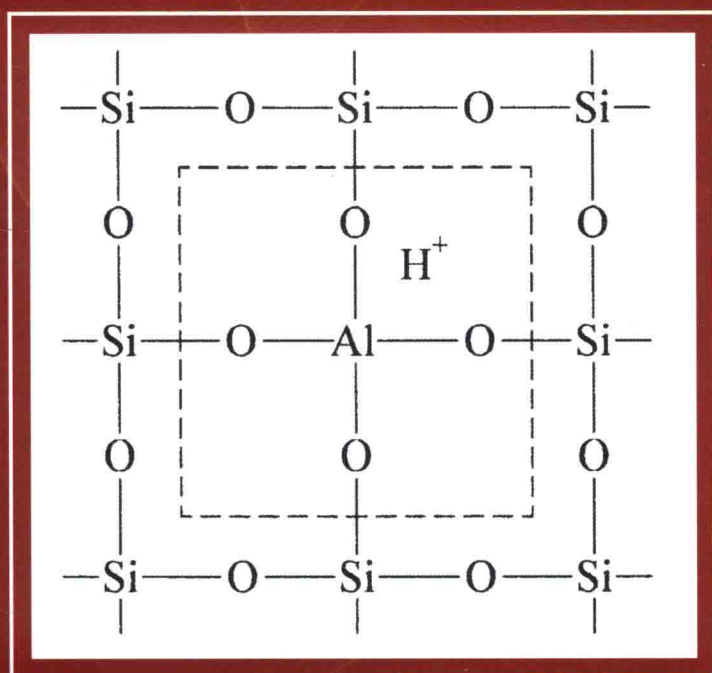


固体酸催化

Solid Acid Catalysis

[日] Hideshi Hattori Yoshio Ono 著

高 滋 乐英红 华伟明 译



固体酸催化

Solid Acid Catalysis

[日] Hideshi Hattori Yoshio Ono 著

高 滋 乐英红 华伟明 译

復旦大學出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体酸催化/[日]服部英,[日]小野嘉夫著;高滋,乐英红,华伟明译.

—上海:复旦大学出版社,2016.5

书名原文: Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications

ISBN 978-7-309-12241-1

I. 固… II. ①服…②小…③高…④乐…⑤华… III. 固体-酸-酸碱催化剂-研究
IV. 0643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 076476 号

固体酸催化

[日]服部英 [日]小野嘉夫 著 高 滋 乐英红 华伟明 译
责任编辑/范仁梅

复旦大学出版社有限公司出版发行

上海市国权路 579 号 邮编:200433

网址: fupnet@fudanpress.com http://www.fudanpress.com

门市零售:86-21-65642857 团体订购:86-21-65118853

外埠邮购:86-21-65109143

浙江新华数码印务有限公司

开本 787×1092 1/16 印张 20.25 字数 444 千

2016 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-309-12241-1/O·589

定价: 68.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社有限公司发行部调换。

版权所有 侵权必究

内容简介

本书对固体酸催化剂及其在化学反应中的应用作了全面的介绍。酸催化反应是化工领域中最重要反应之一,目前有大量的工业生产装置中使用了酸催化剂。随着环境保护意识的日益增强,以环境友好的固体酸代替传统使用的液体酸是酸催化反应的发展趋势,因而对于固体酸的研究方兴未艾。1970年 Kozo Tanabe 教授出版了《固体酸与碱》一书,汇集了 20 世纪 50 和 60 年代固体酸和碱催化方面的主要研究工作。1989 年 Tanabe, Misono, Ono 和 Hattori 教授又出版了一部《新固体酸和碱》,补充和增加了 20 世纪 70 和 80 年代该领域的新研究进展。然而在随后的二十多年中,虽然固体酸催化材料和催化反应的研究得到了飞速发展,却再也没有相关的权威性著作出现,本书正是弥补了这一缺陷。

