

无机绿色高新精细化工技术与产品丛书

王大全 主编

固体酸与精细化工

于世涛 刘福胜 等编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

无机绿色高新精细化工技术与产品丛书

王大全 主编

固体酸与精细化工

于世涛 刘福胜 等编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

固体酸与精细化工 / 于世涛, 刘福胜等编著. — 北京:
化学工业出版社, 2006. 4
(无机绿色高新精细化工技术与产品丛书)
ISBN 7-5025-8511-7

I. 固… II. ①于…②刘… III. ①固体-酸②精细化工
IV. ①O645. 2②TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 034594 号

无机绿色高新精细化工技术与产品丛书

王大全 主编

固体酸与精细化工

于世涛 刘福胜 等编著

责任编辑: 孙绥中

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 李 林

封面设计: 胡艳玮

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延凤装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 23¼ 字数 461 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8511-7

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

丛书序言

可持续发展战略、循环经济与高新技术的发展已促使世界通用化工向绿色高新精细化工延伸。无机化工正向技术密集程度高、保密性强、市场竞争激烈和附加价值高的无机绿色高新精细化工发展。它将以多功能或专一性能的产品为国民经济、国防军工服务，为提高人民生活水平做出贡献；并将为我国调整产业和产品结构，增加出口创汇能力，提高经济效益、社会效益和环境效益发挥积极作用。

结合国内外发展趋势，根据国家“八五”、“九五”、“十五”国民经济发展计划和“863”、“973”等国家高新技术研究发展计划，中国化工学会精细化工专业委员会选择了一批国内外市场急需的项目，以绿色高新技术及产品为主要方向，以技术和产品的应用为主线，组织行业的有关专家，编写或编著了这套《无机绿色高新精细化工技术与产品丛书》，并将以分册的形式陆续出版。丛书包括：《无机晶须》、《无机抗菌新材料与技术》、《固体酸与精细化工》、《有机改性无机绿色功能材料与技术》。这套丛书以研究开发方向明确、信息丰富、技术含量大为特点，可供广大读者研究开发、生产、应用参考。

由于水平有限，且缺乏经验，难免会有错误和不足之处，敬希广大读者批评指正。

王大全

2005年5月9日

前 言

当今化工产品生产过程中 85% 需要催化剂，可以说，离开了催化剂或催化技术，就没有现代化学工业，因此，催化剂与催化技术的研究与开发已成为精细化工、石油化工、化学制药、生物质转化以及环境治理等工业过程中的关键。事实上，一种新型催化剂和新催化技术的研制成功将会给整个化学工业带来重大变革，如 20 世纪 20 年代初期，合成氨铁催化剂的发明推动了煤化工的发展，为人类生存所需的粮食增产起到了重要作用。20 世纪 50 年代，石油化工的兴起与 Ziegler-Natta 聚合催化剂的研制成功是分不开的。20 世纪 80 年代，C₁ 化学的兴起和发展与催化剂息息相关，并且城市大气的最大污染源——汽车尾气的治理也是通过三元催化剂实现的。因此，新型催化剂和新催化技术的研究与开发具有十分重要的意义。

在数目庞大的精细化工产品生产过程中，酸催化剂占有十分重要的地位，其中大量使用液体质子酸和 Lewis 酸，这些传统酸催化剂存在设备腐蚀和污染严重、难以重复再生使用、需经过中和、水洗等过程，操作工序繁多以及三废排放量大等缺点，给人类的健康、工作和生存环境都带来了严重的负面影响，尤其是在当今国内外科技界和产业界共同倡导发展绿色化学工艺的大背景下，如何解决这些问题就变得更加重要。固体酸与液体酸催化剂相比具有许多优点，例如：催化剂与反应物和产物容易分离，能够重复和再生使用，可以省去中和、水洗等操作过程，大大减少对设备的腐蚀和环境污染，三废排放量处理明显降低，产品质量显著提高，并可以降低生产成本。因此，半个多世纪以来，国内外研究者围绕着固体酸催化剂的制备技术、结构表征及其在精细化工产品生产中应用等方面开展了大量的研究工作，积累了丰富的文献资料，并取得了许多有成效的研究成果，其中相当数量的研究成果已经投入工业生产，对提高人类的物质生活水平、减少环境污染以及实现社会的可持续发展起到了重要的促进作用。随着先

