

GUTISUAN CUIHUA DE ZHIHUA HE XIANHUA

固体酸催化的酯化和酰化

胡拖平 著

山西出版集团
山西科学技术出版社

山西科学出版社 化学工业出版社 化学工业出版社 化学工业出版社

固体酸催化的酯化和酰化

胡拖平 著

山西科学出版社
山西科学出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体酸催化的酯化和酰化/胡拖平著. —太原:山西科学技术出版社,2007.4

ISBN 978-7-5377-2963-5

I. 固… II. 胡… III. ①固体表面-酸-酯化②固体表面-酸-酰化 IV. 0611.63 0643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 059455 号

固体酸催化的酯化和酰化

胡拖平 著

出版 山西出版集团·山西科学技术出版社

(太原建设南路 15 号 邮编:030012)

发行 山西出版集团·山西科学技术出版社(电话:0351—4922121)

印刷 太原兴晋科技印刷厂

开本 850×1168 1/32

印张 5

字数 120 千字

版次 2007 年 4 月第 1 版

印次 2007 年 4 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-5377-2963-5

定价 18.00 元

如发现印、装质量问题,影响阅读,请与发行部联系调换。



前 言

多相催化在国民经济中具有十分重要的意义。每种新催化剂和新催化工艺的研制成功,都会引起包括化工、石油加工等重大工业在内的生产工艺上的改革,生产成本可以大幅度降低,并为改变人类生活习惯提供一系列新产品和新材料。现在由工业提供的化学产品大多数是借助于催化过程生产的,尽管现在已有多种活化分子的方法,但催化过程在工业中的意义仍是越来越重要。另外,现代人类面临的许多困难,像能源、自然资源的开发以及污染等问题的解决也都要部分地依赖于催化过程。所以,把催化过程看作是建立现代工业和开发高技术不可缺少的科学基础,无论从哪方面来说,都不算是过分的。

当今,催化研究的主要动向之一是通过均相、酶、多相三个不同催化体系的研究,概括出它们在反应机理、催化剂结构和反应性能之间的关系等方面的共同特点,以求达到在分子水平上了解催化作用本质的目的。

本书是作者在多年的科研与教学实践中,通过大量的实验和文献的查阅编写而成的,可供从事催化工作的科研和生产人员阅读。

本书内容主要介绍了固体酸催化酯化和酰化反应的状况和发展趋势;指出目前存在的主要问题和解决问题



的方法；固体酸催化的酯化和酰化反应。

在本书成稿过程中，作者工作单位的许多同志，对本书提出了不少宝贵意见；作者的爱人牛晓艳同志为整理文稿，付出了大量的劳动，谨此表示衷心的感谢。

由于作者知识的局限性，文中难免有不当，甚至错误之处，欢迎读者指正。

中北大学
胡拖平



目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 催化在动态物质世界中的地位	1
1.2 催化反应的发现与应用	2
1.3 催化理论发展概况	3
1.4 近代物理研究方法	6
1.5 反应动力学	8
1.6 多相催化的线性自由能规则	8
参考文献	9
第 2 章 综述	10
2.1 酯化反应	10
2.2 超临界相催化反应	14
2.3 Friedel - Crafts 酰化反应	16
2.4 研究内容	40
参考文献	41
第 3 章 实验方法	54
3.1 原料和试剂	54
3.2 催化剂制备	55
3.3 分析方法	56
3.4 催化剂活性评价	56
3.5 临界性质测定	56
3.6 催化剂表征	58
参考文献	59



第4章 乙酸与乙醇的酯化反应	60
4.1 结果与讨论	61
4.2 酯化反应临界参数的测定	65
4.3 本章小结	79
参考文献	80
第5章 分子筛催化的甲苯与乙酸酐酰化反应	86
5.1 催化剂的筛选	87
5.2 正交试验确定优化条件	89
5.3 对 H β 进行不同处理的酰化结果	100
5.4 本章小结	115
参考文献	117
第6章 杂多酸催化的甲苯与乙酸酐酰化反应	119
6.1 催化剂制备	119
6.2 磷钨酸的 TGA 表征	120
6.3 SiO ₂ 作为载体的结果	120
6.4 AC 作为载体的结果	128
6.5 HZSM-5 作为载体的结果	133
6.6 TiO ₂ 作为载体的结果	138
6.7 γ -Al ₂ O ₃ 作为载体的结果	145
6.8 本章小结	148
参考文献	149
第7章 结论与展望	150
7.1 结论	150
7.2 研究展望	153
结束语	154



