算  $\text{ZrO}_2$  的平均粒径分别为  $6$ 、 $16$  和  $27\text{ nm}$ 。这说明  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}$  样品中  $\text{ZrO}_2$  是以纳米粒子形式存在。微波干燥的复合载体催化剂中  $\text{ZrO}_2$  粒径小, 因为微波加热时颗粒中水含量最多的地方强烈吸收微波成为温度最高的部位, 因此蒸发过程从水含量最高处开始, 湿度梯度减小, 从而提高了  $\text{ZrO}_2$  分散度, 降低了纳米粒子的团聚程度<sup>[6]</sup>。而红外和常规干燥过程中由于温度梯度的存在,  $\text{ZrO}_2$  前驱体中存在的配位水和部分自由水在干燥过程中发生羟基脱水反应, 出现部分硬团聚反应,  $\text{ZrO}_2$  粒度增大。但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的粒径大小在成型后, 基本上不受二次干燥、焙烧的影响<sup>[7]</sup>。

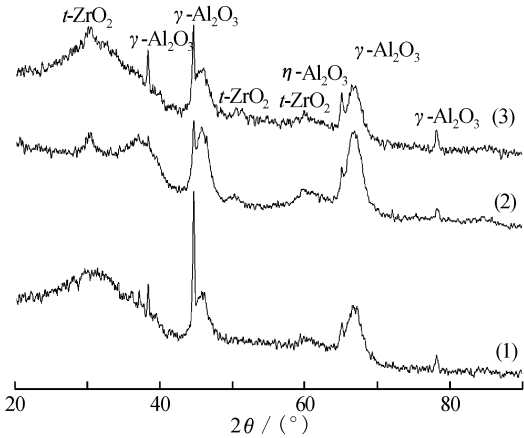


图 1 不同干燥方法制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  固体超强酸催化剂的 XRD 图  
Fig. 1 XRD profiles of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by different drying methods  
(1)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{W}$ ; (2)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{H}$ ; (3)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{C}$

图 2 是催化剂样品的 HRTEM 照片。  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{W}$  中纳米  $\text{ZrO}_2$  均匀的分布于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{H}$  中出现部分纳米粒子的堆积排列, 而  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA} - \text{C}$  中纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子较大, 出现比较明显的团聚现象。结果表明, 干燥方法不同, 催化剂中纳米  $\text{ZrO}_2$  分布情况存在较大的差异, 微波干燥的复合载体由于形成的纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子较小,  $\text{ZrO}_2$  均匀分布在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间能形成较强的相互作用, 降低了  $\text{ZrO}_2$  粒子之间的相互作用, 团聚现象得到了一定程度的抑制。

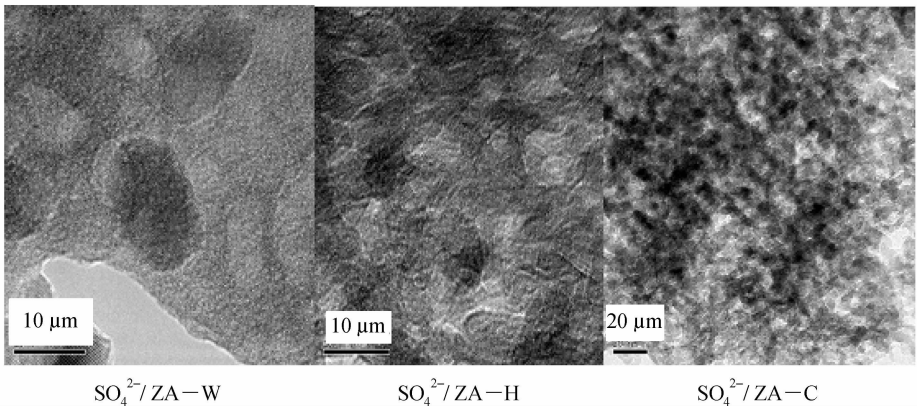


图2 催化剂样品的 HRTEM 照片

Fig. 2 HRTEM profiles of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by different drying methods