进制备技术的不断进步和发展,一些新型固体酸催化剂应运而生,例如,固体超强酸、纳米尺度的微孔分子筛、中孔分子筛、新型结构的杂多酸以及特种酸性功能高分子等。由于这些新型固体酸具有特殊的结构和优良的催化性能,使其在精细化工产品生产中有着广阔的应用前景。

国内外有关固体酸及其在精细化工中应用方面的研究内容十分丰富,主要集中在大量的专利文献和期刊杂志上,目前国内尚无系统介绍这方面研究工作的专著,鉴于此,本书的出版将填补国内在此方面的空白。本书包括固体超强酸、沸石分子筛、介孔分子筛、杂多酸化合物、酸性功能高分子以及离子液体等六个方面的内容。主要以各种固体酸的制备方法、结构表征及其在精细化工中应用为线索进行编写,文献引用以近二十年国内外研究成果为主,并结合作者自己开展这方面工作的情况进行介绍。其中以固体酸在精细化工中应用为主,尤其对一些固体酸催化剂已经实现工业应用的具体实例做了详细介绍。

本书第1章由于世涛和李露编写,第2章由张培青编写,第3章由于世涛、刘福胜和李露编写,第4章由吕志果编写,第5章由刘福版编写,第6章由于世涛、刘福胜和刘仕伟编写,全书由于世涛和刘福胜统稿。

由于编著者的水平有限,书中不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编著者

2005年12月

目 录

1 固体超强酸催化剂	1
1.1 概述	1
1.2 固体超强酸的制备方法	2
1.2.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的种类和一般制备方法	2
1.2.2 单一载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的制备方法	3
1.2.3 复合载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的制备方法	3
1.2.4 负载金属氧化物的固体超强酸的制备方法	4
1.2.5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸制备的常用方法	4
1.3 影响固体超强酸性质的因素	7
1.3.1 金属化合物的种类对固体超强酸性质的影响	7
1.3.2 沉淀剂对固体超强酸性质的影响	8
1.3.3 金属氧化物晶型对固体超强酸性质的影响	9
1.3.4 溶剂对固体超强酸性质的影响	9
1.3.5 SO_4^{2-} 引入的方式及其浓度的影响	9
1.3.6 焙烧温度的选择	11
1.4 固体超强酸的表征	11
1.4.1 红外光谱法	11
1.4.2 探针反应法	12
1.4.3 程序升温脱附法	12
1.4.4 紫外-可见光分光光度法	12
1.4.5 Hammett 指示剂法	12
1.4.6 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型超强酸的酸性中心模型	13
1.5 固体超强酸催化剂的应用	14
1.5.1 异构化反应	14
1.5.2 烷基化反应	15
1.5.3 酯化反应	15
1.5.4 酰基化反应	19
1.5.5 低聚反应	19
1.5.6 取代反应	20

1.5.7 缩醛和缩酮反应	20
1.5.8 其他类型反应	21
1.6 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的缺点与改进	22
参考文献	23

2 沸石分子筛

2.1 概述	27
2.1.1 历史发展与展望	27
2.1.2 分子筛的结构特点	29
2.1.3 分子筛的应用领域与发展前景	30
2.2 天然沸石分子筛	31
2.2.1 天然丝光沸石	32
2.2.2 层柱状分子筛	38
2.3 合成沸石分子筛	46
2.3.1 沸石分子筛的合成	47
2.3.2 沸石分子筛的种类、组成与结构	69
2.3.3 沸石分子筛的酸碱性	77
2.3.4 沸石分子筛的表征	82
2.3.5 沸石分子筛的应用	96
2.4 几种新型沸石分子筛	113
2.4.1 磷铝沸石分子筛的合成与应用	113
2.4.2 钒铝沸石分子筛的合成与应用	125
2.5 纳米分子筛	127
2.5.1 纳米分子筛的定义	128
2.5.2 纳米分子筛的性能特点	129
2.5.3 纳米分子筛的合成	134
2.5.4 纳米分子筛的表征	151
2.5.5 纳米分子筛的应用	155
参考文献	161