本书共有六章。第一章介绍固体酸催化剂的各种类型以及它们的发展历史。第二章介绍固体酸催化剂的基础知识。第三章介绍固体酸催化剂的表征方法。第四章介绍一些重要固体酸催化剂的制备和性质。第五和第六章详细介绍固体酸催化的各种反应,从石油化工领域到精细化工领域。通过本书读者不仅可以了解固体酸催化剂的全貌,还能发现固体酸催化剂适用的反应及其在有机合成中应用的前景。

译 序

固体酸和碱催化剂的出现,带来了许多新的绿色的环境友好的化学工业过程,从而引起了人们广泛的重视。1970年日本 Kozo Tanabe 教授出版了《固体酸和碱》一书,汇集了20世纪50至60年代有关方面的主要工作。1989年 Tanabe 和其他三位作者又出版了《新固体酸和碱》,增加了20世纪70至80年代该领域新的研究进展。这两本书都已译成中文出版,深受中国读者的欢迎。2011年日本 Ono 和 Hattori 教授根据近20年来固体碱催化的迅速发展,出版了《固体碱催化》,已由我们译成中文出版,在我国催化界引起了很好的反响。

今年2月 Hattori 和 Ono 教授收集了固体酸材料及其催化应用的最新进展,又出版了一本新的《固体酸催化》,并寄给了我该书的英文版原著。这本书无疑是目前世界上介绍固体酸催化剂及其在化学反应中应用的最全面的一本著作。书中介绍了固体酸的基础知识、工业应用实例以及新开发的各种反应。经作者同意后我们决定将此书译成中文出版,希望能够再为国内从事催化研究的人员提供一本有价值的参考书。

中译本第一、第二、第三和第四章第1—3节由我完成,第五和第六章由乐英红教授完成,第四章第4—12节由华伟明教授完成。全书由我负责审校,乐英红教授和华伟明教授负责计算机文字和图表处理。由于时间仓促,我们学识有限,难免有错误之处,希望读者谅解和指正。

译者要借此机会特别感谢 Tanabe, Hattori 和 Ono 教授对我们长期的关心和帮助,主动和及时地赠予我们本书的原著,还要感谢复旦大学出版社在本书出版过程中给予的多方面的指导和帮助。

高 滋

2015年10月于复旦大学

前 言

20 世纪 30 年代后期固体酸催化剂已经被用于 Houdry 裂解生产过程,当时所用的催化剂为酸洗粘土。此后,不同种类的固体酸及其催化应用被广泛地研究,从而开发了很多用于工业过程的新型固体酸催化剂。与液体酸催化剂相比较,固体酸催化剂具有高效和环境友好的优势,因而许多工业过程正在积极地用固体酸催化剂取代液体酸催化剂。

第一本关于固体酸和碱及其催化作用的书《固体酸和碱》(Solid Acids and Bases)是 Kozo Tanabe 教授在 1970 年写的。第二本《新固体酸和碱》(New Solid Acids and Bases)是 Tanabe 教授和其他三位合著者在 1989 年发表的,三位合著者中包括本书两位作者。1989 年后固体材料的酸-碱化学及其工业应用取得了很大的进展。这本《固体酸催化》(Solid Acid Catalysis)是 2011 年我们出版的《固体碱催化》(Solid Base Catalysis)一书的延续,本书对固体酸催化剂及其在化学反应中的应用作了全面介绍。

本书共有六章。前三章介绍了有关固体酸催化的基础知识,后三章集中地介绍了一些新的内容。第一章介绍了不同类型的固体酸催化剂以及它们的发展历史。第二章说明了固体酸催化的基本原理。第三章概括了固体酸的表征方法。第四章描述了各种重要固体酸的制备方法和催化性能。第五和第六章详细介绍了固体酸催化的各种反应,由烃类转化反应一直到精细化学品合成。

