

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对比均相、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现状和发展趋势;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高分子化工,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,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)CO₂ 光催化还原和 H₂O 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) 密度泛函数法 (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

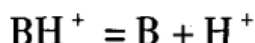
2.1.1 酯化反应研究现状

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



和油墨、药物和有机酸的生产中。传统工艺以浓 H_2SO_4 、 BF_3 等液体无机酸为催化剂,弊病很多。因而,目前国内外正在研究与开发固体酸催化工艺。

固体酸的性质包括酸种类、酸强度和酸量。其中酸强度是指该固体表面将吸附于其上的碱性分子转化为其共轭酸的能力。如果反应是通过表面酸质子迁移到吸附质分子上,那么酸强度可表示为 Hammett 酸度函数 H_0 :



$$H_0 = \text{pKa} + \lg[\text{B}]/[\text{BH}^+]$$

其中 $[\text{B}]$ 及 $[\text{BH}^+]$ 分别表示碱(碱性指示剂)及其共轭酸的表面浓度, K_a 为平衡常数,如果反应是由于吸附质分子传送一对电子给表面,那么

$$H_0 = \text{pKa} + \lg[\text{B}]/[\text{AB}]$$

式中 $[\text{AB}]$ 表示中性碱分子和表面 Lewis 酸中心或电子对受体 A 作用后生成 AB 的浓度^[12]。

酸量是指固体单位质量或单位表面积上所含酸中心的毫摩尔数(mmol/g 或 mmol/cm^{-2}),可通过测量与固体酸作用的碱分子的数量获得。

影响固体酸催化酯化的主要因素是催化剂表面的这些酸性质。研究发现催化剂的酸强度介于 $H_0 = -8.2 \sim -12$ 之间时,催化剂对酯化反应的活性较高^[13]。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸催化剂以其无腐蚀、无污染、在高温 $773 \sim 873\text{K}$ 仍能保持活性和稳定性等优点,受到人们的普遍关注,得到了广泛而深入的研究^[14],战永复报道了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 等单氧化物为催化剂合成乙酸乙酯^[15]。

一般来说,在满足催化剂的酸强度的前提下,尽量提高催化剂的酸量。此外,固体酸的表面积、孔结构、原子和离子大小及排列方式也影响催化活性^[16]。



2.1.2 固体酸催化剂在酯化反应中的应用

目前,催化酯化反应的固体酸催化剂按其组成大致可分为五大类:杂多酸、无机盐、金属氧化物及其复合物、沸石分子筛和阳离子交换树脂。根据其酸强度不同可划分为四个等级:弱酸(H_0 在 1.5 ~ 7, 如 SnO , ZnS)、中强酸(H_0 在 -5.6 ~ 1.5, 如 SiO_2 , ZnO)、强酸(H_0 在 -5.6 ~ -11.93, 如杂多酸)和超强酸($H_0 < -11.93$, 如 SO_4^{2-}/M_xO_y)。

(1) 杂多酸:已报道的用杂多酸催化合成的酯类有乙酸酯、丁酸酯、马来酸酯、己二酸酯、丁二酸酯、邻苯二甲酸酯、辛酸酯、丙烯酸酯和苯甲酸酯等。王新平等将磷钨酸负载于活性炭,用于常压气固合成乙酸乙酯^[17],在酸/醇摩尔比为 1:1,酸醇混合液空速 $7h^{-1}$,酯化率为 70%,比相同条件下 HZSM-5 高 5%。潘海水等用负载 12-磷钨酸合成乙酸乙酯^[18],在 $120^{\circ}C$,酸醇比为 3:1,空速为 $1h^{-1}$ 的条件下,乙醇转化率可达 96%。

酯化反应一般为极性体系,杂多酸易溶于反应体系中形成均相,虽然活性很高,但仍存在腐蚀和催化剂与产物分离困难的问题。将杂多酸固载化,一方面可提高比表面积,另一方面与产物易分离,但关键要保证杂多酸不溶脱。研究表明,活性炭负载杂多酸最牢固^[17]。另外,吴茂祥^[19]等以活性炭负载杂多酸为催化剂,在一定条件下对合成柠檬酸三丁酯进行了研究,酯化选择性可达 97.4%。

(2) 无机盐:亚磷酸盐和硫酸盐都可用作酯化反应的催化剂,其中人们对硫酸盐的水合物研究较多。早期研究表明含结晶水的硫酸盐是无催化活性的,需高温处理或通过压缩固体导致晶体缺陷等方法使其产生一定强度的酸中心,才获得催化活性和选择性^[11]。在硫酸盐中,以硫酸钛催化乙醇与乙酸酯化,当催化剂用量为总反应混合物质量的 7% 时,转化率和收率都很高。

(3) 金属氧化物及其复合物: M_xO_y 类氧化物,如 ZrO_2 、 SnO 、



TiO_2 及某些稀土氧化物对酯化反应都有催化活性,且副反应少,后处理简单。 SnO 对某些酸与醇的酯化反应有较好的活性,例如癸二酸、苯甲酸、邻苯二甲酸酐^[20]分别与丁醇或戊醇作用,酯收率均在90%以上。稀土氧化物作酯化催化剂时不需预处理,但催化活性低,反应温度高^[16]。另外, M_xO_y 经 H_2SO_4 处理后在不同温度焙烧可制得固体超强酸。超强酸以其不同寻常的酸强度及催化活性,使很多难以进行的反应能在较温和的条件下进行^[21]。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸及其复合物具有制备方法简单,使用温度较高,再生容易,不易腐蚀设备等优点。如在 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 下活化 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/(10.1\text{mol/L})\text{La}^{3+}$ 催化剂,对合成乙酸异戊酯表现出很高的反应活性^[22]。孟波等制成复合固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ 催化合成乙酸乙酯,发现 Fe 与 Sn 的比例为 2:1, H_2SO_4 浓度为 0.5mol/L ,用量 10mL,于 550°C 下活化 4h,催化活性最高^[23]。

(4)沸石分子筛:张怀斌等以 HZSM-5、HY、HZSM-12 及 HM 为催化剂^[24],分别在釜式和固定床反应器内进行乙酸与乙醇的液固相和气固相反应,结果表明 HZSM-5 活性最高。

沸石分子筛由于自身的特殊结构,作为酯化催化剂时具有热稳定性好、活性高、选择性好以及酸强度可调等优点。不同类型的酯化反应,对沸石分子筛的性能要求不同。因此需要将各种多价阳离子引进沸石中,以调变催化剂性能。

(5)阳离子交换树脂:离子交换树脂用作酸、碱催化剂的研究早在 20 世纪 40 年代已经开始,研究表明离子交换树脂是缩合反应、脱水反应的有效催化剂。强酸性阳离子交换树脂作为酯化反应催化剂早有报道^[25]。Gimenz 等用凝胶性和大孔性的磺化苯乙烯-二乙烯苯树脂(DVB)进行了乙酸和乙醇气相酯化反应动力学研究。此后 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{D}_{72}$ 树脂型催化剂的研发表明树脂类催化剂作为一类高活性催化剂,其酸性比 100% H_2SO_4 强,当反应温度为 80°C 、酸醇摩尔比为 1:1、催化剂用量为乙酸质量的 0.5% 时,反应



1.5h 后,转化率可达 98.1%^[25]。离子交换树脂作为酯化反应催化剂的优点是:活性高、选择性可达 100%、易分离和可再生利用;缺点是使用温度较低(120℃ 以下)、价格较高。

2.2 超临界相催化反应

2.2.1 超临界流体及其特性

超临界流体(Supercritical Fluid,简称 SCF)是指物质处于其临界温度和临界压力以上状态时,向该状态气体加压,气体不会液化,只是密度增大,具有类似液态性质,同时还保留气体的性质。

对于超临界条件下的化学反应,超临界流体可作为反应物或惰性介质,在超临界条件下气液两相的传质阻力得以消除,有利于反应物的充分混合。通过调节压力,多相催化反应的各个控制步骤都会直接或间接的受到影响,从而提供了一种控制产率、选择性和反应产物分离的方法。另外,与液体介质相比,SCF 具有更大的可压缩性和更大的自由体积,使得局部密度提高,这种各向异性现象通过不同的物理化学机理能够影响化学反应的速率和选择性^[26,27]。同时,与普通的液相流体相比,超临界流体具有更大的扩散系数,再加上超临界流体消除了相界面,使在超临界条件下传质效率得到极大的提高。

2.2.2 超临界相催化反应

超临界流体技术经过 20 多年的发展,在基础理论研究和应用研究方面都取得了较大进展。目前,该技术已广泛应用于萃取、色谱、重结晶、洗涤以及化学反应等领域^[28]。

超临界化学反应(Supercritical Fluid Reaction,简称 SCFR)是指在超临界流体中进行的化学反应。根据超临界流体是否参与反应,可将超临界化学反应分为反应介质处于超临界状态和反应物处于超临界状态两大类。自 20 世纪 70 年代以来,许多研究人员



已对多个反应体系进行了详细的研究和综述^[29~34]。但对于超临界多相催化反应,研究的反应还较少。目前,比较成熟和具有代表性的反应主要有异构化反应、氢化反应、烷基化反应和 F-T 合成等。