第1章 绪论

众所周知,在化学反应体系中,加入某些物质,可以改变反应平衡的速率,而这些物质本身在反应前后,不论是质量还是化学性质,都没有变化,这种物质称为催化剂,它的作用称为催化作用。能加速正反应的催化剂称为正催化剂,简称为催化剂;减慢正反应的,称为负催化剂,或阻催化剂。

最先使用“catalyst”这一名词的人,是瑞典化学家 Berzelius (1779 ~ 1848),这个词来源于希腊语,原意为“分解”。那时人们已经掌握了淀粉酸催化分解为葡萄糖,过氧化氢在 Pt 和碱催化剂作用下分解为水和 O_2 等知识。

1.1 催化在动态物质世界中的地位

宇宙是由纷繁复杂的动态过程构成的,这些动态过程,宏观地看可分为两大类:一是非热动态过程;二是热动态过程。

非热动态过程是纯力学的过程,本质上不受温度的影响,它们只服从经典的 Newton 运动方程和电磁学的 Maxwell 运动方程。至于那些表面上看似力学运动的,例如黏弹性的流动或变形,它们都受温度所制约,所以不是非热过程。

热动态过程的共性:(1)不可逆性;(2)温度和物质因素对它影响都很显著。例如热传导、质点在介质中的扩散、塑性变形、固体摩擦、物相转移、溶解、结晶、放电、光电导、核裂变、化学反应(一般反应、光化学反应、辐射化学反应、生物化学反应)等等,都是热动态过程。



1.1.1 热动态过程的解析

种类繁多的热运动可分为三大类:(1)传输过程,也称为非图像过程;(2)拓扑(topo),图像过程(topo,可译为空间、场所),也称为静态模式(static pattern)过程;(3)反应过程(reaction process),也称为动态模式(dynamic pattern)过程。

传输过程,除气体、液体、电子流体等有关的扩散、热电传导外,也包括声子(热振动)、旋子(液氮中的旋转运动)和磁子(magnon)等拟流体运动等过程。拓扑图像过程,是静态变化,例如晶体生成、相形成与转移、固相化学反应等等。“Topochemistry”一词是 Kohlshütter 于 1914 年提出的。反应过程,当然包括化学反应和核反应,物质由于接触随时间的推移,产生重新排列,是一系列的动态模式变化。

1.1.2 物质因素对动态过程的影响

物质因素对动态过程的影响,是一切热运动过程的共同性,表现在改变该过程物质内部的秩序,减缓或加速该过程的速度。例如杂质对纯物质传导性的紊乱,外来质点对扩散的屏蔽作用,杂质造成晶格缺陷或制约结晶速度等。这些现象,从广义讲都可归纳为“催化”范围。微量物质影响化学反应这一大类热动态过程,就属于本章开头提到的狭义催化和催化剂的范围。这就是催化在动态物质运动中的地位与作用。

1.2 催化反应的发现与应用

人类认识和利用催化反应,是一个历史的过程。早期的化学工业除酿造业是生物催化外,其他都是非催化反应,例如陶瓷业、冶金业等等,后来的制碱、人造丝和电化学工业等等,也都是非催化的。

人类认识催化反应的历史可追溯到 18 世纪。到了近代,随着



合成氨、硫酸、染料、油脂工业的发展,以及二战期间煤液化和合成橡胶等工业的发展,金属和过渡金属氧化物催化剂得到广泛的应用。第二次世界大战后飞速发展的石油化工和分子化工,毫无例外,也都是建立在催化反应基础之上的。

1.3 催化理论发展概况

1.3.1 传统领域

1950年前后,固体催化剂的研究主流,是半导体表面吸附理论和金属表面多位吸附理论。在酸、碱催化方面,解决了酸、碱强度分布的理论与测定的问题。20世纪60年代以来,Ziegler-Natta配位催化、立体规则聚合、软硬酸碱理论,过渡金属氧化物电子转移催化剂在石油化学工业中的应用,以及 Kaminsky 活性聚合催化体系的新成就,为传统的催化理论的三个领域,即酸碱催化、金属催化和配位催化的发展,奠定了坚实的基础。尤其在均相配位催化方面,发展最为迅速,主要表现在催化剂配合物分子有明确的化学组成与几何构型,它在反应中同反应基质形成的活化中间物能分离出来,或能明确地鉴定其结构,人们能在配合物化学和金属有机化学理论基础上,探明催化反应机理,寻求分子设计的途径。