H. H. 衷心地感谢已故的 Tadao Shiba 教授,他是 20 世纪 60 年代将 H. H. 引领到固体酸催化研究的导师。Y. O. 对已故的 Tominaga Keii 教授长期的鼓励表示衷心的感谢。

在撰写本书的过程中,我们得到了许多个人和单位的帮助。我们特别感谢 Y. Nishimura 博士(Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd 原成员)提供了沸石工业应用方面的资料,N. Katada 教授(Tottori University)在酸性测定方面与我们进行了有益的讨论,T. Baba 教授(Tokyo Insititute of Technology)帮助收集了有用的信息。H. H. 还要感谢 King Fahd University of Petroleum & Minerals(KFUPM)和 Hokkaido University 催化研究中心给予的支持,为作者提供了适宜于写作的职务和环境。

Hideshi Hattori

Yoshio Ono

2015 年 2 月

目 录

前言	1
第一章 引言	1
1.1 固体酸催化剂的类型	1
1.2 固体酸催化的优点	2
1.3 固体酸催化历史概述	3
1.3.1 固体酸催化的开端	3
1.3.2 “固体酸催化”概念的建立	5
1.3.3 固体酸催化剂及其工业应用的进展	5
1.4 前景	8
参考文献	12
第二章 固体酸催化	13
2.1 酸和碱的定义	13
2.2 表面酸位	13
2.2.1 Brønsted 酸位来历	14
2.2.2 Lewis 酸位来历	15
2.2.3 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位的鉴别	16
2.3 酸强度	16
2.3.1 均相中 H_0 酸性函数的定义	16
2.3.2 固体表面酸位的 H_0 尺度	17
2.3.3 表面酸位的酸强度测定	19
2.4 催化中酸位的作用	20
2.4.1 烃类与 Brønsted 酸位的反应:碳阳离子的形成及其反应	20
2.4.1.1 碳阳离子、碳鎓离子和碳正离子	20
2.4.1.2 碳正离子的形成	21
2.4.1.3 碳正离子的反应	22
2.4.1.4 质子化的环丙烷中间体	24
2.4.1.5 作为过渡态的碳正离子	25

2 固体酸催化

2.4.2 Brønsted 酸位上醇和羰基化合物的反应	27
2.4.3 Lewis 酸位的催化作用	29
2.5 双功能催化	33
2.5.1 酸位和碱位双功能催化	33
2.5.2 酸位和金属/金属阳离子双功能催化	38
2.5.2.1 低碳烷烃骨架异构化	38
2.5.2.2 低碳烷烃芳构化	40
2.5.2.3 一步合成甲基异丁基酮	42
2.6 孔径对催化的影响:择形选择性	42
2.6.1 反应物选择性	44
2.6.2 产物选择性	44
2.6.3 过渡态选择性	45
2.6.4 不同来源的孔径效应	45
参考文献	46

第三章 固体酸催化剂的表征

3.1 指示剂法	51
3.2 氨程序升温脱附法	53
3.3 碱性分子吸附量热法	56
3.3.1 氨	57
3.3.2 其他碱性分子	57
3.4 红外光谱法(IR)	58
3.4.1 吡啶吸附红外光谱	58
3.4.2 氨吸附红外光谱	61
3.4.3 CO 和 N ₂ 吸附红外光谱	61
3.5 核磁共振谱(NMR)	64
3.5.1 ¹ H MAS NMR	64
3.5.1.1 化学位移	64
3.5.1.2 酸性质子的流动性	66
3.5.2 ³¹ P MAS NMR	69
3.6 探针反应	72
3.6.1 酸性和碱性	72
3.6.1.1 丁烯异构化	72
3.6.1.2 醇脱水 and 脱氢	75
3.6.1.3 丙酮基丙酮环化	76
3.6.1.4 2-甲基-3-丁炔-2-醇反应	77
3.6.2 Brønsted 酸和 Lewis 酸	79
3.6.3 Brønsted 酸位强度	81