(1) 异构化反应: Tilscher 等^[35]于 1981 年在超临界流体介质中研究了 1-己烯的 ($T_c = 504.2\text{K}$, $P_c = 3.11\text{MPa}$) 异构化反应。随后, Subramaniam 及其合作者考察了以 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂的 1-己烯异构化反应^[36~40]。研究表明催化剂在亚临界压力下活性降低,而在超临界压力下观察不到失活现象。在超临界条件下,可以阻止大分子量的齐聚物在催化剂孔道内沉积,因此可以抑制由此而引起的催化剂失活。另外,还发现近临界相的反应有利于受扩散控制反应的进行^[41,42]。

(2) 加氢反应: 在加氢过程中,经常是氢气与液体物质及固体催化剂混合,反应中涉及多种界面传质阻力,氢气在大多数有机溶剂中溶解度很低,但与超临界流体完全混溶,并使催化剂表面氢气浓度大大增加,从而使反应速率要比传统液相反应快。

超临界 CO_2 、丙烷、乙烷等都曾被用作多种氢化反应的溶剂,包括 2-酮酯^[43]及其他有机化合物^[44]的对映选择性氢化作用。此外,超临界二氧化碳已成功用作反应物合成甲酸及其衍生物^[45]。

Burk 等人利用 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 作溶剂进行油、酯、游离脂肪酸和脂肪酸酯的部分加氢作用。反应在连续固定床反应器上进行,使用工业用的负载钯催化剂。结果催化剂寿命延长,选择性提高,时空收率与装有 $\text{Pd}/$ 活性炭的滴液床反应器相比提高了 6 倍^[46]。

(3) 烷基化反应: 采用分子筛催化剂的新过程,解决了烷基化反应过程中的设备腐蚀和环境污染等难题,但催化剂易结焦失活。而在超临界条件下进行反应,能够降低催化剂的失活速度。Fan^[47]等研究了超临界条件下的烷基化反应,催化剂的稳定性和



活性很好,原因可能是:一方面超临界流体能够有效地溶解催化剂内外表面的焦前驱体;另一方面超临界流体具有良好的扩散性能。Wang^[48]等研究了超临界条件下苯的烷基化反应,表明在超临界条件下进行烷基化有利于加快反应速率,提高产物的选择性,延缓催化剂的结焦失活。

(4) F-T 合成反应: F-T 合成是 H_2 和 CO 在固体催化剂上合成烃类混合物的反应。气相反应时,因大量放热使高分子量烃类在催化剂上积炭,堵塞催化剂的孔隙,形成热点,而液相反应又存在扩散限制问题。超临界流体具有优良的传热、传质性能,同时能够有效地溶解催化剂内外表面焦的前驱体。针对上述问题, Yokata 等^[49]比较研究了液相、气相和超临界相(以正己烷为介质)中以 Ru/Al_2O_3 催化剂的 F-T 合成反应,结果表明,超临界相中的 F-T 合成反应具有较高的反应活性,并且大大延长了催化剂的寿命。

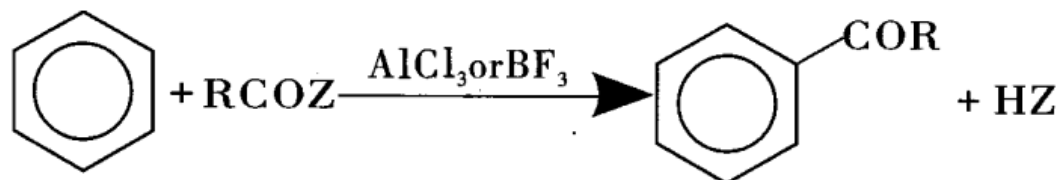
(5) 低碳醇合成: 姜涛和钟炳等^[50,51]把超临界流体用于 CO 和 H_2 合成低碳醇反应,超临界流体改善了床层的传热状况,在一定程度上抑制了甲烷化反应的进行,同时对产物醇的分布有明显的影响,在反应的转化率、低碳醇的选择性、产物醇的分布以及机理探索方面都取得了令人满意的结果。

2.3 Friedel - Crafts 酰化反应

在有机化合物分子中引入酰基而与该化合物中碳、氧、氢、硫原子相连的反应称为酰化反应,用以制备芳烃、芳酮、酯和酰胺类化合物。这里主要讨论在芳香环上引入酰基制取芳酮。芳烃的 C-酰化反应主要包括用羧酸衍生物在 Lewis 酸催化下直接对芳烃亲电酰化的 Friedel - Crafts 反应。它是指酰氯、酸酐、羧酸、羧酸酯、烯酮等酰化剂在 Lewis 酸催化下对芳烃进行亲电取代生成芳



酮的反应^[52]。



(Z = Hal, RCOO, RO-, HO 等)

2.3.1 合成芳酮研究现状

芳酮是合成许多精细化学品,如药品、染料、农药和杀虫剂等的重要中间体^[53]。工业上是在 Lewis 酸(AlCl_3 , FeCl_3)催化下由酰卤与芳烃进行亲电取代反应(Friedel - Crafts)制得,生产过程中使用无水三氯化铝作为催化剂,存在许多缺点:1)自身有腐蚀性,操作处理有危险性;2)它与产物直接形成等摩尔量的络合物,故反应中的用量为超摩尔当量;3)遇水分解,高放热反应,释放大量的氯化氢气体,同时富含铝的酸性溶液难以处理。

目前甲基苯乙酮的生产绝大多数采用 Friedel - Crafts 酰基化法,因此迫切需要用一种能耗低,对环境污染小的生产工艺来取代传统工艺。国内外许多研究者在这方面做了大量的工作,并取得了一定的进展。其中对 Friedel - Crafts 酰基化反应催化剂的研究最为突出。近几十年来国外对此类芳香酮化合物的研究和生产报道很多,但国内起步晚,成果也较少。

目前研究较多的是芳环上带有给电子基团的酰化反应,而较惰性的芳环的酰化反应研究的较少。另外,目前固体酸的研究中在微孔中焦的沉积使得催化剂易失活仍是一个实质性的问题,同时副产物酸使得分子筛催化剂脱铝,也易造成催化剂的失活^[54]。

2.3.2 近期研究动态

随着科技的发展和人们生活水平的提高。围绕“绿色”主题,研究和开发绿色产品、绿色工艺和技术成为当今化学领域的重要方面之一。



衡量化学品生产对环境影响的两个因素是 E - 因素(废物对目标产物的质量比)和原子利用率^[55]。传统的化学品生产工艺的显著特点却是高的 E - 因素和低的原子利用率。

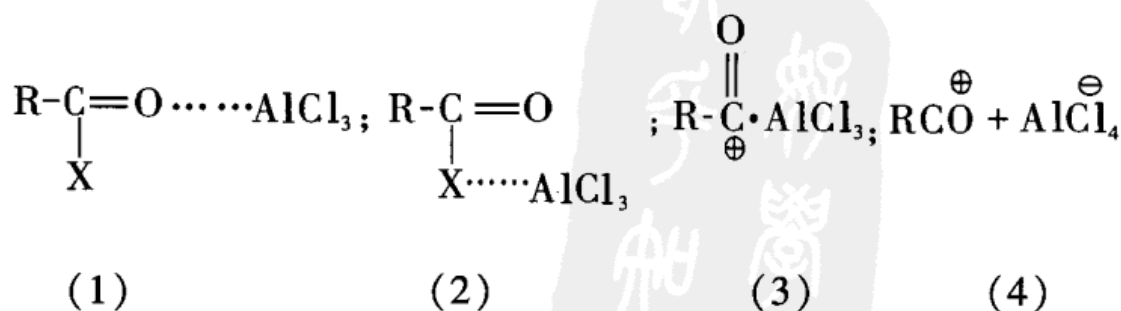
针对上述情况,用多相催化来取代或改进传统的生产工艺。多相催化与传统工艺相比有以下优点^[56]:1)降低了 E - 因素,提高了原子利用率;2)催化氧化还原反应,能够减少化学计量的氧化还原剂;3)可取代路易斯酸和无机酸的使用;4)在适当的条件下,可以避免危险品的使用;5)催化反应可在较温和的条件下进行,并且缩短生产过程;6)多相催化剂对设备无腐蚀、易分离、易再生;7)产品的后处理较简单。

为了找到合适的固体酸催化剂,人们对黏土、杂多酸、硫化的氧化锆和各种分子筛的催化性能进行了广泛的研究^[57]。其中分子筛如 ZSM - 5、MOR、Beta、HY 等,因其独特的孔道结构和可调变的酸性,不仅具有较高的活性,同时还具有优良的选择性。

在无溶剂或绿色溶剂的条件下发生的付氏反应(酰基化和烷基化)非常有实用价值,因为它削减了许多后处理的工作,例如,在超临界二氧化碳和分子筛作为催化剂的条件下苯的异丙基化反应,抑制了催化剂的失活,延长了催化剂的寿命。