1.3.2 酶化学的研究

酶是以大分子的形式参与反应,很多酶都可作为催化剂,它们的组成和立体结构,都已基本研究清楚。很多酶的生物催化活性中心,例如简单酶(蛋白酶、脂肪酶等)的活性中心是多肽链上的氨基酸残基,它们在生理过程中是水解催化中心;结合酶(如脱氢酶、氧化酶、各种细胞色素等)的活性中心是辅酶或辅基,它们在生理过程中,是氧化还原中心。已有充分证据证明,活性中心锚定在多肽链上,是多肽链对反应分子起定位作用的决定因素。酶链上各种酶各司其职,反应有序。酶催化作用,同时兼有均相和多相



催化的特点,例如上述定位作用就类似多相反应,其他各特点很像均相配位催化中的立体构型、配位作用,以及络合反应机理。

1.3.3 光化学的研究

长期以来,光化学的研究是在催化之外独立进行的。20 世纪 70 年代以来,随着研究的深入,学科交叉日趋密切,这表现在:

- (1) 在有机光化学反应中,催化剂能调控溶液中配合物自由基离子的活化态;
- (2) 已经深入地研究了金属表面吸附分子的光激发机理;
- (3) 开展了金属氧化物半导体表面光化学过程及催化的研究,以及分子筛(沸石)孔内光化学与催化的研究;
- (4) CO_2 光催化还原和 H_2O 的光催化分解的研究;
- (5) 环境光催化的研究:对流层光化学过程、大气中有毒气体及细菌的光催化净化机理的研究。

生物工程和光化学工业,应该在 21 世纪成为化学工业的重要组成部分,实现人类期盼已久的绿色产业的梦想。

1.3.4 原子、分子理论计算

分子轨道法已在催化领域中广泛应用。半导体电子理论,在 20 世纪 50 年代曾经盛极一时,由于它没有同分子轨道法结合起来,近 30 年来没有明显的进展。但应该看到它在固体物理方面的重要地位,它能对固体催化剂的研究作出应有的贡献,最近的电子密度泛函法的应用就是证明。

(1) 量子分子动力学 (quantum molecular dynamics) 这个方法是以催化剂的设计与开发为目的,对那些微观上难以实验观测的催化表面的原子与分子,逐一计算其运动方程,然后综合起来研究其结构与物性。例如:

a. 在 ZSM-5、NaY 和 MFI 分子筛中,甲烷、甲苯等扩散行为的研究,提出了高精度扩散系数的预测方法;研究了模板性催化效应和碱金属原子簇,以及沸石中相转移反应。



- b. AlPO_4 体系中 H_2O 吸附分子动力学^[1]。
- c. 金属微晶形成过程和表面吸附的分子动力学^[2]。
- d. 其他。

(2) 密度泛函法 (DF 法, density functional method) 是 20 世纪 90 年代兴起的工作方法。长期以来, DF 法只在固体物理领域中使用。名称的由来是: 电子密度是电子坐标的函数, 而总能量又是电子密度的函数, 所以成为泛函数。这个方法, 与解 Schrödinger 方程的波函数不同, 它是把求电子密度的方法, 用于催化剂表面全部物理量的计算。这种方法对于多原子体系特别适用。

为了提高计算的精确度, 第三代 DF 法, 是综合了 70 年代后期各种新的 DF 计算程序, 在第二代数数值积分法的基础上发展起来的。它的特点是: 提高了数值积分的精度; 它已能精确地计算三中心积分, 用最小二乘法处理库仑位能, 计算与局部交换位能相关的局部位能, 从而能准确地得出电子密度斜率^[3,4,5,6,7,8]。

为了解决 HF (Hartree - Fock) 法不能计算电子相关性的困难, 及改进 post - HF 法之不足, 第四代 DF 法在第三代 DF 法的基础上, 结合 ab initio MO 法, 大大地改进可位能和数值积分技术, 可以很容易地处理电子相关性, 计算结果逼近实验值, 开拓了量子计算化学的新时代。由于 W. Kohn 和 J. A. Pople 两位博士的杰出贡献, 他们被授予 1998 年诺贝尔奖^[9,10]。