2.2 催化剂的比表面积与平均孔径

表 1 表明,用微波干燥所制备的复合载体催化剂比表面积较大,平均孔容为  $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ ,孔径为  $4.95\text{ nm}$ 。微波干燥有利于  $\text{ZrO}_2$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上均匀分布,而且所形成的粒子较小,对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的孔堵塞程度小。因此,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-W}$  相对其他两个催化剂具有较大的比表面积和孔径分布。红外干燥过程中,由于固体的内部温度高,表面的  $\text{Zr}$  源向内进行二次分布,导致  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的孔内部堵塞、孔容下降。常规干燥时,固体表面温度较高,内部  $\text{Zr}$  源向外扩散,于孔口处聚集,导致孔堵塞。因此,比表面积、孔容等明显下降。

表 1 不同干燥方法对比表面积和平均孔径的影响

Table 1 Effect of different drying methods on surface area and average pore radius

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ $\text{nm}$
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-W}$	156.1	0.64	4.95
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-H}$	114.3	0.34	3.91
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-C}$	100.6	0.16	2.48

2.3 FT-IR 表征

从催化剂的 FT-IR 图(图 3)可知,各催化剂均在  $1\,044$ 、 $1\,124$  和  $1\,218\text{ cm}^{-1}$  有 3 个较为明显的吸收峰,这 3 个峰是由  $\text{SO}_4^{2-}$  在氧化物上双配位的吸附结构所引起,所有样品均在  $1\,614$  与  $1\,640\text{ cm}^{-1}$  处有吸收峰,为氧化物上吸附水的一OH 弯曲振动吸收峰。吡啶吸附在 B 酸中心上形成吡啶离子,其红外特征吸收峰之一在  $1\,540\text{ cm}^{-1}$  处,吡啶吸附在 L 酸中心上形成配位络合物,特征吸收峰

在  $1\,447 \sim 1\,460\text{ cm}^{-1}$  处,  $1\,490\text{ cm}^{-1}$  为这两种酸中心共同作用的结果。3 个样品均只在  $1\,540\text{ cm}^{-1}$  处有强烈吸收峰,说明它们的酸中心性质以 B 酸为主。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-W}$  样品的吸收峰较强,这是因为 ZA-W 载体中  $\text{ZrO}_2$  粒径较小、分布均匀,基载体对其诱导效应相对较大,  $\text{Zr-O}$  键电子云产生强烈偏移,使得  $\text{SO}_4^{2-}$  更易与其表面金属氧化物形成螯合双配位结构,催化剂表面酸中心密度较高,酸强度较大。

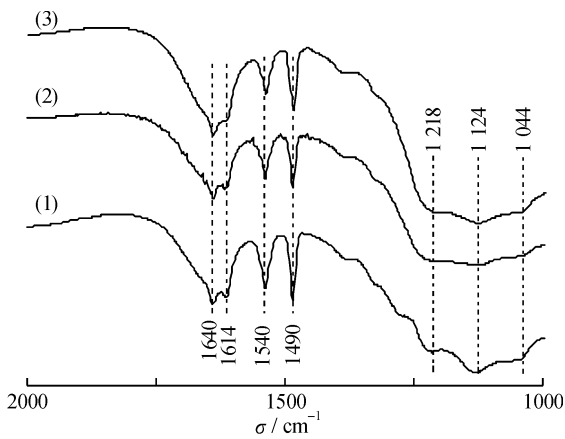


图 3 不同方法制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  固体超强酸催化剂的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR profiles of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by different methods  
(1)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-W}$ ; (2)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-H}$ ; (3)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA-C}$

2.4  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}$  催化剂酸强度的测定和  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  分析

表 2 是  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}$  催化剂的酸强度,结果表明,分别用微波、红外、常规干燥方法制备的复合载体催化剂均为固体超强酸:常规干燥法制备的复

