

# 焙烧温度对 MgO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱 低温催化氧化 NO 性能的影响

何人广, 李秋瑾, 赵光垒, 贾丽娟, 刘天成\*

(云南民族大学化学与环境学院, 云南省高校工业废气绿色净化技术创新团队,  
生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650504)

**摘要:**采用共沉淀法制备了微孔 MgO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱催化剂, 考察了焙烧温度对催化剂催化氧化 NO 效率的影响, 利用 N<sub>2</sub> 吸附/脱附、XRD、SEM 及 FT-IR 对催化剂结构进行表征。结果表明, 催化氧化 NO 的反应温度为 150℃ 时, 400℃ 焙烧的催化剂催化氧化 NO 的转化率达到 94.25%。焙烧温度为 400℃ 时, 催化剂的比表面积为 214.52 m<sup>2</sup>/g、平均孔径为 1.88 nm、孔体积为 0.2156 cm<sup>3</sup>/g, 并且其表面颗粒分散性好, 使催化剂能与 NO 充分接触, 利于催化氧化 NO。

**关键词:** MgO/ZrO<sub>2</sub>; 固体碱; 焙烧温度; 催化氧化; NO

**中图分类号:** TQ426; X701

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)06-0118-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.022

## Influence of calcination temperature on catalytic performance of MgO/ZrO<sub>2</sub> solid base for oxidation of NO at low temperature

HE Ren-guang, LI Qiu-jin, ZHAO Guang-lei, JIA Li-juan, LIU Tian-cheng\*

(Yunnan Provincial Higher Educational Technology Innovation Team in Green Purification Technology for Industrial Waste Gas, National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China)

**Abstract:** Microporous MgO/ZrO<sub>2</sub> solid base catalyst is prepared via co-precipitation method. The effect of calcination temperature on catalytic efficiency of the catalyst for oxidation of NO is studied. The structure of catalyst is characterized by means of N<sub>2</sub> adsorption/desorption, XRD, SEM and FT-IR. Results show that the conversion rate of NO reaches 94.25% when the reaction temperature is 150℃ for catalytic oxidation of NO, and MgO/ZrO<sub>2</sub> calcined at 400℃ is served. MgO/ZrO<sub>2</sub> prepared at a calcination temperature of 400℃ has a specific surface area of 214.52 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, an average pore diameter of 1.88 nm, a pore volume of 0.2156 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, and a good particle dispersibility on its surface. The catalyst can fully contact with NO, which is beneficial to catalytic oxidation of NO.

**Key words:** MgO/ZrO<sub>2</sub>; solid base; calcination temperature; catalytic oxidation; NO

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)作为大气主要污染物之一已成为国家重点关注对象<sup>[1]</sup>。燃煤锅炉等排放大量含有 NO<sub>x</sub> 的废气, NO<sub>x</sub> 在空气中会形成酸雨和光化学烟雾等物质, 破坏生态环境, 危害人类健康<sup>[2-4]</sup>。为保护环境, 实现人类可持续发展, 控制 NO<sub>x</sub> 排放已经刻不容缓。

选择性催化氧化技术(Selective Catalytic Oxidation, SCO)作为一种新型脱硝技术脱颖而出<sup>[5]</sup>。与选择性催化还原技术(Selective Catalytic Reduction, SCR)相比, SCO 具有脱除效率高、反应温度和成本低等特点, 不消耗还原剂, 减少了次级污染物<sup>[6-7]</sup>。SCO 脱除 NO 过程中, 催化剂的选取是关键。MgO

和 ZrO<sub>2</sub> 在催化反应、有机化合物催化合成等方面应用广泛, 而且价廉易得, 对于工业中控制 NO<sub>x</sub> 排放具有很大的应用价值<sup>[8-11]</sup>。笔者采用共沉淀法制备 MgO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱催化剂, 探讨了焙烧温度对催化剂低温催化氧化 NO 性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及试剂