3 介孔分子筛

3.1 介孔分子筛的种类	165
3.1.1 介孔分子筛的概述	165
3.1.2 介孔分子筛的分类	166
3.2 介孔分子筛的合成	167
3.2.1 介孔硅基分子筛的合成	167
3.2.2 介孔非硅分子筛的合成	169

3.3	介孔分子筛的形成机理	170
3.3.1	液晶模板机理	170
3.3.2	棒状自组装模型	172
3.3.3	电荷匹配机理	172
3.3.4	层状褶皱模型	173
3.4	影响介孔分子筛结构的因素	173
3.5	影响介孔分子筛稳定性的因素	176
3.5.1	孔壁厚度对介孔分子筛稳定性的影响	176
3.5.2	硅氧键的水解对介孔分子筛稳定性的影响	177
3.5.3	孔壁的晶态对介孔分子筛稳定性的影响	178
3.6	介孔分子筛的结构表征	179
3.6.1	X射线粉末衍射 (XRD 手段)	179
3.6.2	红外光谱 (FT-IR)	180
3.6.3	吸附-脱附实验	180
3.6.4	扫描电镜和透射电镜	181
3.6.5	酸强度的测定	181
3.6.6	其他表征手段	183
3.7	介孔分子筛的应用	185
3.7.1	光学材料	185
3.7.2	大体积分子或物种的载体	186
3.7.3	纳米复合材料	188
3.7.4	潜在的吸附分离材料	189
3.7.5	介孔薄膜材料的研究	190
3.7.6	介孔分子筛作为催化剂的应用	191
3.8	介孔分子筛的缺欠及发展方向	201
	参考文献	201
4	杂多酸化合物	207
4.1	概况	207
4.1.1	杂多酸化合物的定义与特点	207
4.1.2	杂多酸的组成与分类	209
4.2	杂多酸化合物的结构与性质	212
4.2.1	杂多酸化合物的酸性	213
4.2.2	杂多酸化合物的氧化还原性	219
4.2.3	杂多酸化合物的结构	223
4.3	杂多酸化合物的制备	230
4.3.1	HPC 制备的一般方法	230

4.3.2	制备杂多酸的新技术	231
4.3.3	HPA 的固载化	232
4.3.4	典型杂多酸化合物的制备	238
4.4	杂多酸化合物的结构表征	241
4.4.1	元素分析法	241
4.4.2	红外和拉曼光谱	243
4.4.3	XRD 方法	248
4.4.4	其他表征手段	249
4.5	杂多酸化合物的应用	257
4.5.1	HPA 的酸催化作用进展	257
4.5.2	催化酯化反应	262
4.5.3	催化水合反应	270
4.5.4	杂多酸引发的催化聚合反应	271
4.5.5	催化异构化反应	272
4.5.6	催化烷基化反应	275
4.5.7	催化氧化反应	276
4.5.8	催化其他反应	283
4.5.9	HPC 催化的新进展	284
4.5.10	杂多酸化合物催化反应的工业化情况	287
4.6	我国 HPA 化学研究现状与展望	289
	参考文献	292
5	高分子酸性催化剂	296
5.1	强酸性阳离子交换树脂	296
5.1.1	强酸性阳离子交换树脂的制备	297
5.1.2	强酸性阳离子交换树脂的性质	298
5.1.3	强酸性阳离子交换树脂在精细化工中的应用	303
5.2	Nafion-H 树脂	311
5.2.1	Nafion-H 树脂的合成	312
5.2.2	Nafion-H 树脂的应用	319
	参考文献	326
6	室温离子液体	329
6.1	概述	329
6.2	室温离子液体的物理化学特性	330
6.2.1	离子液体的热稳定性	330
6.2.2	离子液体的熔点	330