3.6.4 中毒法测酸位数量和强度	82
3.6.5 裂解反应活性测酸强度	84
参考文献	85
第四章 固体酸催化剂的催化性能	89
4.1 沸石	89
4.1.1 沸石作为固体酸催化剂的特点	89
4.1.2 沸石的结构	90
4.1.3 沸石及类似材料的命名	91
4.1.4 沸石的合成	92
4.1.5 沸石的酸性位	92
4.1.5.1 质子型沸石的酸性 OH 基	92
4.1.5.2 多价阳离子型沸石的酸性 OH 基	94
4.1.5.3 可交换阳离子还原后形成的酸性 OH 基	94
4.1.6 影响酸性 OH 基酸强度的因素	95
4.1.6.1 Si/Al 比	95
4.1.6.2 同晶取代	95
4.1.6.3 沸石结构	96
4.1.6.4 沸石脱铝	97
4.1.7 沸石骨架中金属阳离子的催化作用	98
4.1.8 代表性沸石的结构和用途	98
4.1.8.1 工业上重要的沸石	98
4.1.8.2 有应用前景的沸石	104
4.2 磷酸铝分子筛	105
4.2.1 磷酸铝分子筛的结构	105
4.2.2 MeAPO 材料	106
4.2.3 SAPO 材料	106
4.3 有序介孔材料	109
4.3.1 有序介孔氧化硅的合成	109
4.3.2 有序介孔材料中酸性的形成	110
4.3.2.1 介孔氧化硅的催化作用	110
4.3.2.2 介孔氧化硅结构中引入杂原子	111
4.3.2.3 介孔氧化硅上产生 Lewis 酸位	113
4.3.2.4 磺酸基功能化的介孔氧化硅	114
4.4 杂多酸	116
4.4.1 同多阴离子和杂多阴离子	116
4.4.2 固体 HPAs 中质子的性能	117
4.4.3 固体 HPAs 的准液相	118

4 固体酸催化

4.4.4	负载型杂多酸	118
4.4.5	杂多酸 Cs 盐	121
4.4.6	金属杂多酸盐的催化	123
4.4.7	金属离子还原形成酸性位	124
4.4.8	金属-杂多酸复合物催化剂的双功能催化	125
4.4.9	杂多酸催化的反应	126
4.5	粘土(蒙脱土和滑石粉)	129
4.6	氧化铝和改性氧化铝	132
4.6.1	氧化铝	132
4.6.1.1	氧化铝的结构和制备	132
4.6.1.1.1	传统方法制备 η - Al_2O_3	133
4.6.1.1.2	溶胶-凝胶法制备氧化铝	133
4.6.1.1.3	介孔氧化铝	133
4.6.1.2	氧化铝的表面性质	134
4.6.1.2.1	OH 基团的 IR 研究	134
4.6.1.2.2	吸附 CO 的 IR 研究	136
4.6.1.2.3	吸附 CO_2 的 IR 研究	137
4.6.1.2.4	吸附吡啶的 IR 研究	137
4.6.1.2.5	吸附氨的 IR 研究	137
4.6.1.3	催化性能	138
4.6.1.3.1	醇脱水	138
4.6.1.3.2	烯烃异构化	139
4.6.1.3.3	H—D 交换	139
4.6.1.3.4	2-甲基-3-丁炔-2-醇(MBOH)的反应	140
4.6.2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cl}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—F}$	140
4.7	氧化锆和相关催化剂	141
4.7.1	ZrO_2	141
4.7.1.1	制备和相变	141
4.7.1.2	表征	145
4.7.1.2.1	CO_2 和 NH_3 的程序升温脱附(TPD)	145
4.7.1.2.2	表面 OH 的 IR	146
4.7.1.2.3	吸附 H_2 的 IR	146
4.7.1.3	催化性能	146
4.7.1.4	催化的形态依赖性	149
4.7.2	$\text{SO}_4^{2-}\text{—ZrO}_2$	149
4.7.2.1	制备	150
4.7.2.2	表征	150
4.7.2.2.1	指示剂法	150