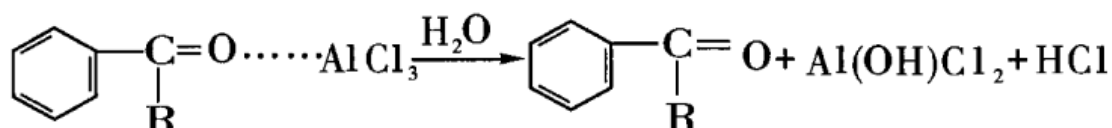
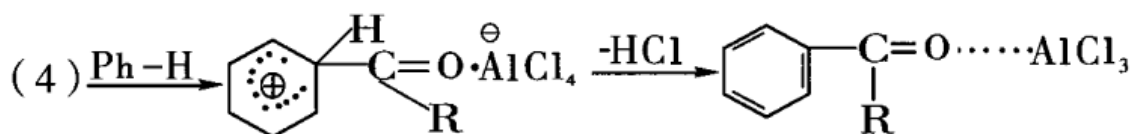
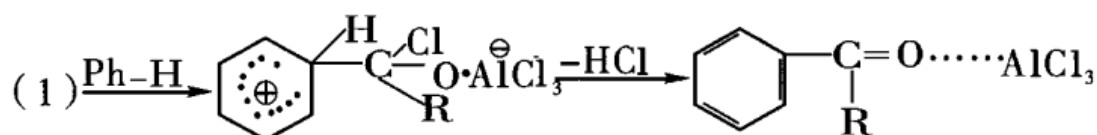
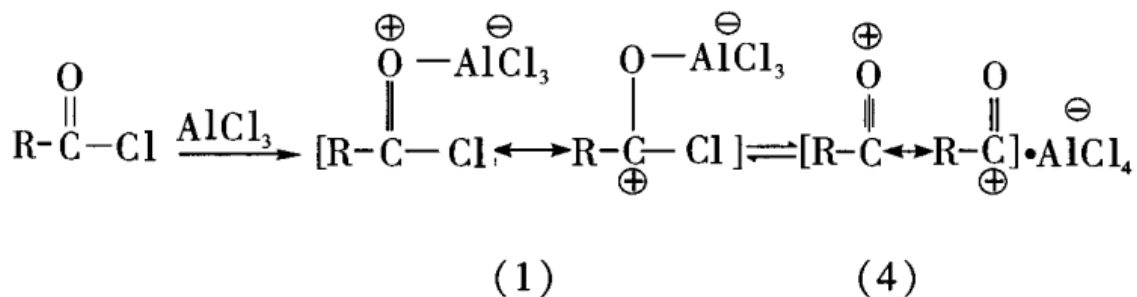
2.3.3 反应机理

Friedel - Crafts 酰化反应的反应历程比较复杂,现已证明在反应过程中有下述络合物以及少量酰基正离子存在。





其反应历程可能有两种,多数情况下可能是以酰基正离子状态(4)或离子对(2)参与反应的,另一种则是以络合物(1)的形式与芳烃反应,例如:



上述产物经水解或稀盐酸处理,溶解铝盐,生成的酮则可用有机溶剂提取后经蒸馏分离获得。

2.3.4 影响酰化反应的关键因素

(1) 酰化剂:常用酰化剂有酰卤、酸酐、羧酸等,酰卤中多用酰氯和酰溴,其反应活性顺序是酰碘 > 酰溴 > 酰氯 > 酰氟。脂肪酰氯中烃基的结构对反应影响也较大。

(2) 底物结构:酰化反应属亲电取代反应,因此芳核上存在的邻、对位定向的烃基、烷氧基、卤素、乙酰氨基等都可促进反应,游离的氨基由于氮原子能与三氯化铝中铝原子形成配位键,降低了三氯化铝的催化活性,影响反应收率,因此氨基在反应前应进行保



护。

在具有邻、对位定位基的芳核上引入酰基时主要进入对位,如对位被占据则进入邻位。芳核上引入一个酰基后,芳核受此酰基影响电子云密度降低,一般难以引入第二个酰基。如果在酰基的两侧邻位都具有给电子基时,不仅可抵消酰基的吸电子作用,而且由于立体原因使羰基不能与芳环共平面,由于 π 电子轨道相互不能重叠,因而显示不出酰基的钝化作用,这样就有可能引入第二个酰基。

其他杂环如呋喃、噻吩、吡咯等也都易于发生环上酰化,而吡啶、喹啉则难于进行。

(3) 反应介质:溶剂对酰化反应影响甚大,不仅可影响收率而且对酰基进入的位置也有影响,例如用邻苯二甲酸酐对萘进行酰化时,以苯为溶剂总收率可达 87% ~ 91%,用硝基苯则下降到 28%,用 CS_2 则仅得 15% ~ 18%。常用溶剂有二硫化碳、硝基苯、石油醚、二氯乙烷等,其中硝基苯与三氯化铝可形成复合物,反应呈均相,应用较广。

(4) 催化剂:催化剂的作用在于增强酰基碳正离子的正电性,提高其亲电能力。Lewis 酸的催化作用强于质子酸,各种催化剂的强弱程度往往因具体反应条件不同而异。一般如以酰氯和酸酐为酰化剂时多用 AlCl_3 、 BF_3 、 SnCl_4 和 ZnCl_2 等为催化剂,以羧酸为酰化剂时,则多用硫酸、液体氟化氢以及多聚磷酸等。Lewis 酸中以无水三氯化铝最为常用;由于 Lewis 酸与反应产物醛、酮可生成复合物,因此用酰氯时需要等摩尔的 Lewis 酸,而用酸酐时则需两摩尔以上的催化剂。

2.3.5 固体酸催化剂在酰化中的应用

烃类催化裂解、异构化、择型加氢裂解、醇脱水、烯烃水合等工业催化工艺,所用催化剂主要是固体酸,反应机理是正碳离子机理,这一大类催化作用,是催化学科的重要领域。



典型的固体酸催化中心和均相酸催化中心本质上是一致的；固体酸催化剂在工业上有易于分离、易于活化再生、高温稳定、便于化工连续化，以及腐蚀性小等优点，已逐步取代均相工艺。

固体酸催化为近代石油炼制和石油化工做出了重大贡献。

(1) 金属离子电负性：金属离子在水溶液中常显酸性，酸的强度可由离解常数 pK_a 表示： $M(H_2O)_m^{a+} + H_2O \xrightleftharpoons{K_a} [M(H_2O)_{m-1}(OH)]^{(a-1)+}$ ，金属离子的电负性与 pK_a 之间有良好的线性关系。可见金属离子的电负性能反映出它的酸性。那么金属氧化物作为酸催化剂，它的电负性也能反映出它的酸性吗？

原子电负性是重要的物理概念，对它的内涵大家还无统一的认识，有关情况可参考综述^[58]。

金属氧化物酸性与氧原子部分电荷：金属氧化物有酸、碱性或两性，它们在多相酸碱催化中占有重要地位，作为酸催化剂的金属氧化物常见的有两类，单一氧化物，例如 Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CeO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 等；复合氧化物，例如 $SiO_2 - Al_2O_3$, $B_2O_3 - Al_2O_3$, $Cr_2O_3 - Al_2O_3$, $MgO - SiO_2$ 等。

金属氧化物表面向反应基质提供质子，或从基质接纳电子的部位称为酸中心；向反应基质提供电子对的部位称为碱中心。酸碱中心的产生，同金属氧化物表面羟基离解及 $M-O$ 键能否断裂有关。表面羟基有两种离解的可能方式：如果表面的金属离子电负性很大，对氧离子的部分电荷有很强的吸引力，则 $O-H$ 键断裂，产生 Brönsted 酸中心；如 M 电负性较小，氧原子上的部分电荷也少，则发生 $M-O$ 断裂，产生 Brönsted 碱中心。

至于究竟按哪种方式离解，则须看反应分子有无接受 H^+ 或 OH^- 的能力。在这里，可以把 $M-O-H$ 看成是两性基团，当反应分子是碱性时，则按酸式离解，如反应分子是酸性时，则按碱式离解。



Sanderson^[59]根据电负性均衡原理,计算了金属氧化物氧原子的部分电荷。结果表明电负性愈小,氧原子上的负电荷就愈大。所以金属氧化物的酸、碱性与离子电负性和氧原子部分电荷有内在联系的。

在固体表面上有四种酸、碱中心:(1)能放出质子的部位是 Brönsted 酸中心;(2)能放出 OH^- 离子的部位是 Brönsted 碱中心;(3)裸露在表面、配位不饱和的氧离子,是有亲核能力的 Lewis 碱中心;(4)裸露在表面、配位不饱和的金属离子,是有亲电能力的 Lewis 酸中心。

Benesi 法则表面酸、碱性:均相酸碱催化中,溶液中 B 酸强度,即质子酸的离解常数,可由指示剂或 pH 计测氢离子浓度来求出,用 Hammett 酸函数 H_0 表示其强度,而酸量则可用适当的碱溶液滴定求出中和点。如果溶液中有几种强度不同的质子酸,则可选用几种合适的 Hammett 指示剂,测出它们的强度分布和每个强度区的酸中心数(即酸度)。

固体酸、碱也有强度和酸、碱度的分布问题。测定表面酸中心数一般采用液相滴定或气相吸附法。液相滴定的原理与均相催化剂测定相同,将固体悬浮在非极性有机溶剂中(苯、环己烷、十氢萘等),以正丁胺滴定。水是极性溶剂,对固体酸来说,它是强碱,故不采用。有多种酸强度分布的固体表面,可选用几种 Hammett 指示剂测定之。这就是历史上有名的 Benesi 法^[60]。

Benesi 法虽能测定 B 中心和 L 中心的综合酸、碱强度和量的分布,但不能识别中心的类型。Benesi 法不是在催化条件下进行的,所以近代多采用气相吸附法,用氨或胺、二氧化碳等酸、碱性气体,进行固体表面的吸-脱附(TPD),结合电子光谱(ESR)、IR 以及气相色谱分析或质谱分析,来决定酸、碱中心的类型、强度和酸、碱度。