6.2.3	离子液体的黏度	331
6.2.4	离子液体的酸性	331
6.2.5	离子液体的溶解性	331
6.3	离子液体的组成及其一般的制备方法	332
6.3.1	离子液体的组成与分类	332
6.3.2	离子液体的一般制备方法	333
6.4	离子液体的表征	334
6.4.1	离子液体的阴阳离子的结构鉴定	335
6.4.2	离子液体的紫外光谱 (UV-Vis)	336
6.4.3	离子液体的红外光谱 (FT-IR)	337
6.4.4	酸性离子液体的酸性表征	338
6.5	离子液体在精细有机合成中的应用	340
6.5.1	还原反应	340
6.5.2	聚合反应	341
6.5.3	Friedel-Crafts 反应	342
6.5.4	氧化反应	344
6.5.5	酯化反应	345
6.5.6	加成反应	346
6.5.7	羰基合成	347
6.5.8	其他重要的反应	347
6.6	离子液体在萃取分离中的应用	350
6.7	离子液体在电化学中的应用	352
	参考文献	353

1 固体超强酸催化剂

1.1 概 述

在化工反应过程中, 固体酸催化剂早已实现工业化。尽管不同反应所需要的酸强度范围不同, 但是一般都遵循 Bronsted 规则, 即反应速度与所用酸的强度成正比。因此, 如何提高固体酸的酸强度一直是催化与化工领域的研究重点之一。固体超强酸 (solid super acids) 就是在这种背景下诞生的。

固体超强酸的研究开始于 20 世纪 70 年代, 所谓固体超强酸是指比 100% 硫酸的酸强度还强的固体酸。其酸强度用 Hammett 指示剂的酸度函数 H_0 表示, 一般地, $H_0 = pK_a$ (所用指示剂的 pK_a 值), 已知 100% 硫酸的 $H_0 = -11.93$, 凡是 H_0 值小于 -11.93 的固体酸均称为固体超强酸, H_0 值越小, 该超强酸的酸强度越强。固体超强酸大体上可以分为三种类型: ①将 SbF_5 、 BF_3 和 $AlCl_3$ 等强 Lewis 酸负载于多孔氧化物、石墨及高分子等载体上制得的固体超强酸, 例如 SbF_5/Al_2O_3 、 SbF_5/SiO_2-TiO_2 、 BF_3 /石墨、 $AlCl_3$ /离子交换树脂、 $SbF_5-Hf/Pt-Au$ 及 $AlCl_3$ /聚苯乙烯等; ②金属氧化物负载硫酸根的固体超强酸 SO_4^{2-}/M_xO_y , 如 SO_4^{2-}/Fe_2O_3 、 SO_4^{2-}/ZrO_2 、 SO_4^{2-}/TiO_2 、 SO_4^{2-}/SnO_2 及 SO_4^{2-}/Al_2O_3 等; ③其他类型固体超强酸, 如杂多酸型固体超强酸、负载金属氧化物型固体超强酸、沸石超强酸及高分子型超强酸等。随着对固体超强酸研究的不断深入, 其种类也在不断增加。对于第一类固体超强酸, 由于 SbF_5 、 $AlCl_3$ 等 Lewis 酸与载体之间的结合主要依靠化学和物理吸附作用而未形成化学键, 使其在使用过程中活性组分易脱高载体, 失去超强酸的性质, 很难在较高温度下使用, 同时卤离子的引入也会对设备产生腐蚀作用。因此, 对此类固体超强酸的研究报道相对较少。对于第三类固体超强酸, 由于涉及的范围比较广泛, 且内容丰富, 将在本书的其他有关章节中叙述, 本章重点介绍 SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸催化剂。

1979 年, 日本学者 M. Hino 等首先报道了 SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸的制备方法, 并首次将其用于催化烷烃的异构化反应, 显示出很高的催化活性。此类固体超强酸与含卤素的固体超强酸相比, 具有不腐蚀设备、污染小、耐高温、可重复使用等优点, 因此, 它的合成成功很快引起了国内外研究者极大的关注, 成为催化与化工领域的研究热点之一。其中许多已被用于一些重要的酸催化反应

中,有关这方面的研究工作已发表许多综述文章。目前,国内外研究者已经合成出多种类型的固体超强酸,并对其结构、酸性及其催化性能等方面进行了详细的研究,尤其在制备方法、结构表征以及作为催化剂在一些重要反应过程中应用方面都取得了较好的研究成果。本章拟对近二十几年的国内外成果做归纳和总结。