4.7.2.2.2	TPD	150
4.7.2.2.3	NMR	150
4.7.2.2.4	H—D 交换	151
4.7.2.2.5	IR 研究	151
4.7.2.3	催化活性	151
4.7.3	Pt/SO ₄ ²⁻ —ZrO ₂	152
4.7.3.1	制备	152
4.7.3.2	表征	153
4.7.3.3	催化活性	154
4.8	SiO ₂ —Al ₂ O ₃ (无定形氧化硅-氧化铝)	156
4.8.1	制备	156
4.8.2	催化活性	156
4.8.3	表征	156
4.9	氧化钨和相关催化剂	160
4.9.1	WO ₃	160
4.9.2	WO ₃ —Al ₂ O ₃	161
4.9.3	WO ₃ —SnO ₂	161
4.9.4	WO ₃ —ZrO ₂	165
4.9.4.1	制备	165
4.9.4.2	表征	166
4.9.4.3	催化活性	168
4.9.4.4	Pt/WO ₃ —ZrO ₂	170
4.9.4.4.1	制备	170
4.9.4.4.2	表征	171
4.9.4.4.3	催化反应	171
4.10	氧化铌和相关催化剂	172
4.10.1	Nb ₂ O ₅	172
4.10.1.1	制备	172
4.10.1.2	酸性质	172
4.10.1.3	催化活性	173
4.10.2	Nb ₂ O ₅ —Al ₂ O ₃	174
4.10.3	Nb ₂ O ₅ —WO ₃ 和 Nb ₂ O ₅ —Mo ₂ O ₃	174
4.10.4	含 Nb 层状化合物	175
4.11	负载型酸	176
4.11.1	固体磷酸	176
4.11.2	其他负载型酸	177
4.11.2.1	负载型 Brønsted 酸	177
4.11.2.2	负载型 Lewis 酸	179

4.12 离子交换树脂	181
参考文献	183
第五章 烃类的转化:机理和工业过程	196
5.1 前言	196
5.2 催化裂化(FCC)	197
5.2.1 反应机理	197
5.2.2 流化催化裂解工艺	198
5.2.2.1 反应器	198
5.2.2.2 催化剂设计	199
5.3 乙苯和异丙苯的合成	201
5.3.1 乙苯的合成	201
5.3.2 异丙苯的合成	203
5.4 烷烃的异构化和临氢异构化	204
5.4.1 烷烃的异构化	204
5.4.2 酸性催化剂上烷烃异构化的机理	204
5.4.2.1 主要反应途径	204
5.4.2.2 副反应	205
5.4.2.3 双分子机理的异构化	205
5.4.3 双功能催化剂	206
5.4.4 低碳烷烃异构化的工业过程	206
5.4.5 长链烷烃异构化	209
5.5 对二甲苯的生产	213
5.5.1 二甲苯异构化	213
5.5.1.1 前言	213
5.5.1.2 二甲苯异构化机理	213
5.5.1.3 二甲苯异构化的工业过程	215
5.5.2 甲苯歧化	216
5.5.2.1 甲苯歧化催化剂	216
5.5.2.2 甲苯歧化机理	217
5.5.2.3 择形选择性生成对二甲苯	217
5.5.2.4 工业过程	219
5.5.3 甲苯甲醇烷基化	220
5.6 甲醇转化为烃类	221
5.6.1 MTH, MTG 和 MTO 反应	221
5.6.2 ZSM-5 上甲醇变汽油反应	221
5.6.3 甲醇变烯烃	222
5.6.3.1 SAPO-34 上甲醇变烯烃	222