#### 1.1.1 实验仪器

开启式管式电阻炉, 山东省龙口市先科仪器有限公司生产; D08-4F 质量流量显示仪、D07 系列质量流量控制器, 北京七星华创电子股份有限公司生

收稿日期: 2022-06-17; 修回日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(51568068); 中青年学术和技术带头人后备人才项目(202105AC160054)

作者简介: 何人广(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为大气污染控制, herenguang97@163.com; 刘天成(1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向为大气污染控制, 通讯联系人, liutiancheng76@163.com。

产;Φ0.6×50.0 cm 石英反应管,东海县迪欧石英制品有限公司生产;MGA5 型移动式红外烟气分析仪,德国名优公司生产。

### 1.1.2 实验试剂

ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (AR),上海麦克林生化科技有限公司生产;MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (AR),天津市风船化学试剂科技有限公司生产;25% NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (AR),天津市致远化学试剂有限公司生产;NO (φ = 1.00%)、N<sub>2</sub> (φ ≥ 99.999%)、O<sub>2</sub> (φ ≥ 99.5%),昆明广瑞达特种气体有限责任公司生产。

### 1.2 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的制备

采用共沉淀法制备 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂<sup>[12]</sup>。称取一定量的 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 和 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O [n(Mg):n(Zr) = 0.3:1] 溶于适量超纯水中,搅拌中将 pH 调至 9,室温陈化 24 h,抽滤、洗涤沉淀物,所得产物干燥过夜,在 200、300、400℃ 中对其进行焙烧,研磨后即可制得 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂。

### 1.3 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的表征

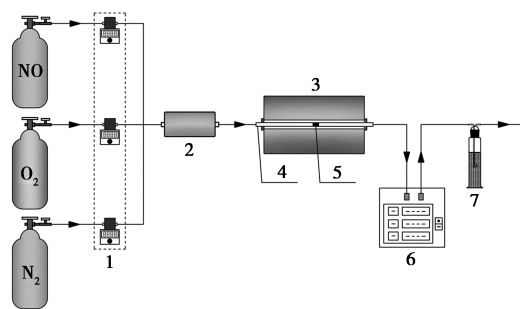
通过 BELSORP-max II 型物理化学吸附仪(日本麦奇克拜尔公司生产)在 -196℃ 下进行 N<sub>2</sub> 吸附/脱附实验,测量催化剂的比表面积和孔隙结构,比表面积用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算,孔体积和孔径分布由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法测定。利用 Advance D8 型 X 射线衍射仪 (XRD, 德国布鲁克公司生产) 分析 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的晶体结构,Cu 靶 Kα 辐射,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 20~80°。通过 Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜 (SEM, 美国 FEI 公司生产) 表征催化剂的表面形貌。利用 Nicolet-IS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 美国赛默飞世尔公司生产) 对催化剂进行红外光谱分析。

### 1.4 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化氧化 NO 性能测试

MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化氧化 NO 的实验流程如图 1 所示。将制备好的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂装入石英反应管中,并将石英反应管置于管式电阻炉中,混合烟气通入石英反应管与催化剂反应,用移动式红外烟气分析仪检测气体中的 NO<sub>x</sub> (NO、NO<sub>2</sub>) 含量。实验中的烟气由 0.1% NO、15% O<sub>2</sub>、84.9% N<sub>2</sub> (平衡气) 组成,气体总流量为 400 mL/min。催化反应温度范围为 100~300℃,测试温度的间隔区间为 50℃。NO 转化率的计算式为<sup>[13]</sup>:

$$\eta = [(\omega_1 - \omega_2) / \omega_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中:η 为 NO 转化率;ω<sub>1</sub> 为烟气中 NO 初始质量浓度,mg/m<sup>3</sup>;ω<sub>2</sub> 为实验后烟气中 NO 质量浓度,mg/m<sup>3</sup>。