1.2 固体超强酸的制备方法

1.2.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的种类和一般制备方法

1979年,日本学者 M. Hino 等首次报道了 TiO_2 或者 ZrO_2 经过硫酸处理活化后,可以制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 或 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸,经过 Hammett 指示剂法测得其 H_0 分别为 -14.52 和 -16.04 ,是 100% 硫酸酸强度的 100~10000 倍,具有极强的酸性,对烷烃骨架异构化反应显示出非常高的催化活性。这一研究结果引起了国内外学者的极大关注,并在催化领域掀起了研究固体超强酸的热潮。迄今为止,已经制备出多种类型的固体超强酸催化剂,如: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-NiO}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 等,并将它们应用于多种类型的催化反应中,丰富了催化领域的研究内容。表 1-1 列出了一些具有代表性的面体超强酸种类、制备条件及反应体系。

表 1-1 不同反应体系的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型超强酸催化剂的制备条件及反应体系

催化剂类型	沉淀剂	浸渍液及其浓度 (mol/L)	浸渍时间 /h	焙烧温度 /°C	反应体系
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	氨水	H_2SO_4 : 0.5	1	540	苯低聚反应
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	氨水	H_2SO_4 : 0.5	0.5	650	正丁烷异构化
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	氨水	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1.0	6	600	柠檬酸三丁酯酯化
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	氨水	H_2SO_4 : 1.0	14	600	葡萄糖五乙酸酯酯化
$\text{Ni(Fe)-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	氨水	H_2SO_4 : 0.5	12	650	正丁烷异构化
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	氨水	H_2SO_4 : 0.1	1	450	烷基糖苷合成
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	氨水	H_2SO_4 : 2.5	0.5	600	己二酸二辛酯酯化
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}^{3+}$	氨水	H_2SO_4 : 1.85	14	500	马来酸二丁酯酯化
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-NiO}$	尿素	H_2SO_4 : 2.0	0.25	380	正戊烷异构化

一般地, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的通用制备方法如下: 将相应的可溶性金属盐溶解于水中, 加入氨水或尿素等沉淀剂, 先制得金属氢氧化物溶胶, 经过过滤, 水洗, 除去杂质离子, 干燥后再用一定浓度的 H_2SO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浸渍, 过滤, 干燥后, 经高温焙烧制得。在制备过程中, 金属盐和沉淀剂的种类、沉淀方式、pH 值、陈化时间、 H_2SO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的浓度、焙烧温度和焙烧时间等诸多因素对所得固体超强酸的结构和催化性质均有显著影响, 因此, 详细研究这些因素对于制备催化效果好的面体超强酸催化剂具有重要的理论