5.6.3.2 ZSM-5 上甲醇变烯烃	224
5.6.4 MTH 反应的机理	225
参考文献	228
第六章 利用固体酸催化合成有机化学品	232
6.1 烷基化	232
6.1.1 芳烃与醇/烯烃的烷基化	232
6.1.1.1 甲苯异丙基化制备异丙基甲苯	232
6.1.1.2 甲苯与叔丁醇或异丁烯的烷基化	233
6.1.1.3 甲苯与苯甲醇的烷基化	234
6.1.1.4 苯酚与叔丁醇的烷基化	235
6.1.1.5 苯酚与苯甲醇的烷基化	237
6.1.1.6 苯甲醚与苯甲醇的烷基化	237
6.1.2 杂环化合物与醇的 <i>N</i> -烷基化	238
6.1.2.1 咪唑类和吡唑类化合物的 <i>N</i> -烷基化	238
6.1.2.2 2-吡啶酮与甲醇的 <i>N</i> -烷基化	240
6.2 酰化	240
6.2.1 概况	240
6.2.2 芳烃的酰化	240
6.2.3 苯甲醚的酰化	242
6.2.4 蒽蒽醚的酰化	244
6.2.5 2-甲氧基萘的酰化	245
6.2.6 杂环化合物的酰化	247
6.2.7 二茂铁的酰化	247
6.2.8 苯酚、醇和胺的酰化	249
6.2.9 烯烃的酰化	249
6.2.10 醛的偕二酰化	250
6.3 酯化和酯基转移	251
6.3.1 用固体酸的酯化	251
6.3.2 低碳羧酸与醇的酯化	251
6.3.3 酸与烯烃的酯化	256
6.3.4 酯基转移	257
6.3.5 生物柴油合成	259
6.3.5.1 长链脂肪酸的酯化	260
6.3.5.2 油与甲醇酯基转移合成生物柴油	263
6.4 环氧化合物的反应	264
6.4.1 环氧化合物与胺和醇的开环反应	264
6.4.2 环氧乙烷的水合	269

6.4.3	氧化苯乙烯的异构化	269
6.4.4	氧化 β -蒎烯重排制桃金娘醛	270
6.4.5	氧化 α -蒎烯重排制龙脑烯醛	270
6.5	脱水	271
6.5.1	丙三醇脱水制丙烯醛	271
6.5.2	1,2-丙二醇脱水	273
6.5.3	果糖和葡萄糖脱水制 5-羟基甲基糠醛	273
6.5.4	木糖脱水制糠醛	276
6.5.5	乙醇胺脱水制氮丙环	278
6.6	丙糖转化为乳酸酯	280
6.7	烯烃的水合	282
6.8	异构/重排	284
6.8.1	α -蒎烯异构化制苾烯	284
6.8.2	Bamberger 重排	284
6.8.3	Beckmann 重排: 生产 ϵ -己内酰胺	286
6.9	缩醛化	288
6.10	Prins 反应: 合成诺卜醇	291
6.11	氧杂蒽的合成	292
6.12	Pechmann 缩合	293
6.13	Friedländer 反应	294
6.14	酰胺的合成	295
6.14.1	Ritter 反应	295
6.14.2	胺与羧酸的酰胺化	296
6.15	Biginelli 反应	298
6.16	Strecker 反应	299
	参考文献	299

1.1 固体酸催化剂的类型

酸催化反应是由酸-碱相互作用引起的反应,反应时催化剂和反应物分别以酸和碱的形式出现。反应完成后酸得到再生,然后再进行反应。酸催化反应可以是均相的,也可以是多相的。在多相酸催化反应中,固体表面对反应物分子表现为酸,因而这类固体被称为固体酸催化剂。

在 1940 年代多相酸催化反应被认可以前,许多均相酸催化反应已经被研究了很长时间。人们已知糖转化、酯水解及其逆反应(酯化反应)等,均能在酸的水溶液中被催化。在多相酸催化反应开始被研究以前,已经建立了一些通则,例如 Brønsted 关系(线性自由能关系)和酸催化反应速率与 Hammett 酸函数 H_0 的关系。