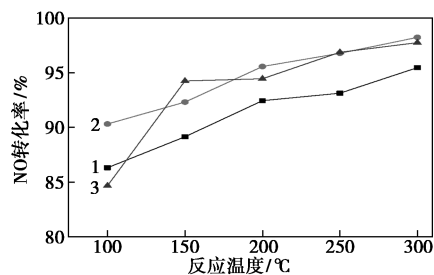
1—质量流量计;2—混合罐;3—管式电阻炉;4—石英反应管;  
5—MgO/ZrO<sub>2</sub>;6—烟气分析仪;7—碱液吸收瓶

图 1 实验流程

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧温度对 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 NO 转化率的影响

按 1.4 中所述的方法对催化剂催化氧化 NO 的性能进行评估,实验结果如图 2 所示。焙烧温度一定时,MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 NO 转化率随催化反应温度升高而升高。催化氧化 NO 的反应温度一定时,300℃ 焙烧的催化剂活性比 200℃ 焙烧的催化剂活性高。催化反应温度为 100℃ 时,400℃ 焙烧的催化剂 NO 转化率仅为 84.68%。当催化反应温度升高到 150℃ 后,400℃ 焙烧的催化剂 NO 转化率达到 94.25%,与催化反应温度为 100℃ 时相比,催化剂的 NO 转化率提高了近 10%。当催化反应温度为 300℃ 时,400℃ 焙烧的催化剂的 NO 转化率达到 97.75%。



1—200℃ 焙烧;2—300℃ 焙烧;3—400℃ 焙烧

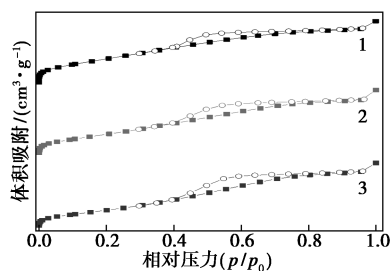
图 2 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化氧化 NO 的活性图

### 2.2 不同焙烧温度 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的表征

#### 2.2.1 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附表征

对催化氧化 NO 实验前的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行 N<sub>2</sub> 吸附/脱附表征,200、300、400℃ 下焙烧的催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,所有催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线均为 IV 型等温线,具有 H2 型滞后环,由均匀颗粒堆积而成的介孔结构<sup>[8]</sup>。在低压段,催化剂对 N<sub>2</sub> 的吸附量骤然增加,吸附曲线突然上升,N<sub>2</sub> 吸附量达到饱和时,

吸附曲线趋于平缓,此现象是由催化剂中的微孔结构引起的微孔填充。 $p/p_0$  在 0.35~0.9 时出现 H2 型滞后环,表明毛细冷凝现象破坏了催化剂的多层物理吸附,表明材料中存在部分介孔结构<sup>[8]</sup>。结合 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的平均孔径,原因是部分微孔结构发生堆积导致其产生介孔结构。



1—200℃焙烧;2—300℃焙烧;3—400℃焙烧

图 3 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附等温线图

MgO/ZrO<sub>2</sub> 的比表面积和孔结构参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,200℃焙烧的催化剂的比表面积最高,达到了 277.33 m<sup>2</sup>/g,400℃焙烧的催化剂比表面积最低,为 214.52 m<sup>2</sup>/g,说明 200℃焙烧的催化剂能够提供最多的活性位点<sup>[14-15]</sup>。但 200℃焙烧的催化剂孔体积仅为 0.1615 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为 1.66 nm,使其实际的活性位点减少,导致其催化氧化 NO 性能低。300、400℃焙烧的催化剂平均孔径为 1.88 nm,300℃焙烧的催化剂的孔体积为 0.2093 cm<sup>3</sup>/g,400℃焙烧的催化剂的孔体积为 0.2156 cm<sup>3</sup>/g,所以 400℃焙烧的催化剂能够提供更大的反应空间和活性位点,利于催化氧化 NO。结合催化氧化 NO 实验结果,当催化反应温度为 150℃时,400℃焙烧的催化剂性能最高。

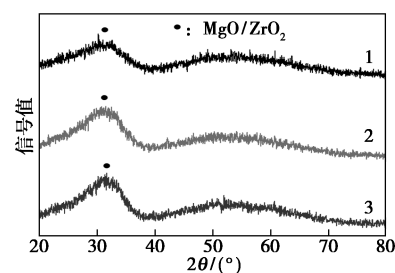
表 1 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的比表面积和孔结构