合载体催化剂酸强度最低,微波干燥制备的固体超强酸的强度最高。

表 2 不同干燥方法对催化剂的  $\text{pK}_\text{a}$  值 ( $H_0$ ) 的影响

Table 2 Effect of different drying methods on  $\text{PK}_\text{a}$  value( $H_0$ )

催化剂	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{H}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{C}$
$H_0$	-13.0	-12.8	-11.7

图 4 是催化剂的  $\text{NH}_3-\text{TPD}$  图,催化剂样品的  $\text{NH}_3-\text{TPD}$  曲线相似,分别出现  $\text{NH}_3$  低温和高温脱附峰,表明催化剂表面存在两类酸中心, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$  低温和高温脱附峰面积均大于其他催化剂,脱附峰面积大,催化剂表面的酸中心数多。 $\text{FT}-\text{IR}$  和  $\text{NH}_3-\text{TPD}$  结果表明, $\text{ZrO}_2$  粒度较小、分布均匀,与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体相互作用相对较大,  $\text{Zr}-\text{O}$  键上的电子云则在此作用下产生强烈偏移,形成质子酸中心,同时  $\text{SO}_4^{2-}$  更易在纳米  $\text{ZrO}_2$  上发生吸附形成质子酸中心,因此能形成较多的质子酸中心,另一方面是微波的诱导效应也能使纳米  $\text{ZrO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间产生新的酸性中心<sup>[8]</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{H}$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{C}$  催化剂中纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子较大与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体互相作用减小,  $\text{Zr}-\text{O}$  键上的电子云偏移产生的质子酸中心相应减少,同时纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子增大,导致  $\text{SO}_4^{2-}$  与纳米  $\text{ZrO}_2$  之间的吸附作用下降。

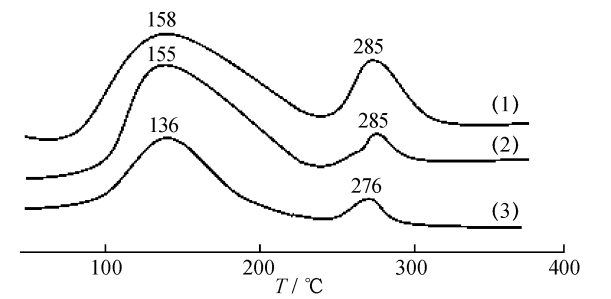


图 4 不同干燥方法制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  固体超强酸催化剂的  $\text{NH}_3-\text{TPD}$  图

Fig.4  $\text{NH}_3-\text{TPD}$  profiles of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by different drying methods

(1)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$ ; (2)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{H}$ ; (3)— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{C}$

2.5 催化剂活性与异构化产物分布

由表 3 可知, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{H}$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{C}$  催化剂的活性随着催化剂中  $\text{ZrO}_2$  粒度的增大和酸强度的下降而降低。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$  催化剂的活性最高, $\alpha$ -蒎烯的转化率达到 95.6%, $\alpha$ -松油烯、柠檬烯等单环萜烯的含量达到 56.5%。其原因是  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$  催化剂比表面积与孔径相对

较大,有利于  $\alpha$ -蒎烯的吸附,同时  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$  催化剂表面存在较多的酸性中心。根据  $\text{FT}-\text{IR}$  和  $\text{NH}_3-\text{TPD}$  的分析结果, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$  催化剂表面的酸性中心主要是质子酸中心,文献表明, B 酸中心有利于柠檬烯类单环萜烯的生成, L 酸中心有利于蒎烯类双环萜烯产物的生成<sup>[9]</sup>。

表 3 不同干燥方法对异构化反应的影响

Table 3 Effect of drying methods on isomazization

样品	$\alpha$ -蒎烯转化率/%	产物分布/%				
		$\alpha$ -蒎烯	蒎烯	$\alpha$ -萜品烯	柠檬烯	$\gamma$ -萜品烯
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$	95.6	14.7	28.3	17.6	26.4	12.5
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{H}$	76.4	22.8	34.2	12.1	19.8	9.8
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{C}$	64.8	29.3	42.4	10.3	10.7	7.0