(2)负载型催化剂:对于负载型催化剂的研究主要分为两方



面:1)将 Lewis 酸负载于固体酸载体上的研究,例如 Clark 等将三氯化铝负载于蒙脱土、沸石和黏土等载体上,对 Friedel - Crafts 反应的活性及选择性进行了研究,表明负载后的催化剂从活性及选择性两方面考虑都优于未经负载的催化剂^[61]。其中对氯化锌进行负载的研究报道很多,如把氯化锌负载于经酸处理过的蒙脱土上,用于 Friedel - Crafts 酰基化反应^[62]。将氯化锌负载于 HY 型沸石上对 Friedel - Crafts 酰基化反应显示出高的选择性^[63],如对苯甲醚与乙酰氯的催化反应中,甲氧基苯乙酮的邻、对位比例可达 98/2。以上均是将 Lewis 酸负载于黏土等固体酸上,显示出此类负载型催化剂的高活性,这是由于以黏土、沸石、硅胶等固体酸作催化剂在一定条件下,存在 B 酸与 L 酸中心,而且固体酸的微孔具有很强的吸附性能。2)将 Lewis 酸负载于硅胶载体上的研究,如将氯化铝通过微波辐射负载于硅胶上,对 Friedel - Crafts 反应有显著的促进作用^[64],还有人将氯化锌利用溶胶 - 凝胶包容作用负载于硅胶上,此类催化剂比未负载的氯化锌具有更高的活性^[65]。硅胶作为 Friedel - Crafts 反应催化剂的载体,具有如下优点:良好的机械性能、热稳定性好、具有较大的比表面积和比孔容且价格低廉。

除上述两种方法外,还有将 Lewis 酸负载于聚合物上的研究,如将 Lewis 酸负载于聚苯乙烯上,显示出高的催化活性^[66,67]。理论研究表明,Lewis 酸能够通过物理作用包容于聚苯乙烯薄膜内,这可能是由于聚苯乙烯苯环上的 p 电子云与 Lewis 酸中的空轨道之间的强烈的相互作用所致。

综上所述经负载后的 Lewis 酸与未负载的 Lewis 酸相比具有可再生性、具有更高的活性和区域选择性等优点。

(3)金属催化剂:Hachiya 等报道了甲苯或二甲苯与酸酐的酰基化反应,用 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 作催化剂,催化效果良好^[68]。Hiroyuki 等以 $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ 作催化剂,研究了芳烃与酰氯 Friedel - Crafts 酰化



反应,产率达 80% 以上^[69]。另外 Izumi 等人以钛化合物,如 $\text{TiCl}(\text{OTf})_3$ 或 $\text{TiCl}_2(\text{OTf})_2$ 作为 Friedel - Crafts 酰化反应的催化剂,得到了良好的效果^[70]。最近的研究表明,金属三聚氟物如镧系化合物像铈、钇、铈和铈的三聚氟物等,都是很好的 Friedel - Crafts 反应催化剂^[71]。

金属催化剂虽然具有良好的催化活性,并且可重复使用,但是价格较昂贵,目前用于酰化的并不多。

(4)沸石分子筛催化剂:1960 年以前,分子筛(沸石)一直被用作吸附剂而闻名于世,1960 年有两份关于沸石催化剂的报道^[72,73],此后沸石的优异催化性能引起学术界的关注。

沸石具有缩合硅铝酸盐结构, SiO_4 四面体与 AlO_4 四面体以共有氧原子形成三维网状结晶。它的化学通式是: $\text{Me}_x/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, x, y 表示 Al 和 Si 的原子数, n 是金属离子价数, m 为水分子数。

沸石晶格骨架是由硅铝酸部分所组成, Si/Al 比和制备工艺不同,骨架结构也不相同。沸石是具有中空的、高度规则性的笼状多面体的结构群;笼状多面体之间,有尺寸均一的孔道相通,形成四通八达的微晶体;笼的入口孔径(窗口),由氧原子的 4 ~ 12 元环所组成,它的大小限制了吸附在沸石内部表面的分子尺寸和几何构型,从而具有筛分分子的作用。这个窗口的大小也与阳离子类型有关。

1)分子筛(沸石)结构:天然沸石和人工沸石晶体内的原子,都按一定规律作周期性三维排列。它的骨架是由硅铝酸阴离子构成,阳离子和水分子处于与骨架相对应的一定位置上。

沸石的一级结构单元、二级结构单元和结构基体:Si、Al 原子通过 sp^3 杂化轨道,与氧原子相联,它是最基本的结构单元,即 Si 或 Al 原子为中心的四面体,称为一级结构单元;四面体顶角氧原子是价键不饱和的,易与其他四面体共有,所以多个四面体通过氧



桥的链接形成环状或笼状的结构单元,称为二级结构单元;由二级结构单元通过氧桥进一步组合,即成结构基体,它们大多数是中空笼状的多面体。

2) 分子筛催化作用特点:分子筛早期应用是择形吸附,20 世纪 60 年代初期人们开始研究它的催化作用。由于对分子筛的结构、物化特性的大量研究,以及人工合成大孔分子筛的进步,分子筛在催化裂解、加氢裂解、催化重整、芳烃及烷烃异构化、烯烃聚合、烷基化等方面,都表现出优异的性能。

① 择形效应:分子筛对分子有两方面的择形效果,即分离功能的择形效应和催化功能的择形效应。

a. NaA、CaA、KA: Na^+ 的 A 型分子筛, $[\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]$, 12 个 Na^+ 在结构基体中有 8 个处于相对稳定的笼腔内部(site I),其余 4 个位于窗口(site II 及 III), site II 距环中心 $1.2\text{\AA}$,有制约吸附分子出入的功能,它只允许乙烷通过, C_3 以上的烃不能通过^[74]。

如用 Ca^{2+} 交换 Na^+ , 12 个 Na^+ 中有 8 个被 4 个 Ca^{2+} 交换,形成 8 个阳离子,都在 site I, site II 处没有阳离子,所以能通过尺寸相当于氧八面体环大小的分子,结果 NaA 不能吸附的正丁烷也能被 CaA 吸附,但异丁烷不被吸附。

如用比 Na^+ 离子半径大的一价阳离子取代 Na^+ ,则可缩小主孔道入口,例如用 K^+ 交换,则通向主孔道的窗口变窄,甲烷都过不去,于是 KA 分子筛只能吸附水分子。NaA、CaA 和 KA 分别称为 4A、5A 和 3A 分子筛。

b. 对分子择形在催化上的表现:分子筛是多孔物质,结晶内表面积大于外表面积,内表面上催化活性中心也远多于外表面,所以就出现了分子择形的催化作用。

例如,在 CaA 上只有丁醇有脱水反应,异丁醇就不能脱水。这是因为异丁醇有侧基进不到孔内。用 CaA 催化剂,正己烷催化



裂解时,产物中基本上没有异丁烷和异戊烷,这也是因为在孔内即使生成了带侧链的产物,它们也出不去。又如 α -烯烃与 HBr 的加成反应,用 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂时,反应服从 Markonikov 法则,而用 CaA 分子筛,则不服从这个法则,Br 原子加到分子的末端^[75]。

Calcsery^[76] 提出分子筛的“活性配合物择形效应”。例如 1-甲基-2-乙基苯,在丝光沸石上,可同时发生异构化和烷基化反应,产物中结构对称的 1,3,5-三烷基苯极少,而用 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 Y 型分子筛对比时,生成物中上述 1,3,5 异构体颇多。他认为这是丝光沸石孔道狭窄,很难形成二苯基甲烷活性中间体,而这种中间体正是上述反式烷基化反应的诸多分支历程中,能形成 1,3,5 对称结构三甲苯所必需^[77]。

在 ZSM-5 分子筛上,甲苯与甲醇能选择地合成对二甲苯,这是因为对二甲苯在孔内的扩散速度远大于其他两种(间、邻)异构体^[78]。ZSM-5 又是甲醇合成汽油的优秀催化剂,只生成 C10 以下的汽油馏分^[79]。

②决定择形效应的因素:

a. 窗口效应:无数事实说明,分子筛的择形效应,同基质分子的几何构型和分子链长短,有密切关系。例如 2-丁醇脱水,在高温及低转化率的情况下,10X 分子筛比 5A 分子筛的活性高 100 ~ 1000 倍,这是因为异丁醇不能进入 5A 分子筛的内表面,所以只能在它的外表面反应。5A 分子筛微晶直径约为 $1 \sim 5\mu$,估计它的外表面积为 10X 分子筛内表面积的 $1/100 \sim 1/1000$ 。

b. 扩散系数:设催化反应在半径为 R 的球形催化剂的孔内表面上进行,由于扩散速度的差异,反应基质在球中心部和外部的浓度不相同,所以实际的反应速度(v),小于按内表面平均浓度计算的反应速度(v_0)。 v/v_0 称为催化剂有效系数,用 f 表示: $f = \frac{3}{\phi_s}$



$\left\{ \frac{1}{\tanh \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right\}, \phi_s = k \sqrt{k/D}$, k 为反应速度常数; D 为反应基质在孔内的扩散系数。