和实际意义。

1.2.2 单一载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的制备方法

最初发现的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸是由 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 经 0.25mol/L 硫酸处理后, 在空气中于 500℃ 下焙烧而合成的。在此条件下制得的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化活性最高, 其比表面积为 77m²/g (未负载 SO_4^{2-} 时, Fe_2O_3 的比表面积为 37m²/g), 硫含量 (质量分数) 为 0.92%, 该催化剂可使正丁烷异构化成异丁烷。而用硫酸或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 沸石催化剂在同样条件下, 不能催化正丁烷异构化成异丁烷, 因此, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为固体超强酸。该催化剂对 2-丙醇脱水反应也有明显的催化活性。将 Ti 和 Zr 的氢氧化物或无定形氧化物用 0.50mol/L 硫酸处理, 分别在 525℃ 和 650℃ 下焙烧可制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸。它们对烷烃的异构化均有很高的催化活性。金属铪 (Hf) 与钛、锆处于同一族, 性质相似, 也可以制得固体超强酸。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HfO}_2$ 最佳制备条件是用 1.0mol/L 硫酸处理 $\text{Hf}(\text{OH})_4$, 在 700℃ 下焙烧。该催化剂催化正丁烷异构成异丁烷的反应活性与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 基本相同。将 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 用 3.0mol/L 硫酸处理, 于 550℃ 下焙烧可制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 固体超强酸, 此催化剂可使乙烯氧化成乙醛和丙酮, 也可将环己醇氧化成环己酮。应该指出, 在制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸时, 必须将金属氢氧化物或无定形金属氧化物用硫酸处理, 除个别金属氧化物外, 将已结晶的金属氧化物用硫酸处理再经高温焙烧不能制得固体超强酸。但是, 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 700℃ 下焙烧使其转变成结晶的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 再经硫酸处理, 则可以制得 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体超强酸。 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的最佳制备条件是用 2.5mol/L 硫酸处理后于 550~650℃ 下焙烧, 其 Hammett 酸度函数在 -16.04~-14.52 之间, 该催化剂对傅-克酰基化反应有较高的催化活性。这是迄今为止唯一可用结晶氧化物制得的固体超强酸。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ 固体超强酸的制备很难, 若采用与其他几种 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体超强酸相同的制法, 则得不到固体超强酸。但是, 将 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 用乙醇溶解, 滴加浓 HNO_3 , 先制成凝胶, 于 100℃ 下干燥, 再用 SO_2Cl_2 处理, 于 400℃ 下焙烧可以制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ 固体超强酸, 其活性比硅铝沸石要高。将 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 于高温下焙烧, 二者均显示出很强的酸性。它们的最佳焙烧温度分别为 600~625℃ 和 700~725℃, 后者的 Hammett 酸度函数 $H_0 = -13.16 \sim -12.90$, 对正戊烷的异构化反应有明显的催化效果。

1.2.3 复合载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的制备方法

单一载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸在催化性能上存在着很多不足, 为改进其催化性能, 调节表面酸中心强度、密度及种类, 延长使用寿命, 一些研究者开始从事多组分载体的复合型固体超强酸的制备研究。目前, 已经成功地合成出多种复合型固体超强酸, 例如: $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/$

$\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等。这些复合型固体超强酸与单一载体固体超强酸相比,不仅具有较高的催化活性,而且其使用寿命也明显延长。另一方面,将金属 Pt、Pd 或 Ni 等负载于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸上,用于低碳烷烃的异构化和脱氢反应,从轻质石油中制取高辛烷值汽油,不仅可以获得较高转化率和收率,而且使催化剂的选择性和使用寿命均有明显提高。例如,在临氢条件下,负载 Pt 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸失活速度降低,在 150°C 、 96MPa 的氢压下,用 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化正戊烷的异构化反应,可以连续使用 100h 仍有很高的催化活性。这是由于氢分子在 Pt 上解离成的氢原子一方面在超强酸中心上形成 H^+ 质子酸,增加了酸量,同时可加氢除去催化剂表面的饱和结炭。

1.2.4 负载金属氧化物的固体超强酸的制备方法

Hino 和 Arata 报道将 WO_3 、 MoO_3 负载于 ZrO_2 上,在一定条件下可制得固体超强酸,由于其活性组分不易流失(活性组分为金属氧化物,不像硫酸很容易流失),可用于高温及液相反应,因而比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸有更好的应用前景。在无定形 ZrO_2 上浸上 Mo 或 W 的盐,再经高温焙烧可得超强酸, H_0 分别为 -14.52 和 -13.00 , WO_3/ZrO_2 对甲苯的酰基化和正戊烷的异构化均显示出很高的活性; $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 对甲苯的酰基化及己烷的异构化有效,并对甲醇氧化为甲醛的反应呈现出很高的催化活性和选择性。

1.2.5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸制备的常用方法

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂的制备包括两个步骤:金属氧化物的制备及 SO_4^{2-} 的引入。其中最关键的是制备金属氧化物,不同的工艺决定着催化剂的比表面积、热稳定性和再生能力等性能; SO_4^{2-} 的引入一般有浸渍法、喷淋法和涂敷法等,浸渍法是最常用的方法,因为它能使 SO_4^{2-} 吸附均匀且氧化物内表面能充分利用,比较而言,后两种操作相对复杂,且 SO_4^{2-} 分布不均,使用较少。