1940 和 1950 年代对 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 裂解催化剂的大量研究工作表明催化剂的活性位是位于 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的酸性位。酸性位与反应物之间的酸-碱相互作用导致表面上发生反应。

在 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂被认可以后,又发现了一系列不同的具有酸性质的材料,可应用于多种酸催化反应。其中包括不同晶体结构的沸石、金属混合氧化物、固载酸、单金属氧化物、金属盐、杂多酸、阳离子交换树脂和介孔材料。表 1.1 总结了这些类型固体酸的例子。

表 1.1 固体酸催化剂

类型	例子
沸石	X-, Y-沸石(八面沸石)、菱沸石、镁碱沸石、 β -沸石、丝光沸石、毛沸石、ZSM-5、MCM-22
类沸石	金属磷铝酸盐(如硅磷铝酸盐 SAPO)、镓硅酸盐、铍硅酸盐、钛硅酸盐(TS-1)、锡硅酸盐
粘土	蒙脱土、滑石粉
金属氧化物	Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3
金属混合氧化物	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$, $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{WO}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{WO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$
负载型酸	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (SPA), 杂多酸/ SiO_2 , $\text{HClO}_4/\text{SiO}_2$, $\text{SO}_3\text{H}/\text{SiO}_2$, $\text{SO}_3\text{H}/\text{C}$, $\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$, BF_3/SiO_2 , $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SbF}_5/\text{TiO}_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{SiO}_2$

续 表

类型	例 子
硫酸化氧化物	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$
层状过渡金属氧化物	HNbMoO_6 , HTaWO_6 , HNbWO_6
金属盐	AlPO_4 , $\text{Nb}_3(\text{PO}_4)_5$, FePO_4 , NiSO_4
杂多化合物	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 及它们的盐(如 $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 等)
阳离子交换树脂	Amberlyst-15, Nafion, Nafion-氧化硅复合物

1.2 固体酸催化的优点

在工业应用方面,固体酸催化剂与均相酸催化剂相比较具有下列优点:

(1) 均相酸催化剂通常采用釜式反应系统,而固体酸催化剂可以采用连续生产装置,此优点对工业生产过程十分重要。

(2) 采用固体酸催化剂,反应可以在高温下进行,而均相酸催化剂的最高反应温度受到溶剂沸点的限制。高温下操作可提高反应速率,而且不必考虑溶剂的选择。均相酸催化体系中的溶剂必须能同时溶解反应物和催化剂。而对固相酸催化体系来说,溶剂只需要溶解反应物,或者不用溶剂也能进行反应。另外高温对吸热反应有利,因为此时反应平衡有利于产物生成。

(3) 固体酸催化体系的催化剂与反应混合物容易分离。对气相反应来说,催化剂是自然分开的。对液相反应来说,通过过滤可以将催化剂分出。在多数情况下,分离出的催化剂可以通过烧掉表面上的结焦进行再生,催化剂的循环利用十分方便。而从均相体系的反应混合物中分离催化剂则步骤复杂,并且催化剂也很难再生和循环利用。

(4) 固体酸催化剂无腐蚀性,采用的反应器系统可以由普通材料制造。而均相酸催化剂有腐蚀性,反应器系统必须用耐酸腐蚀的材料制造。

(5) 采用固体酸催化剂,可降低副产物生成率。均相酸催化剂在反应完成后通常用碱中和来形成金属盐(例如 Na_2SO_4),然后进一步处理清除。而固体酸催化剂反应后不需要中和,副产物生成率可降到最低。

(6) 以固体酸催化剂为基础,可设计多功能催化剂。除了酸性位以外,其他类型的活性位也可以出现在固体酸催化剂表面上,用于促进非酸催化反应,从而导致多步反应能在兼有酸功能和其他催化功能的单一催化剂上进行。例如,负载铂的沸石能催化烷烃加氢裂解反应,其中 Pt 是脱氢/加氢催化剂,而沸石是裂解催化剂。