焙烧温度/ ℃	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
200	277.33	0.1615	1.66
300	265.63	0.2093	1.88
400	214.52	0.2156	1.88

### 2.2.2 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 XRD 分析

将催化氧化 NO 实验前的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂研磨成粉,利用 X 射线衍射仪在 20~80° 范围内对其进行扫描,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 200、300、400℃焙烧后,催化剂中的 ZrO<sub>2</sub> 均以 t-ZrO<sub>2</sub> 为主,原因是 Mg<sup>2+</sup> 进入到 ZrO<sub>2</sub> 结构中时引入了一些氧空位,以及部分 Mg<sup>2+</sup> 取代宿主晶格中的一些 Zr<sup>4+</sup> 生成了稳定的均相 MgO/ZrO<sub>2</sub> 固溶体,使得

ZrO<sub>2</sub> 结构在低温焙烧下为四方相<sup>[16-18]</sup>。MgO 没有明显的衍射峰,说明 MgO 以无定形结构存在于 ZrO<sub>2</sub> 中,200、300、400℃下焙烧的催化剂均为宽衍射峰,说明催化剂的粒径尺寸小、结晶度低<sup>[19]</sup>。随着催化剂的焙烧温度升高,其衍射峰峰形越尖锐,表明催化剂的粒径尺寸变大,这印证了 N<sub>2</sub> 吸附/脱附的表征结果。结合催化氧化 NO 实验结果可推断出,在 200℃焙烧温度条件下,MgO/ZrO<sub>2</sub> 的粒径太小,不利于低温催化氧化 NO。

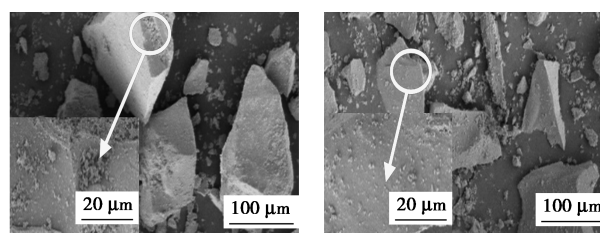


1—200℃焙烧;2—300℃焙烧;3—400℃焙烧

图 4 MgO/ZrO<sub>2</sub> 在不同焙烧温度下的 XRD 图

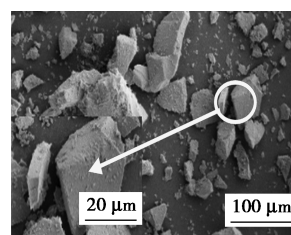
### 2.2.3 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 SEM 表征

对催化氧化 NO 实验前的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行喷金处理,利用热场发射扫描电子显微镜对催化剂表面形貌进行观察,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,200、300、400℃焙烧的催化剂表面形貌均为轮廓较为清晰的不规则块状结构,表面均负载有细小颗粒<sup>[12,20]</sup>。200℃焙烧的催化剂表面的颗粒出现团聚现象,300、400℃焙烧的催化剂表面的颗粒高度分散,400℃焙烧的催化剂表面颗粒分散性最好,表明焙烧温度升高催化剂表面颗粒分散性越好。焙



(a) 200℃焙烧

(b) 300℃焙烧



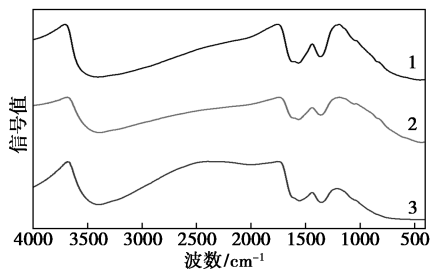
(c) 400℃焙烧

图 5 不同焙烧温度的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 SEM 图

烧温度为 200℃ 时,不利于催化剂表面颗粒分散,使催化剂表面的活性位点减少,导致其催化氧化 NO 性能比 300、400℃ 焙烧的催化剂低,证明了 N<sub>2</sub> 吸附/脱附分析结果。结合催化氧化 NO 测试结果,400℃ 焙烧的催化剂表面颗粒分散性最好,与 NO 充分接触,在催化反应温度为 150℃ 时,其 NO 转化率最高。