调整扩散系数可用离子交换法。例如二甲苯在丝光沸石上的歧化反应,为了提高1,2,4-三甲苯的选择性收率,可导入离子半径合适的 Cu 、 Ni 等阳离子^[80,81];也可引入无机物,如 $\text{ZSM}-5$ 引入镁化合物或磷酸盐,对甲苯歧化反应,能提高对位二甲苯的收率^[82,79]。

3) 分子筛的催化活性中心:分子筛催化剂最重要的应用是酸催化。影响催化活性的因素有分子筛的类型、分子筛中阳离子的类型、阳离子在晶格中的落位、反应条件等等。

早期的静电场极化活性模型,主张沸石中阳离子是催化活性中心;后来这个模型又演进为在阳离子静电场中的质子酸活性中心说。当然,这都是针对酸催化而言的,不包括配位催化。

①阳离子在分子筛结构中的位置:人工合成的 X 、 Y 型分子筛,与八面沸石的晶体结构相同。 X 型和 Y 型分子筛 Si/Al 比不同,但每个单胞中 $\text{Si} + \text{Al}$ 的原子总数都是192,由八个 β 笼多面体所组成。 Na^+ 在 X 、 Y 分子筛单胞中有三种位置,按 S_I 、 S_{II} 和 S_{III} 的次序, X 型分子筛中 Na^+ 位置分布数是16,32和38; Y 型分子筛是16,32和8。

②静电场极化活化中心说:这个假说又称为正碳离子中心说。这个学说认为阳离子在沸石晶体中形成静电场,能诱导烃类分子为正碳离子。例如在八面沸石表面,阳离子可能处于三种不同的位置,16个 S_I 在六方柱笼里面,介于2个皱的氧六元环之间,在这个位置上阳离子与氧原子六配位,阳离子在 S_{II} 受氧原子电子屏蔽,比在 S_I 处要小,而 S_{II} 处于大空穴的表面,这里的阳离子处于氧原子的四次反映轴上,仅有2个氧原子配位,它所受的氧原子电子屏蔽最小。根据计算, S_{III} 阳离子的剩余静电场很强,甚至距它



几个Å处,场强仍有 $1V \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。所以有人主张这种场强,足以使 C-H 键极化,导致烃类按正碳离子机理进行裂解或氢转移等反应。

环己烷异构化活性与分子筛阳离子静电场的研究,以及其他一些实验事实,支持这种假设。

③质子酸活性中心说:这个学说主张活性中心是质子,而阳离子静电场有利于表面质子的生成。例如环丙烷在 NaX 上的异构化,以及叔丁醇在 CaX 上的脱水,都需一定量的水分子活化催化剂,所需水分子数,恰好相当于阳离子活性中心数。有人提出 H_2O 在分子筛上产生质子。

NaY 如严格脱水(用 IR 检查不出表面羟基),也丧失了酸催化活性,如表面再用 HCl 处理,又出现了羟基谱线,同时也恢复了酸催化活性。在 HY、REY 等有酸催化活性的分子筛上, 3640cm^{-1} 附近常出现吸收峰,它又随分子筛表面与异丙苯作用而衰减甚至消失。同时,与氨、吡啶等作用(酸中心中毒),也可使 3640cm^{-1} 谱线位移。同时这个线与分子筛中阳离子的电子亲和力有关,亲电性愈强,谱线位移愈多,这可能是阳离子水解产生的 H^+ ,与表面另一交换位上的晶格氧作用的结果。处于三配位的 Al 原子附近的 SiOH, IR 谱线位于 3650cm^{-1} 附近,可能表面这是 Lewis 酸作用的结果。IR 的结果,支持这个假说。

不过,但有些实验表明,在 HY 分子筛中,活性中心也与 Lewis 酸有关。例如 NH_4Y 加热脱氨后, NH_4^+ 的 IR 谱线逐渐消失,同时显露出相当于 3740 、 3650 和 3550cm^{-1} 等羟基谱线,如继续加热到 $600 \sim 680^\circ\text{C}$,只留有 3650cm^{-1} 附近的 Lewis 酸 SiOH 的吸收峰^[83],这个催化剂在约 600°C 活化,催化活性最大。

上述 IR 结果表明,催化剂最高酸催化活性,并不与催化剂表面羟基最高含量呈比例,而往往是经过局部或基本上全部脱水,活性才最大。这是因为真正的活性中心,仅占表面羟基极少数,而这



个极少数羟基,还需有合适的表面微环境。这个微环境正是对分子筛内表面反应场进行深入研究的重要课题。也许骨架氧原子的移动,导致 Lewis 酸中心移动,增加了质子酸的强度,也是这种反应场的一个因素。

NMR 证实了表面质子酸有迁移性^[84]。这个质子、阳离子迁移的动态模型引起人们的注目,质子或阳离子在分子筛骨架阴离子上的快速迁移,被比喻为固体电解质质子多酸模型;由于质子能出现在表面阴离子各种微环境附近,使得沸石具有一定的连续的酸强度分布。

④过渡金属分子筛:迄今为止,分子筛的催化作用,主要表现在固体酸的择形功能上。

作为碱,例如用碱金属交换的分子筛,它的碱催化作用研究较少,但也有一些报道。例如芳烃用甲醛或甲醇烷基化,苯乙烯及乙苯合成^[85],以及硫原子对呋喃和内酯环的氧原子交换^[86]等等。

分子筛负载过渡金属阳离子的配位催化,一直引人关注。多核金属原子簇负载于分子筛上,能改善原子簇的稳定性和催化活性。

a. Pd 及 Cu - Y 分子筛上,丙烯氧化,按 Wacker 反应机理,得高收率丙酮[38],用 RhY 甲醇羰基化反应合成醋酸及醋酸甲酯^[87];乙烯在 Rh 或 Ni - Y 上能选择二聚为正丁烯^[88],在 CrY 上得聚乙烯^[89]。

b. 金属微晶催化作用:Pt、Pd 等铬阳离子经交换后,在分子筛上还原,可得 10Å 级 Pt、Pd 微晶,这些纳米级的微晶,用于 Fischer - Tropsch 反应,可只得 C5 以下的烃^[90]。

c. 最近 Miyamoto 等^[91,92,93,94,95]用分子动力学和 grand canonical Monte Carlo 法,并使用原子作用力显微镜(AFM, atomic force microscope),对分子筛外表面的结构、外表面吸附性、外表面对气



体向内表面扩散的影响,以及改变外表面的结构因素等等,进行了研究。

4) 纳米级中孔分子筛: 根据国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)的定义,孔道(窗口)尺寸小于2nm的为微孔(micro porous)分子筛,介于2~50nm的为中孔(meso porous)分子筛,大于50nm为大孔(macro porous)分子筛。自从1992年Mobil公司发表M41S分子筛以来,1.3~30nm的中孔分子筛的研究已广泛展开^[96],它们是以表面活性剂为模板剂(template agents),经过溶胶-凝胶、乳化(或微乳化)等化学过程,在有机和无机界面上形成的一种孔分布窄、有规则孔道结构的无机多孔物。研究较多的MCM-41的结构参数是:孔径3.5nm,比表面积约为 $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,晶格参数约为4.5nm,比孔容约 $5.0 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$,壁厚约1nm。可见这类多孔材料,在结构上与常规的微孔分子筛是完全不同的。由于结构上的特殊性,以及它们有良好的热稳定性,所以在催化、膜分离等分子工程方面发挥其独特的作用。

①中孔分子筛的合成:影响沸石结晶化的因素有溶胶的组成, OH^- 离子浓度,无机-有机结构材料的选择,合成的工艺条件(温度、时间、有无晶种与搅拌、水热过程等等)。

沸石合成用结构材料是矿化剂(mineralizing agents)、模板剂和结构导向剂(structure directing agents)。

A、X、Y和L型沸石的合成,采用无机碱性材料,Si/Al比低,在无机离子周围由极强的氢键排列成的笼状水和物,对A、X等沸石孔有模板效应和结构导向作用。但合成高硅沸石ZSM-5(MFI),上述 Na^+ 等强碱性离子已无能为力,须引入有机离子。FAU(cubic),EMT(hexagonal)等沸石 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$,则用王冠醚(18-crown-6等)作模板剂。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol比大于6的ECR-32(Si/Al=4~6)、ZSM-20(Si/Al=3.5~5.0)等类似faujasite的沸石,须用有机碱 TEA^+ 、 TPA^+ 或 TBA^+ 作模板导向剂。



中孔分子筛的矿化剂除传统的 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 外,已发展到完全无铝的其他金属氧化物。在合成它们时,模板效应更为突出。它们是在无机质与模板剂的界面上,由于静电作用或氢键与配位键作用而形成的。

②中孔分子筛的应用:这些中孔材料的出现,在微孔材料和大孔材料(如无定型的硅铝酸盐)之间架起一座桥梁,它的结构特征以及超大的内表面积,作为催化反应场,也是上述二者难以比拟的。为此目前学术界正对 MCM-41 进行广泛的研究。

沸石分子筛类材料作为催化剂、催化剂载体及吸附剂被广泛地应用于化学工业中。据统计每年全世界分子筛的用量已超过 10 万 t^[97],并有大量的文章、专利和评论发表。