DF 法与 ab initio MO 法相结合, 对光电子能谱的解析和半导体氧化物晶体杂质能级的研究十分有用, 并对配位催化剂的研究有较大的贡献。例如氧化加成, 还原脱离反应机理^[7], 烯烃、CO、CO₂ 等的插入反应, 以及与 Kaminsky 催化剂有关的烯烃对 $[\text{Cp}_2\text{Zr} - \text{Et}]^+$ 插入反应 (propagation 模型) 与氢迁移反应, termination 模型的 DF 计算等^[8]。



1.4 近代物理研究方法

对固体催化剂的表征,就是对它的体相和表面的物理和化学状态及性质的表征;催化反应机理的研究,是通过检测反应过程中生成的中间物种和产物的分布,动态地追踪它们之间的关系,结合原子、分子理论,最后确认催化反应的化学历程。这两方面的工作是有机联系的整体。

开展上述两方面的工作,已经动员了近代研究固体性质的各种物理方法,例如研究固体表面性质的化学吸附、程序升温脱附、红外光谱等方法;以及电、磁性的测定,X射线结构分析,热差-热重分析,电子显微镜技术,电子探针显微分析,场发射等等。

(1)通用的分光分析法:样品在电磁波辐射作用下,产生共振,测定被吸收的电磁波。如紫外-可见光分光分析(UV-Vis)、红外光谱(IR)、拉曼(Ramann)光谱、微波光谱、顺磁共振(ESR)、核磁共振(NMR)、穆斯堡尔(Mössbauer)谱等。这些方法早在30年以前就已广泛用于催化结构的研究。

(2)电子能谱:样品在光、X射线等电磁波或电子射线辐照下,测定在非弹性碰撞中逸出的光电子,或散射电子的动能。这是近30年来发展的研究固体表面的新技术。根据测定,可以直接算出粒子激发态或电离态的势能。这类能谱,由于测定散射及逸出电子能量分布不同,实用上有以下几种方法:

a. 电子碰撞能谱(EIS):是表面原子、分子的振动电子光谱,用以研究原子及分子能级。

b. 紫外光电子能谱(UPS):测定原子、分子外层电子的离子化能,研究价电子状态和固体能带结构。

c. X射线光电子能谱(XPS, ESCA):测定原子、分子内层电子的离子化能,研究原子价态和元素分布。



d. 俄歇光电子能谱(AES):测定原子、分子能级和各元素的结合状态。

(3) 电子衍射:电子束轰击固体表面时,由仪器可以观测到表面衍射或由再辐射光束产生的各种衍射图像。通过对它们基本重复单元对称性的解析,可以判断出表面原子的几何构型,再通过计算机程序处理,能得到原子间距和表面晶相变化等信息。

a. 低能电子衍射(LEED):50 ~ 200eV,研究表面二维晶格周期性。

b. 高能电子衍射(HEED):20 ~ 50keV,研究表面原子二维结构变化。

c. 场发射显微镜(FEM):研究各晶面的功函数。

d. 场离子显微镜(FIM):研究各晶面表面原子产生的氦离子化信息。

(4) X 射线吸收光谱:这类吸收光谱,根据吸收界限可分为三段:

a. XAES:吸收前段,称为吸附限结构。

b. XANES:吸收中段,称为近限结构。

c. EXAFS:吸收后段,称为外延 X 射线吸收谱精细结构,在催化结构研究中最实用。

(5) 其他:

a. HREM(高分辨电子显微镜):可获得接近原子水平的固体图像。

b. SIMS(二次离子质谱):表征表面组成。

c. HREELS(高分辨电子能损能谱):用于研究原子及吸附物种的结构与吸附键。

d. LIFS(激光诱发荧光光谱):用于研究分子振动和选择分子旋转状态。

e. REMPI(共振多光子离子化法):用于研究分子振动,选择



分子旋转状态。

f. PSD(光激发脱附法):用于 ESDIAD。

g. ESDIAD(电子激发脱离离子角分布):从脱附分子、离子的空间(角度)分布,获取吸附物种的排斥能位与形态、断裂键的轴向,以及脱附前分子、离子的运动状态。

h. 分子射线法:在特定的装置中,用质谱、LEED 和 AES 追踪固体表面上入射气体分子的动态吸附和动态脱离的全过程。

1.5 反应动力学

1.5.1 影响反应速度的因素

(1) 物理因素:温度、压力、辐射线以及电、磁场等;