#### 2.2.4 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 FT-IR 表征

采用 KBr 压片法对催化氧化 NO 实验前的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行预处理,利用红外光谱仪对其进行表征,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在 200、300、400℃ 焙烧的催化剂中,3 400 cm<sup>-1</sup>附近的峰为羟基的伸缩振动峰,1 620 cm<sup>-1</sup>附近的峰归属于催化剂表面吸附水的羟基振动峰,1 340 cm<sup>-1</sup>处的峰为配位羟基的振动峰,在 1 100 cm<sup>-1</sup>附近的峰归因于 Zr=O 键的伸缩振动,800 cm<sup>-1</sup>附近的峰归属于 Mg—O 和 Zr—O 基团的伸缩振动峰<sup>[21-23]</sup>。焙烧温度升高,催化剂中 Mg—O 和 Zr—O 键的振动峰强度减弱,表明催化剂结晶度增加,粒径变大,这与 N<sub>2</sub> 吸附/脱附和 XRD 结果一致。结合催化氧化 NO 实验,证明 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的焙烧温度在 200~400℃ 范围内,催化剂的焙烧温度越高,其低温催化氧化 NO 的效率越高。



1—200℃ 焙烧;2—300℃ 焙烧;3—400℃ 焙烧

图 6 不同焙烧温度的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 的 FT-IR 图

### 3 结论

(1) MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化氧化 NO 的性能随着反应温度升高而提高。当催化反应温度为 150℃、焙烧温度为 400℃ 时,催化剂的 NO 转化率最高,达 94.25%,证明 400℃ 焙烧的催化剂更适用于低温催化氧化 NO。

(2) 根据 N<sub>2</sub> 吸附/脱附表征结果,MgO/ZrO<sub>2</sub> 均为微孔结构,比表面积均在 214.52 m<sup>2</sup>/g 以上,表明催化剂能够提供大量的活性位点。焙烧温度为 400℃ 时,催化剂的孔体积为 0.215 6 cm<sup>3</sup>/g、平均孔

径为 1.88 nm,催化剂的空间结构最大,利于催化剂催化氧化 NO。

(3) XRD、SEM 和 FT-IR 表征结果表明,200、300、400℃ 焙烧的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 均为无定形结构。200℃ 焙烧的催化剂表面颗粒出现团聚,不利于催化氧化 NO。400℃ 焙烧的 MgO/ZrO<sub>2</sub> 表面颗粒分散性好,在催化反应为 150℃ 时,催化氧化 NO 性能最佳。