沸石分子筛在应用上的巨大成功,除了结构的特殊性及种类的多样性外,与它们结构和性能的可修饰性有密切关系。沸石分子筛的改性研究与它们的合成和应用开发一样大大地推动了沸石化学的发展。近年来的文献中报道的一些新的沸石改性方法,如“沸石孔尺寸工程”^[98]、“沸石配位化学”及“瓶中船”^[99]和“沸石的表面有机金属化学”^[100],甚至使沸石分子筛的应用扩大到催化和吸附以外的纳米材料和电子材料制备领域。下面就分子筛的结构、特性和改性方法作一概述。

(5)沸石分子筛的结构和特性:沸石是指那些具有分子筛性质的天然及人工合成的晶态硅铝酸盐^[101],如 A 沸石,丝光沸石,八面沸石(X 和 Y 型),ZSM-5 沸石等等。它们的骨架是由 (SiO_4) 和 (AlO_4) 四面体通过顶点按三维堆积而成。这样的堆积构成 4、5、6、8、10 或 12 员环,进而构成 0.3 ~ 1.2nm 孔道和所谓的笼,呈现一、二或三维拓扑结构。骨架中 Si 原子被 Al 原子代替时沸石骨架将带有负电荷,这种负电荷由处在骨架外的单价或多价阳离子来补偿。沸石具有完善的晶体结构,其单元晶胞组成可表示为: $\text{M}_{x/n}^{n+}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其中 M^{n+} 是平衡骨架负



离子的阳离子。补偿阳离子具有流动性和被交换性,这一点对沸石的应用是非常重要的。

至于新开发的 M41S 介孔类材料,虽然像上述的沸石一样由 (TO_4) 四面体堆积而成,但缺乏长程有序性,不具有完整的晶体结构,被称为介孔分子筛。M41S 系列分子筛中研究最多的是 MCM-41,它具有六角排列的单维孔道,孔道直径达到 2 ~ 10nm,但表面羟基的酸性很弱。

与普通氧化物材料比较,沸石分子筛类材料一般具有如下的一些共同特征:1) 高度有序的晶体结构和分子水平的孔道尺寸;2) 明确的孔结构,对客体分子表现择行性。择行性是由反应物、产物或过渡态分子的扩散差别引起的,这方面已有大量的研究^[102];3) 表面上存在着大量的电荷平衡阳离子或结构羟基,使得表面活性中心及其所处环境能通过离子交换、骨架的化学功能化^[103]以及接枝有机金属基团等^[104]在原子和分子水平上设计;4) 分子筛的化学性质更易调变^[103],例如,一些金属原子能够被引入到它们的骨架但不改变其物理结构。沸石分子筛结构的多样性,特别是结构和性质的可调变性大大扩展了沸石分子筛的应用范围。

(6) 沸石分子筛的改性方法:沸石分子筛在石油与化工领域的应用非常广泛。为使沸石分子筛适于特定催化反应的需要,必须改性处理,使其吸附性、稳定性和活性等物化性能按要求加以调整。通常有如下几种方法:

1) 改变沸石分子筛的骨架组成:用改变沸石分子筛骨架组成的方法对其进行改性,通常是指提高沸石分子筛骨架的硅铝比,因为这样可以达到改变沸石分子筛骨架的酸中心强度及分布,提高沸石分子筛骨架的热稳定性和降低沸石分子筛的晶胞参数。

改变沸石分子筛骨架组成(提高骨架硅铝比),有以下两种方法:①直接合成法^[105],沸石分子筛合成过程中,可通过原料、原料



配比及晶化条件等因素的改变而改变其骨架组成。②间接改性法,目前这种间接地改变沸石分子筛骨架组成的方法有两种:抽铝重排和抽铝补硅。

2) 离子交换改性法^[106]:离子交换是最经典、最常用及最简单的沸石改性方法,应用范围广,曾被深入地研究^[107]。广义地讲,它包括沸石骨架内阳离子的交换和骨架外电荷平衡阳离子的交换。

通常所说的离子交换是电荷平衡阳离子的交换。起始合成的沸石骨架外的补偿离子一般是质子和碱金属或碱土金属离子,它们很容易在金属盐的水溶液中被离子交换制成各种价态的金属离子型沸石。

影响沸石离子交换的主要因素有:Si/Al 比越小,可交换中心越多;沸石的结构类型和制备条件;交换离子的水解度;反应温度;是否存在其他可交换离子和被交换阳离子在沸石内的位置等。

离子交换改性的目的是改变沸石分子筛的孔径及孔道和改变沸石分子筛的物理化学性质,由于沸石分子筛中不同阳离子所产生的局部静电场不同,且其水合阳离子的离解度也不同,会影响分子筛的吸附和催化等性能。

离子交换法有两种方法:①直接交换法,就是将沸石分子筛原料直接与被交换的离子溶液接触,以取得该阳离子类型的分子筛。可采用两种途径:水热体系中的直接交换;非水溶液体系中的直接交换,如在乙醇、甲醇和乙醚等有机试剂中交换。②间接交换法,它是一种非常有用的离子交换方法。它经常用于直接交换法行不通的交换反应,常见的有两种情况:①直接交换反应受选择性的限制在阳离子交换选择顺序表中,用后面的阳离子去交换前面的阳离子是行不通的。如由 NaY 沸石分子筛经离子交换制 LiY 是不可能的,因 Y 沸石中,Na⁺的选择性大于 Li⁺。对于这种情况,可用间接交换法。②直接交换法受沸石分子筛性能的影响,有些离



子型沸石分子筛,用直接交换法制备时会受该沸石分子筛的性能所限制,如由 NaY 制取 HY,由于 Y 分子筛骨架的抗酸性能较差,骨架中的铝在 H^+ 环境下会发生水解,因此,不能使用直接交换法。但可将 NaY 分子筛先直接交换制得 NH_4Y 分子筛,然后在 $350 \sim 550^\circ C$ 时进行灼烧 NH_4Y 而脱氨,即得 HY 分子筛。

3) 骨架引入杂原子:目前,对杂原子沸石分子筛研究比较广泛的是 Y, A, L, ZSM, $AlPO_4$; 常用的杂原子有 Cr、B、Fe、V、Mo、As、Ti、W、Ge、Sn 和 Zr 等。杂原子的引入可采用两种途径:①直接合成法,在合成原料的配比中引入含杂原子的原料组分,使其也参与水热体系下的晶化过程,即可制得所需的杂原子分子筛。这种方法的优点是杂原子在分子筛骨架上的分布较均匀,缺点是杂原子的含量往往很低;②重晶化法^[108],也称反晶化法或再晶化法,即把原料沸石分子筛同含有杂原子的原料化合物一起,在类似原始分子筛晶化的条件下,在水热体系中再次晶化,使原分子筛的骨架发生重排。此法的优点是能提高杂原子在沸石分子筛骨架中的含量,但重晶化条件要求苛刻,且杂原子在沸石分子筛上的分布不均匀,表面杂原子含量较高。

4) 气-固反应改性法^[109]:就是将含有杂原子化合物的蒸汽通入处于高温状态($500 \sim 600^\circ C$)的分子筛原粉中,使其撞击分子筛骨架并发生取代反应,从而达到在骨架中引入杂原子的目的。

5) 化学气相沉积法(CVD):CVD 一般包括吸附沉积、化学分解、水解和氧化还原等几个过程。CVD 首先是由 Niwa 等人提出的^[110]。这种方法所涉及的金属化合物应该是挥发性的,即可以蒸发或升华,典型的如(Co、Cr、Fe、Mn、Mo、Ni、Ru、V、W)的羰基化合物和金属(Ir、Os、Re)的羰基氯化物等。气相沉积可以简单地在一个动态密闭体系中进行,一般不需要真空。当有机金属化合物被用作金属源时,这种方法叫做 MOCVD(Metal - Organic Chemical Vapor Deposition)。



6) “瓶中船”和沸石内配位化学:沸石分子筛是一类具有不同形状分子级孔道、孔洞和性能良好的无机材料,研究者们试图在其上固载化一些已知的均相催化剂^[111],已逐渐形成了一种新的沸石改性技术。这样,一些配合物的分子便能被相对稳定地镶嵌在沸石分子筛孔道内。

金属配合物分子比较大,往往难于直接进入分子筛的孔道,一般须在原位经过所谓“ship - in - bottle”(瓶中船)的方法来合成。这个名词最早是由 Herron 等^[112]人提出来的,现在被用来形象地描述金属配合物在分子筛孔内的组装。有关这个主题的研究,因为所涉及的是内过渡金属元素的配合物,也被叫做“沸石内配位化学”。

目前,分子筛的应用虽然广泛,但主要集中在石油提炼和各种裂化、异裂化、烷基化、脱氢化和某些重排反应中,真正用于精细化学品的合成还是最近几年里的事,正处于起步阶段。通过检索最近的文献,作者总结了分子筛在酰化反应中的应用。

(7) 分子筛在酰化反应中的应用:目前工业上生产芳酮,主要是用多于化学计量的路易斯酸作催化剂,酰卤和酸酐作为酰化剂,通过 Friedel - Crafts 酰化反应来合成的。用分子筛催化的芳香族化合物与脂肪酸的酰化也已有研究^[113],如柱形的黏土^[114]和分子筛 H β 和 HY^[115,54]等广泛用于生产很少取代的芳酮。