(2) 化学因素:反应基质、催化剂和溶剂。

对物理因素来说,反应速度 v 是温度 T 和压力 p (或浓度 c) 的函数;对化学因素来说,例如气-固相催化反应,反应速度应是催化剂和反应基质的函数。一个催化反应的总反应速度,是物理因素与化学因素的综合,即 $V = V(P, T, C, R; n, E_a, \alpha, \gamma)$, 如何正确表达此式,是催化反应动力学的研究课题。

1.5.2 反应级数

反应级数是反应基质与反应产物分压(浓度)的指数项。

1.5.3 速度活化能(表观活化能)

反应的真实活化能 E_a , 通常可由 Arrhenius 方程速度常数与温度的关系求得,如用反应速度 v 取代速度常数 k , 即可求出速度活化能,或称表观活化能。

1.6 多相催化的线性自由能规则

反应速度、活化能等动力学参数,与基质、溶剂、催化剂等参变



量之间的线性关系的经验规则,称为线性自由能关系(linear free energy relationships, LFER)。在均相反应中,尤其在有机化学反应中,早已普遍采用这种工作方法了。

LFER 工作方法,是有机物理化学家率先开发的,在液相均态反应体系中,研究类缘反应或其平衡,与自由能、热焓及熵之间的线性关系。众所周知的 Hammett 的 $\rho\sigma$ 法则,即其一例 $\log k = \log k_0 + \rho\sigma$, Leffler 及 Gunwald^[9] 提出,用 97 种取代基常数(σ)和 150 种反应常数(ρ)组合起来,可定量地预测 15000 种反应式。在多相反应中虽然较少应用 LFER,但从化学观点看,不论是均相或多相反应,都是化学键的组合与变换,LFER 对多相催化反应也应普遍适用。

参考文献

- [1] F. Trow, L. E. Itou, M. E. Davis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 851 (1994).
- [2] A. Miyamoto, R. Yamauchi, M. Kubo, *Appl. Surf. Sci.*, 75, 51 (1994); M. Hintender, F. Rebentrost. *J. Chem. Phys.*, 102, 578 (1995).
- [3] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 88, 2547 (1988).
- [4] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin. *J. Chem. Phys.*, 71, 3396 (1979).
- [5] J. P. Perdew. *Phys. Rev.*, B33, 8822 (1986).
- [6] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev.*, B37, 785 (1978).
- [7] S. Yoshida, S. Sskaki, H. Kobayashi. *Electronic Process in Catalysis*, Kodansha (1994).
- [8] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2079 (1978).



第 2 章 综述

酯化和酰化是有机化学工业中两类重要反应。传统工艺为酸催化的均相间歇过程,催化剂为质子酸和路易斯酸。硫酸是使用最多的质子酸,但由于浓硫酸的强氧化性和腐蚀性,导致副产物多、聚合现象严重,反应后硫酸与产物难以分离,环境污染严重;而含金属元素的路易斯酸在反应后产生大量的废盐。

随着人们环保意识的增强和绿色化学的兴起,迫切要求对传统工艺过程进行改造。发展趋势是用固体酸取代液体酸催化剂,多相催化工艺取代均相过程。用固体酸作催化剂,副反应少,易与反应体系分离,操作条件易于控制,无污染。近些年国内外的科研人员对这类催化剂作了大量的研究和开发,如用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸^[1,2]、负载型固体酸^[3,4]、分子筛和夹层化合物^[5-9]等类型的固体酸催化剂取代传统液体酸催化剂,但仍存在催化剂活性组分与载体间结合不牢固,活性组分易于溶脱,重复性差和机械强度低等弱点^[3,10],导致这类催化剂在实际生产中未能得到广泛应用。

2.1 酯化反应

2.1.1 酯化反应研究现状

乙酸与乙醇在酸催化剂的作用下生成乙酸乙酯。乙酸乙酯是工业上的重要溶剂、增塑剂和有机合成中间体,同时也是水果香料的原料^[11],广泛应用于人造香精、多种纤维素、涂料、人造革、油漆