#### 参考文献

- [1] Fatemeh G, Martin T, Zahra G, *et al.* Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714 (C): 136712.
- [2] 拜文磊,刘伟军,郝再兵,等. AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型 Cu-AL 类水滑石氧化物的 NO<sub>x</sub> 吸附及分解性能 [J]. *现代化工*, 2019, 39 (5): 137-140, 142.
- [3] Tan W, Wang C Y, Yu S H, *et al.* Revealing the effect of paired redox-acid sites on metal oxide catalysts for efficient NO<sub>x</sub> removal by NH<sub>3</sub>-SCR [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125826-125826.
- [4] Wang H, Chen h, Wang Y, *et al.* Performance and mechanism comparison of manganese oxides at different valence states for catalytic oxidation of NO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1161-1172.
- [5] Zhang L, Chen J, Lei Z, *et al.* Preparation of soybean oil factory sludge catalyst and its application in selective catalytic oxidation denitration process [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 225: 220-226.
- [6] 张筱榕. ZrO<sub>2</sub> 基复合催化剂的应用研究进展 [J]. *现代化工*, 2022, 42 (7): 65-69.
- [7] 雒亚月,李翠清,张伟,等. 选择性催化氧化 NO 的催化剂研究进展 [J]. *环境工程*, 2021, 39 (1): 101-105, 88.
- [8] Zhang X L, Wang D F, Wu G D, *et al.* One-pot template-free preparation of mesoporous MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst for the synthesis of dipropyl carbonate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 555: 130-137.
- [9] Rabee A I M, Le S D, Nishimura S. MgO-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as effective and reusable base catalysts for glucose isomerization into fructose in aqueous media [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 15 (2): 294-300.
- [10] Keerthana L, Sakthivel C, Prabha I. Influence of citric acid/urea on high performance magnesia-zirconia nanocomposite: Synthesis, characterization and catalytic approaches [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149 (10): 2683-2695.
- [11] Keerthana L, Sakthivel C, Prabha I. MgO-ZrO<sub>2</sub> mixed nanocomposites: fabrication methods and applications [J]. *Materials Today Sustainability*, 2019, 3 (C): 100007-100007.
- [12] 李潇祎,刘芬,何忠,等. 微波诱导 SiC 改性 Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化氧化甲苯性能的研究 [J]. *现代化工*, 2022, 42 (1): 116-120.
- [13] Song Z J, Wang B, Yang W, *et al.* Research on NO and SO<sub>2</sub> removal using TiO<sub>2</sub> supported iron catalyst with vaporized H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a catalytic oxidation combined with absorption process [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 18329-18344.
- [14] 朱恒,董长青,王晓东,等. V-Mo/TiO<sub>2</sub> 堇青石负载型脱硝催化剂的制备和性能 [J]. *环境工程*, 2020, 38 (9): 168-174.

(下转第 128 页)

戊酸与三羟甲基丙烷酯化反应中表现出优异的催化性能,具有极高的 TMP 转化率(99.99%)和三酯选择性(93.56%)。循环实验结果表明,该催化剂能够高效重复循环利用。