H β 分子筛(Si/Al = 10)催化的苯甲醚与乙酸酐的酰化,甲氧基苯乙酮的选择性高达 98%,但催化剂很快失活,主要是由于目标产物和多酰化的苯甲醚在酸位上的沉积所致,采用过量的苯甲醚可提高催化剂的稳定性^[116]。而改性的 H β 分子筛催化的 2 - 甲基萘的酰化,高温煅烧增强了内表面的催化活性,而酸处理提高了外表面的催化活性^[117]。

文献^[118]报道在 150℃ 下、H β 分子筛催化的甲苯与乙酸酐的酰化,其中甲苯与酸酐的摩尔比为 10 ~ 20 之间,结果表明纳米级



的 H β 分子筛(低 Si/4 比)是较好的酰化催化剂。

文献^[119]报道在 250℃ 下, H - ZSM - 5 催化的苯与乙酸的酰化, 表明分子筛催化剂的活性高且在气相条件下反应物的吸附率优于液相。

文献报道多核芳环的酰化并不多, 如文献^[120]报道了以 H β 分子筛作催化剂萘的苯甲酰化的研究, 表明酰化剂苯甲酰氯的转化率随着催化剂的水蒸气处理时间、催化剂量和反应时间的增加而增加, 同时也表明较强酸位有利于苯甲酰正离子的生成, 苯甲酰氯的转化率为 17.6%, 2 - 苯甲酰萘的选择性为 74.8%。

此外, 芳香酸与芳香化合物酰化的例子以前并未报道。直到最近, Y. Ma 等^[121]报道了甲氧基苯与取代苯甲酸的酰化的研究, 表明对 Y - 型分子筛来说, L 酸与质子酸相比活性更好, 生成二(4 - 甲氧苯)酮的选择性和产率分别为 94.1% 和 80% (摩尔百分率)。

总之, 从上面的分子筛在酰化中的应用可以看出, 研究较多的底物都是较活泼的, 而像甲苯或苯这类不活泼的化合物的酰化研究的较少。

(8) 杂多酸催化剂: 杂多酸仅具有质子酸, 酸性较强, 在有机介质中, 杂多酸的摩尔催化活性是 H₂SO₄ 的 100 ~ 1000 倍^[122]。这使得催化反应可在低的催化剂浓度和较低的温度下进行。此外, 杂多酸相对稳定、无毒、安全和易处理, 且不发生像硫化、氯化 and 硝化等这些副反应^[122], 作为一类新型催化材料, 近年来已引起广泛的重视, 在炼油、化工及精细化工领域中显示出广阔的应用前景。

Keggin 结构的杂多酸的相对活性取决于它们的酸强度, 它们的性质比较列举如下, 酸强度: PW > SiW > PMo > SiMo; 氧化势: PMo > SiMo > PW > SiW; 热稳定性: PW > SiW > PMo > SiMo (分解温度分别为 465℃, 445℃, 375℃, 350℃); 水解稳定性: SiW > PW



$> \text{SiMo} > \text{PMo}$ 。与钼酸相比,磷钨酸具有较强的酸性、高热稳定性和低氧化性,是较常用的酸性催化剂。若反应速率由酸强度决定时,在 Keggin 系列中, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的活性最高,若反应在水和高温条件下进行时, $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 优于 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 。

通常杂多酸催化剂存在如下几种酸位^[122]:1) 杂多酸上的质子位(例如 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$);2) 酸性盐上的质子位(例如 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$);3) 杂多酸盐的路易斯酸位(金属配对阳离子,例如 $\text{La}^{\text{III}}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$);4) 由酸位水分解产生的质子位: $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} \rightarrow \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$;5) 由盐的还原产生的质子位: $\text{Pd}_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] + 4[\text{H}] \rightarrow 2\text{Pd}^0 + \text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$;6) 由多价阴离子的部分水解产生的质子: $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-} + [\text{WO}_3] + 4\text{H}^+$ 。

杂多酸之所以成为性能优异的催化材料,是因为它具有以下五方面传统催化剂所不具备的优良特性:1) 具有确定的结构:Keggin 结构和 Dawson 结构等,在这些结构中,构成杂多阴离子的基本结构单元为含氧四面体和八面体;2) 通常溶于极性溶剂,可用于均相和非均相催化反应体系;3) 同时具有酸性和氧化性,可作为酸、氧化或双功能催化剂;4) 独特的反应场,在固相催化反应中,极性分子可进入催化剂体相,具有使整个体相成为反应场的“假液相”行为;5) 杂多阴离子的软性。杂多阴离子属软碱,作为金属离子或有机金属等的配体,具有独特的配位能力,而且可使反应中间产物稳定化。

由于杂多酸较无机酸昂贵,因而杂多酸催化剂的循环使用是关键。到目前为止,仅有为数较少的几个均相反应,如低级烯的水合用的催化剂易回收利用。另外,由于杂多酸的比表面积($1 \sim 10\text{m}^2\text{g}^{-1}$)很小,因此用作固体酸催化剂时常需要将其负载于载体,以增大其比表面积,使活性组分得到充分利用。



通常负载型杂多酸比杂多酸本身具有更多的表面酸位,因而得到了广泛的应用^[41]。负载型杂多酸的酸性和催化活性取决于载体的类型、HPA 杂多酸和预处理条件等,酸性的或中性的物质(诸如 SiO_2 、活性炭、酸性的离子交换树脂等)都适用于作载体。如 12-磷钨酸负载在 TiO_2 ^[123] 和 ZrO_2 ^[124]。而像碱性的 MgO 易分解杂多酸^[125]。而 SiO_2 是最理想的载体之一,是因为 SiO_2 相对杂多酸是惰性的,尽管在杂多酸和二氧化硅间存在着相互作用,这可由 ^1H 和 ^{31}P MAS NMR^[126] 证明。杂多酸负载在 SiO_2 的热稳定性和母体杂多酸差不多或略低一点^[127]。在负载量较低时, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 和 $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 在 SiO_2 表面上分散较好。当负载量超过 20wt. % 后,在 SiO_2 ($200 \sim 300\text{m}^2\text{g}^{-1}$) 上出现 HPA 晶相^[128]。通过 TEM 可在 SiO_2 表面上观测到各种杂多酸(HPA)的形式离散的分子,即 $50\text{\AA}$ 的笼和 $500\text{\AA}$ 的大晶相,它们的相对量取决于负载量。由微量热测定^[129] 表明,当 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 在 SiO_2 上的负载量为 20wt. % 时,和母体 HPA 杂多酸相比质子位变得更弱和不均匀。 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]/\text{SiO}_2$ 的酸强度随 HPA 杂多酸的负载而增加^[130]。按照氨热脱附数据^[129], $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 负载在不同载体上的酸强度顺序为: $\text{SiO}_2 > \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{AC}$, 杂多酸负载在某些活性炭上被认为是液相反应的固定床的良好催化剂,例如酯化反应^[131]。

把杂多酸负载于分子筛上得到择形催化剂一直是很难的,因为分子筛的孔太小,不能吸附较大的杂多酸(HPA)分子($12\text{\AA}$)。文献^[132,133] 报道,把 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 包容在中孔分子筛 MCM-41 (BET 表面积 $1200\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 孔大小 $32\text{\AA}$) 中,通过 N_2 物理吸附, XRD, FTIR, TEM 和 ^{31}P MAS NMR^[132] 表征,表明负载量为 (10 ~ 50wt. %) 时, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]/\text{MCM-41}$ 表面形成良好的分散物种,另外由 TEM^[134] 表明, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 物种主要定置在 MCM-41 孔



内而不是在外表面。同时,文献^[135]报道了在 Y 型分子筛的超笼中合成 12-磷钼酸,这种“瓶中船”催化剂已经使用于液相反应。

在杂多酸盐中,反离子的性质对它们的酸性、溶解性、孔隙率和稳定性起着关键的作用。具有较小阳离子的杂多酸盐和母体杂多酸相仿,易溶于水,无孔和表面积较小($10\text{m}^2\text{g}^{-1}$)。相反,具有一价阳离子(如 NH_4^+ , H^+ , Cs^+)的杂多酸盐是不溶于水,具有微孔与介孔结构和较大的比表面积($100\text{m}^2\text{g}^{-1}$)^[136,137]。

文献^[138]报道,使用溶胶-凝胶技术,利用三乙基正硅酸的水解作用可以把 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 和 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 包容在 SiO_2 基质中,制得不溶于水且易分离的介孔固体酸催化剂,这种催化剂具有大的比表面积($400 \sim 800\text{m}^2\text{g}^{-1}$),比 Amberlyst-15 较高的热稳定性。然而,由于质子和 SiO_2 基质的较强的相互作用,和 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 相比,酸强度要弱^[139,140]。

另外,杂多酸催化剂中水的含量会影响杂多酸(HPA)的酸强度、质子位数量和催化剂的失活,因而通常需在 $130 \sim 300^\circ\text{C}$ 下预处理。过量的水减弱了 HPA 的酸强度,进而降低了催化活性,催化剂的脱水提高了酸强度,但是减小了酸位数量,同样地降低了总的催化活性,与此同时,强酸位使得催化剂易失活。

(9) $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂:固体超强酸催化剂是以固体形式存在,酸性强于 100% 硫酸的催化剂,由于其超强酸性而具有特殊的催化活性,并且可用于非均相催化中,是很有前途的新一代催化剂。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸可用于许多酸催化反应中,显示出很高的催化活性。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸对水的稳定性好,如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 在空气中长时间放置后,只需在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 下加热 1 小时,将表面的吸附水除去,即可恢复活性。固体酸表面吸附的 SO_4^{2-} 与载体表面结合也很稳定,即使水洗也不能除去。