上述六个方面均有助于构建环境友好的催化过程。

1.3 固体酸催化历史概述

1.3.1 固体酸催化的开端

1902 年 Kobayashi 首先发现一种在日本 Niigata 县出产的名为 Kambara 土的粘土表面具有酸性。当他将此粘土放在蓝色的石蕊试纸上,试纸颜色变红了。上述发现和粘土的某些应用发表于 1912 年。^[1]他称这种土为“酸土”,并将它们用于化学过程如由鱼油、豆油和松节油制烃类化合物,以及矿物油脱色,但放弃了在石油炼制过程中应用它。Thiele 也在文献中报道了粘土(Fuller 土)在原油裂解中的应用。^[2]后来在 1933 年,Houdry 采用另一种粘土为催化剂建立了石油炼制中的裂解过程。

Houdry 是一位法国机械工程师。他与许多年轻人一样,对汽车很有兴趣,尤其是把汽车视为一种机器。他知道机器的表现受到燃油质量的限制,要增加赛车速度最有效的方法是提高燃油品质。1922 年他决定组织一支由不同专业领域如化学、化学工程和机械工程的研究人员和工程师组成的团队来研制高质量燃油。当时,汽油是由重质石油经热裂解和蒸馏制造的。根据他在褐煤品质提升方面的经验,他相信重质油经催化处理有可能生产出高质量汽油。他试验了多种粘土,并很快得到了有希望的结果:将一种经酸处理的产于 San Diego 的粘土用作生产高质量汽油的催化剂,取得了很好的效果。^[3]

随着汽车的普及,汽油的需求量不断增长。1933 年 Houdry 建立了一个 2 000 桶/天(1 桶=159 L)规模的半工业化装置,1937 年第一个 15 000 桶/天规模的大工业生产装置开始运行。当时采用的是短循环的固定床反应器。1938 年在美国石油学会年会上宣布了 Houdry 裂解过程产业化的消息。

同一年在沙特阿拉伯发现了一个巨大的油田,使化学工业的结构发生了惊人的变化。煤基化学工业从此开始转变成了石油基化学工业。美国和欧洲的许多石油公司进行了大量的研究工作,目的是开发炼油催化剂和工业过程。

第一个工业裂解过程用的催化剂是含有约 90% 蒙脱土的膨润土。蒙脱土的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。一个典型工业催化剂的 SiO_2 和 Al_2O_3 重量比为 3.0 : 4.5,还含有少量的钠(0.5 wt% Na_2O)、铁(2.0 wt% Fe_2O_3)、钙(1.8 wt% CaO)和镁(3.8 wt% MgO)。由于天然粘土的化学组成随矿区位置不同而变化,其催化性能不稳定,因此天然粘土不适宜用作工业裂解过程的催化剂。

1938 年,UOP 公司以 Thomas 为代表的研究团队制备了由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成的人工合成裂解催化剂,他们称之为“氧化硅-氧化铝”。1940 年 Houdry 生产过程首次采用了人工合成的 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 裂解催化剂。人工合成催化剂消除了粘土催化剂的可变性。其他类型的催化剂如 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 和 $\text{SiO}_2 -$

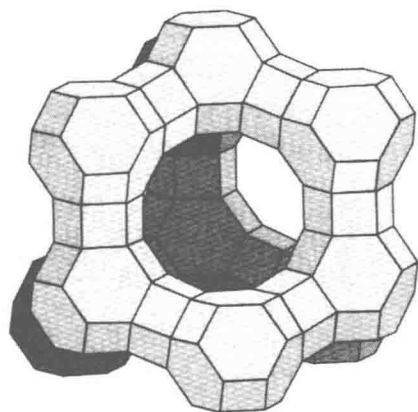


图 1.1 X 和 Y 沸石(八面沸石)的骨架结构