### 参考文献

- [1] 周甲丁,贡肖,王志德,等.固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  催化合成季戊四醇正辛酸酯的研究[J].现代化工,2022,42(3):183-188.
- [2] Sastry M,Devi K D.Experimental investigations on performance of diesel engine with neem Oil,cow ghee and NFA blends with atomized diesel [J]. International Journal of Engineering Research, 2016,5(2):463-467.
- [3] Matthews N E,Cizauskas C A,Layton D S,*et al.* Collaborating constructively for sustainable biotechnology [J]. Scientific Reports, 2019,9:19033.
- [4] Hu C,Ai J,Ma L,*et al.* Ester oils prepared from fully renewable resources and their lubricant base oil properties [J]. ACS Omega, 2021,6(25):16343-16355.
- [5] Liu W M,Xu J,Feng D P,*et al.* The research status and prospect of synthetic lubricating oils [J]. Tribology, 2013,33(1):91-104.
- [6] Li W,Jiang C,Wang X,*et al.* Preparation and tribological of vegetable oil based lubricating oil additive [J]. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015,31(2):468-475.
- [7] Menutt J,He Q.Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016,36:1-12.
- [8] Gupta P,Paul S.Solid acids: Green alternatives for acid catalysis [J]. Catalysis Today, 2014,236:153-170.
- [9] Iryanti,Fatyasari,Nata,*et al.* Carbon-based strong solid acid for cornstarch hydrolysis [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015,230:163-168.
- [10] Amirfirouzkouhi,Hamideh,Kharat,*et al.* Application of ionic liquids as recyclable green catalysts for selective alkylation of phenol [J]. Separation & Purification Technology, 2018,196:132-139.
- [11] Fujian, Liu, Anmin Zheng, *et al.* Design and synthesis of hydrophobic and stable mesoporous polymeric solid acid with ultra strong acid strength and excellent catalytic activities for biomass transformation [J]. Applied Catalysis B Environmental An International Journal Devoted to Catalytic Science & Its Applications, 2013 (136-137):193-201.
- [12] Onda A,Ochi T,Yanagisawa K.Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts [J]. Green Chemistry, 2008,10(10):1033-1037.
- [13] Takagaki A,Tagusagawa C,Domen K.Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst [J]. Chemical Communications, 2008,(42):5363-5365.
- [14] Dhepe P L,Sahu R A.solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose [J]. Green Chemistry, 2010,12(12):2153-2156.
- [15] Geboers J, Van de Vyver S,*et al.* Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-loaded zeolites and trace amounts of mineral acid [J]. Chemical Communications Royal Society of Chemistry, 2011,47(19):5590-5592.
- [16] Tian J,Wang J,Zhao S,*et al.* Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [J]. Cellulose, 2010,17(3):587-594.
- [17] Palkovits R,Tajvidi K,Ruppert A M,*et al.* Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols [J]. Chemical Communications, 2010,47(1):576-578.
- [18] Toda M,Takagaki A,Okamura M,*et al.* Green chemistry: biodiesel made with sugar catalyst [J]. Nature, 2005,438(7065):178.
- [19] Jiang Y J,Li X T,Cao Q,*et al.* Acid functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011,13(2):463-469.
- [20] Wang F,Chen Z,Chen H,*et al.* Interplay of Lewis and Brønsted acid sites in Zr-based metal-organic frameworks for efficient esterification of biomass-derived levulinic acid [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(35):32090-32096.
- [21] Jiang Y J,Li X T,Wang X C,*et al.* Effective saccharification of lignocellulosic biomass over hydrolysis residue derived solid acid under microwave irradiation [J]. Green Chemistry, 2012,14(8):2162-2167.
- [22] 王华瑜,张长斌,贺泓,等.磁性碳基磺酸化固体酸催化剂的制备及其催化水解纤维素 [J]. 物理化学学报, 2010,26(7):1873-1878. ■
- [23] ethane dehydrogenation over a sol-gel synthesized Ni/ZrO<sub>2</sub>-MgO nanocatalyst: Effects of MgO, ZrO<sub>2</sub>, and NiO on the catalytic performance [J]. Particulate Science and Technology, 2018,36(8):1017-1028.
- [20] 任国庆,周童,李志倩,等. CaO/ZrO<sub>2</sub> 固体碱催化水解 CFC-12 的研究 [J]. 分子催化, 2019,33(3):253-262.
- [21] 杨靖,李淋钰,李波,等. ZrO<sub>2</sub> 溶胶的稳定性及溶胶-凝胶材料转变的物相-化学结构分析 [J]. 膜科学与技术, 2018,38(4):23-26,42.
- [22] Ciesielczyk F, Szczekocka W, Sivińska-Stefańska K, *et al.* Evaluation of the photocatalytic ability of a sol-gel-derived MgO-ZrO<sub>2</sub> oxide material [J]. Open Chemistry, 2017,15(1):7-18.
- [23] Sidhu G K, Kaushik A K, Rana S, *et al.* Photoluminescence quenching of Zirconia nanoparticle by surface modification [J]. Applied Surface Science, 2015,334(15):216-221. ■

(上接第 121 页)

- [15] An Z Y,Zhuo Y Q,Xu C,*et al.* Influence of the TiO<sub>2</sub> crystalline phase of MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014,35(1):120-126.
- [16] Berar A,Murean-pop M,Barbu-tudoran L,*et al.* High-temperature solid-state synthesis of Mg-doped ZrO<sub>2</sub>: Structural, optical and morphological characterization [J]. Chemicals & Chemistry, 2020,65(2):221-232.
- [17] Gerald K. X-Ray diffraction powder pattern of metastable cubic ZrO<sub>2</sub> [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1971,54(10):531.
- [18] 谭小芳,李志倩,任国庆,等. 固体碱 MgO/ZrO<sub>2</sub> 催化水解二氟一氯甲烷和二氟二氯甲烷 [J]. 云南大学学报(自然科学版), 2021,43(6):1192-1201.
- [19] Parastoo D K N, Mohammad H, Farhad R. CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-enhanced