1.2.5.1 沉淀浸渍法

目前广泛采用常温沉淀浸渍法制备固体超强酸。即采用先沉淀后浸渍再焙烧的方法。沉淀法是将合适的金属盐水溶液与相应的碱通过复分解反应生成氢氧化物沉淀,然后经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到金属氧化物,再经过浸渍工序得到面体超强酸。沉淀法可分为直接沉淀法、均匀沉淀法和共沉淀法。所用的碱通常为氨水或羟胺,pH 值最好控制在 $9\sim 11$ 。该法工艺简单,操作易行,是一种最经济的制备金属氧化物的方法,因此,该法使用也最广泛。郭俊杰等将 TiCl_4 与稀 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 反应生成白色的 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 沉淀,然后经过抽滤、洗涤、干燥和粉碎得到 TiO_2 氧化物,再用 0.5mol/L 的硫酸浸泡 12h ,于 500°C 下活化 3h ,制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化剂。该催化剂用于催化合成 7-羟基-4-甲基香豆素,具有很好的催化活性。另外,他们还用同样的方法合成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂。Sohn 等采用共沉淀法先制得 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合载体,然后用 0.5mol/L 的硫酸溶液处理并在 400°C 焙烧,得到比表面积高达 $468.5\text{m}^2/\text{g}$ 的

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体超强酸催化剂。Okawa 等在采用沉淀法的基础上添加一定数量的表面活性剂, 制备出一种具有中孔结构的固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 。沉淀法制备的金属氧化物性能的优劣不仅取决于溶液的酸强度, 还与温度密切相关。

1.2.5.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(sol-gel)是近年来受到广泛重视的制备材料和催化剂的新方法。溶胶-凝胶法是能代替高温固相法制备金属氧化物的方法, 具体操作是将原料分散在溶液中, 然后经过水解反应生成活性单体, 活性单体再聚合成为溶胶, 进而生成具有一定结构的凝胶, 最后经过干燥、焙烧得到金属氧化物。随后, 在硫酸溶液中浸渍得到固体超强酸。采用 sol-gel 法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化剂, 使催化剂比表面积大大增加, 催化效果较好。Morterra 等以 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 为原料, 以少量酸为催化剂, 通过向 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 的异丙醇溶液中加入异丙醇和水的混合物水解得到氢氧化锆的溶胶, 150°C 时缓慢干燥得到凝胶。由该凝胶制得的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化剂在 550°C 焙烧后比表面积可达 $188\text{m}^2/\text{g}$, 比由沉淀法制得的催化剂高 50% 以上。Signoretto 及 Feng 也采用 sol-gel 法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化剂。Lopez 等以乙酸锆及四乙基硅为原料, 采用 sol-gel 法制得的含氧化锆 6.7% (质量分数) 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体超强酸, 比表面积高达 $805\text{m}^2/\text{g}$ (873K 焙烧)。Word 等将正丙醇锆、正丙醇、硝酸和硫酸混合, 再加入正丙醇和水充分搅拌进行凝胶化, 所得凝胶在室温下陈化 2h 后, 用 CO_2 超临界干燥法除去醇, 在合适的温度下进行焙烧。Maleubaei 等也报道了采用溶胶-凝胶法一步合成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 负载 Pt 的新方法。其步骤是将正丙醇锆、 H_2SO_4 、 H_2PtCl_6 和异丙醇混合, 再加入水和异丙醇, 充分搅拌进行凝胶化, 然后经过超临界蒸发可得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 负载 Pt 的固体超强酸催化剂。

以前, 溶胶-凝胶法的起始原料只局限于有机金属盐, 随着研究的深入, 很多研究者逐渐以无机盐为起始原料来制备金属氧化物。曾健青等用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 凝胶在乙醇-水混合相中于超临界条件下制备出 ZrO_2 的晶态超细粒子, 并成功地制得了固体超强酸, 因为晶态超细粒子比普通的氧化物更接近于无定形态。然而, 该方法也有一些缺点。由于该法通过溶液反应, 很容易引入部分阴离子, 造成金属氧化物纯度下降, 从而影响固体超强酸催化剂的酸性强度和酸中心分布。另外, 该法制备周期较长, 一般需几天或几周, 给工业化带来麻烦。