3 结 论

采用微波、红外、常规干燥方法制备负载型纳米  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体,并用浸渍法制备了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。 $\text{XRD}$ 、 $\text{HRTEM}$ 、 $\text{FT}-\text{IR}$  和  $\text{NH}_3-\text{TPD}$  等结果表明,微波干燥法制备的复合载体催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{W}$  中  $\text{ZrO}_2$  的粒度 (6 nm) 较小、比表面积 ( $156.1\text{ m}^2/\text{g}$ ) 较大,平均孔径为 4.95 nm,表面酸性中心和酸强度均高于  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{H}$  和  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZA}-\text{C}$  催化剂。在  $\alpha$ -蒎烯催化异构化反应中具有较高的活性, $\alpha$ -蒎烯转化率为 95.6%, $\alpha$ -松油烯、柠檬烯等单环萜烯的含量达到 56.5%。催化剂的酸强度高有利于提高  $\alpha$ -蒎烯转化率,质子酸中心有利于提高  $\alpha$ -松油烯、柠檬烯等单环萜烯的收得率。

参考文献:

[1] Allahverdiev A I, Irandoust S, Andersson M. Chromatographic separation of  $\alpha$ -pinene isomerization products [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 848 (1/2): 297-303.

[2] Volzone C, Masini O, Comelli N A, et al. Production of camphene and limonene from pinene over acid di- and trioctahedral smectite clays [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 214 (2): 213-218.

[3] Comelli N A, Ponzi E N, Ponzi M I.  $\alpha$ -pinene isomerization to camphene effect of thermal treatment on sulfated zirconia [J]. Chemical Engineering Journal 2006, 117 (2): 93-99.

- [4] Ecomier M A, Wilson K, Lee A F. Structure-reactivity correlations in sulphated-zirconia catalysts for the isomerisation of  $\alpha$ -pinene [J]. Journal of Catalysis, 2003, 215 (1) : 57 – 65.
- [5] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 345 – 348.
- [6] 李凝, 罗来涛. 微波法制备  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体及其性能的研究 [J]. 材料导报, 2005, 19 (12) : 127 – 129.
- [7] 李凝, 王强, 王鹏.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  扩孔条件的优化及性能和结构研究 [J]. 桂林工学院学报, 2008, 28 (1) : 78 – 81.
- [8] 李凝, 罗来涛. 负载型纳米  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合载体及对 Ni 基催化剂性能的研究 [J]. 催化学报, 2005, 26 (9) : 775 – 779.
- [9] Severino A, Esculcas A, Rocha J, et al. Effect of extra-lattice aluminium species on the activity, selectivity and stability of acid zeolites in the liquid phase isomerisation of  $\alpha$ -pinene [J]. Applied Catalysis A: General 1996, 142 (2) : 255 – 278.

## Preparation and Characterization of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

LI Ning, WANG Peng, JIANG Xi-fu

(Department of Materials and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Different drying methods of microwave, infrared and oven are applied to prepare the nano- $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite supports. Catalyst  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by loading  $\text{SO}_4^{2-}$  on the surface of composite supports is used in the isomerisation of  $\alpha$ -pinene. Surface area, pore diameter, crystal structure, acid strength of the catalyst are characterized by X-ray diffraction, fourier transformation infra-red, and temperature-programmed desorption. The results indicate that the grain size of  $\text{ZrO}_2$  (average 6 nm) in the composite supports catalyst prepared by microwave drying is small at big surface of  $156.1 \text{ m}^2/\text{g}$  with average pore diameter of 4.95 nm. The acid center and acid strengths of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst by microwave drying are higher than that of the infrared and oven drying. The microwave drying catalyst presents high  $\alpha$ -pinene isomerisation activity. When  $\alpha$ -pinene conversion ratio is 95.6%, the content of monocyclic compounds such as  $\alpha$ -terpinene and limonene is 56.5%.

**Key words:**  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite supports;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\alpha$ -pinene; isomerisation; catalyst