1.2.5.3 超临界流体干燥法

采用超临界流体干燥法制备了以超细 ZrO_2 为载体的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂, 超细 ZrO_2 及其催化剂主要以 T 晶态形式存在。与常规方法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂相比, 比表面积更高, 酸强度及对活性组分有较大的负载能力。以 TiCl_4 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 Na_2SiO_3 为原料, 采用溶胶-凝胶法并结合超临界流体干燥法制备了纳米级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合光催化剂。以光催化苯酚降解为模型反应对所得催化剂的催化活性进行了评价, 结果

表明, 纳米级 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合粒子比单组分 TiO_2 的催化活性高, 6h 苯酚降解率高达 95.9%。比较不同制备方法制得的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂可以看出, 超临界干燥法制备的光催化剂具有粒径小、比表面积大、分散性好以及光催化活性高等特点。采用超临界流体干燥法可直接得锐钛型纳米复合光催化剂, 也可制备出纳米级 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 光复合催化剂, 并具有良好的催化效果。

1.2.5.4 低温陈化法

低温陈化法是在沉淀完毕的基础上, 将沉淀物于低温环境中陈化, 然后经过过滤、浸渍和焙烧的过程。这是一种制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型面体超强酸催化剂的新方法。该法得到的产品具有晶型好和稳定性好等特点。陈同云等采用低温陈化法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸, 并将其用于催化乙酸正丁酯的酯化反应, 采用 TEM、IR 和 XRD 等对样品进行检测。结果表明, 低温陈化的样品具有较强的酸性和催化活性, 空气中放置 30 天后, 其酸性和催化活性变化不大, 样品表面的 SO_4^{2-} 几乎没有流失, 主要是因为 SO_4^{2-} 与氧化物以桥式双配位结合, 可延长催化剂的使用寿命。具体制备方法如下: 将计算量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 TiCl_4 溶解于一定量的蒸馏水中, 以氨水为沉淀剂, 在搅拌下进行沉淀反应, 控制 pH 值在 9~10, 反应完成后将制取的样品分为若干份, 分别在 20℃、0℃、-5℃ 和 -10℃ 下陈化 24h, 抽滤并洗涤至无 Cl^- 检出, 110℃ 下干燥 12h, 得白色蓬松状固体, 稍加研磨后即倾入 0.5mol/L 的硫酸溶液中浸渍 4h, 抽干, 于马弗炉中在指定温度下焙烧 4h, 取出冷至室温, 即制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 样品。低温陈化法也有缺点, 即该法得到的产品的比表面积比其他方法要小, 并且小颗粒容易发生团聚, 影响催化效果。沉淀法虽然操作简单, 节省时间, 但由于所用碱液容易腐蚀设备, 污染环境, 给大规模生产带来了诸多不便。

1.2.5.5 固相法

传统的固相法是将金属盐和金属氧化物按一定比例混合, 发生复分解反应生成前驱物, 多次洗涤后充分研磨进行焙烧得到相应的金属氧化物, 然后在硫酸或硫酸盐溶液中浸泡一段时间后, 活化得到固体超强酸。Hino 等采用固相法, 制得含 Pt 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂, 具体操作如下: 把干燥的 Zr(OH)_4 粉末浸于 H_2PtCl_6 溶液中, 在 473K 下干燥, 再与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粉末混合研磨, 于 873K 下焙烧 3h。该法设备和工艺简单, 反应条件容易控制, 产率高, 成本低。但是采用此法得到的产品粒度不均匀且易团聚, 因此影响催化剂的酸度分布和活性。俞建群等对固相法进行了改进, 在固相配位化学的基础上, 将室温固相配位化学反应引入金属氧化物的合成中, 即用室温固相化学反应首先制成前驱物, 然后加热分解得到表面积更大的纳米级金属氧化物, 可以提高催化剂的比表面积。

1.2.5.6 水解法

水解法即利用金属盐在酸性溶液中强迫水解, 产生均匀分散的氢氧化物或水合氧化物, 经过滤、洗涤、加热分解即可得到金属氧化物。水解法分为金属盐水