$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸可在高温下使用,一般在灼烧温度范围内能保持较高的活性,因此适应面很广。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的腐蚀性还远低于氟离子,因此使用后的基于 SO_4^{2-} 的固体超强酸的处理也很方便。由于制备条件对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸有很大的影响,因此应用此类催化剂时,要特别注意原料形态、灼烧温度、灼烧时间、所用酸的种类和浓度等制备条件。一般认为灼烧温度对其影响最大,高温下金属氧化物会因晶化而失活。如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在 $675 \sim 700^\circ\text{C}$ 下煅烧可全部转化为无定形 Fe_2O_3 ,温度再升高就会迅速晶化失活。又如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 在 525°C 下煅烧后 S 的含量为 2.11%,在 650°C 下煅烧后 S 的含量只有 0.01%,失去了催化活性。在液固反应体系中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸表面上的 SO_4^{2-} 会缓慢流失而使活性下降,故此类超强酸不适合催化液固体系的反应。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸主要用于酯化反应,烷烃的异构化反应和芳香族的烷基化和酰基化反应,活性高,而且部分反应可在常温下进行^[141]。

目前在固体超强酸的研究中,还存在以下问题:1) $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型催化剂的寿命较短,难以普遍使用;2) 催化剂的活性受制备条件影响很大,例如煅烧温度略有不当就可能使 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型催化剂失活;3) 缺乏足够的工业应用研究。

2.4 研究内容

2.4.1 酯化反应

(1) 测定了乙醇与乙酸酯化反应中所涉及物质的二元系(乙酸+乙醇,水+乙酸乙酯,乙酸乙酯+乙醇)、三元系(乙酸+乙醇+二氧化碳,水+乙酸乙酯+二氧化碳)的临界性质;



(2)测定了乙酸和乙醇酯化反应不同反应进程(以浓度表示)的反应混合物的临界性质;

(3)使用固体酸分子筛催化剂,在二氧化碳存在下,研究了不同相态下乙醇与乙酸的酯化反应规律。

2.4.2 酰化反应

对于甲苯与乙酸酐的酰化反应,主要研究以下内容:

(1)以固体酸($H\beta$, HZSM-5, HY 和不同载体负载的磷钨酸)为催化剂,研究甲苯与乙酸酐的酰化反应;

(2)研究反应温度、甲苯/乙酸酐的摩尔比、溶剂等因素对该反应的影响,得到优化的反应条件;

(3)采用 XRD、 NH_3 -TPD、TG 和 BET 等手段对催化剂结构和表面酸性进行表征;

(4)采用不同方法对分子筛进行结构与表面改性,研究其改性-结构-反应性之间的规律。

参考文献

1. 王艳,柯家骏. 固体超强酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 的制备及其催化合成乙酸乙酯的研究. 石油化工. 1995,24(5):324~332.
2. 占永复. 酯化催化剂的研究. 化学世界. 1991,6:258~260.
3. 于世淘,高根之,杨锦宗. 复合固体超强酸 $SO_4^{2-}/TiO_2-Al_2O_3$ 催化合成 DOP 的研究. 精细化工. 1996,13(6):46~49.
4. WU Y, YE X, YAN X. et al. Heterogenization of heteropolyacids: A general discussion on the preparation of supported acid catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 1996,36:2 546~2 560
5. 王恩波,段影波,张云峰等. 杂多酸催化合成乙酸乙酯.



- 催化学报. 1993, 14(2): 147 ~ 149.
6. 冉瑞成. 应用化学. 1985, 2(1): 29 ~ 33.
 7. 廖世军. 分子催化. 1993, 7(6): 475 ~ 478.
 8. 张怀彬. 高等学校化学学报. 1987, 8(4): 347 ~ 350.
 9. 彭孝军. 固体酸催化合成乙酸异丁酯的研究. 精细石油化工. 1996, 1: 14 ~ 16.
 10. 季山, 廖世军, 王乐夫. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 类固体超强酸的研究进展. 石油化工. 2000, 29(9): 701.
 11. 曾昭琼. 有机化学实验(第三版). 北京: 高等教育出版社, 2000: 51 ~ 54.
 12. 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1998, 4.
 13. 胡百华, 王琪. 乙酸酯化反应催化剂有效酸强度的研究. 石油化工. 1990, 19(3): 6 ~ 10.
 14. 华卫琦, 周力, 无肖群等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸及其制备技术. 石油化工. 1997, 26(8): 553 ~ 560.
 15. 战永复. 酯化催化剂的研究. 化学世界. 1991, 6: 258 ~ 260.
 16. 剂勇, 成本诚. 酯化反应中的固体酸催化剂. 湖南化工. 1991, 3: 50 ~ 58.
 17. 王新平. 用杂多酸固载化催化酯化反应. 精细石油化工. 1994, 2: 15 ~ 18.
 18. 潘海水, 周勤伟, 陈安均等. 杂多催化合成乙酸乙酯. 应用化学. 1989, 6(2): 11 ~ 14.
 19. 吴茂祥, 罗军华, 李定等. 杂多酸催化合成丙烯酸正丁酯的研究. 精细化工. 1999, 16(6): 32 ~ 33.
 20. 焦肇林, 潘慧方, 罗明润. 稀土氧化物作为邻苯二酸酐和辛醇酯化催化剂的研究. 催化学报. 1987, 6: 6 ~ 8.



21. 孟波,刘玉英,周丽. 复合固体酸 $\text{ZrO} - \text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SO}_4^{2-}$ 的制备. 山东工程学院学报. 2000, 14(9): 37 ~ 41.
22. 王存德,冯学兵. 稀土固体超强酸催化合成酯的研究. 石油化工. 1994, 23(3): 101 ~ 104.
23. 孟波,柳云英,王发刚. 复合固体酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化合成乙酸乙酯. 河北师范大学学报(自然科学版). 2000, 6(2): 45 ~ 48.
24. Zhang huai - bin. Catalytic property of HZSM - 5 in esterification reactions, *Hua Xue Xue Bao*, 1998, 16(2): 156 ~ 161.
25. 蒋旭红. 用磺酸树脂催化乙酸乙酯合成反应条件研究. 韶关学院学报(自然科学版). 2001, 22(6): 67 ~ 69.
26. Ekart M. P. , Bennett K. L. , Ekart S. M. , Gurdial G. S. , Liotta C. L. , Eckert C. A. *AIChE J.* 1993, 39: 235 ~ 248.
27. Eckert C. A. , Bergmann D. L. , Tomasko D. L. , Ekart M. P. , *Acc. Chem. Res.* 1993, 26: 621 ~ 627.
28. 超临界相中长链烷烃催化脱氢制取直链单烯烃反应研究. 中国科学院山西煤炭化学研究所. 魏伟博士论文.
29. P, E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, Reactions at Supercritical conditions: Applications and Fundamentals, *AIChE J.* 1995, 41: 1723 ~ 1778.
30. 王涛,艾大刚,李成岳. 超临界化学反应的研究现状和趋势. 化工进展. 1992, 3: 17 ~ 20.
31. 曾健青,张镜澄. 超临界 CO_2 在化学反应中的应用进展. 广州化学. 1996, 2: 8 ~ 15.
32. 魏伟,姜涛,孙予罕,钟炳. 超临界状态下的多相催化反应. 石油炼制与化工. 1999, 3: 33 ~ 38.
33. B. Subranmanlam, and M. A. McHugh, Reactions in Super-



- critical Fluids - A Review, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1986, 25:1 ~ 12.
34. A. Baiker, Supercritical Fluids in heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, 1999, 99:453 ~ 473.
35. H. Tiltscher, H. Wolf, and J. Schelchshron, A Mild and Effective Method for the Reactivation or maintenance of the Activity of Heterogeneous Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, 20(10):892 ~ 894.
36. Subramaniam B, McHugh M A. Reactions in supercritical fluids - a review, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 1986, 25(1):1 ~ 12.
37. Subramaniam B, McHugh M A. "Reactions in supercritical fluids - a review." Reply to comments, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26:1267 ~ 1268.
38. Saim S, Subramaniam B. *J. Catal.* 1991, 131:445 ~ 446.
39. Ginorsar D M, Subramaniam B. Olefinic oligomer and cosolvent Effects on the coking and Activity of a Reforming catalyst in supercritical reaction mixture, *J. Catal.*, 1995, 152:31 ~ 41.
40. Clark M C, Subramaniam B, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51:2369 ~ 2377.
41. Saim S, Subramaniam B, *J. Supercrit. Fluids*, 1990, 3:214 ~ 221.
42. Subramaniam B, McCoy B J. Catalyst Activity Maintenance of Decay: A Model for formation and desorption of coke, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33:504 ~ 508.
43. Nishida H, Takada N, Yoshimura M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, 57:2600 ~ 2604.



44. Brookhart M, Grant B, Volpe Jr A F. A convenient reagent for generation and stabilization of cationic, highly electrophilic organometallic complexes, *Organometallics*. 1992, 11: 3920 ~ 3922.
45. McFann G J, Johnston K P, Howdle S M, *AIChE J.* 1994, 40: 543 ~ 555.
46. Burk M J, Feng S, Gross M F. Asymmetric catalytic hydrogenation reactions in supercritical carbon dioxide, *J Am. Chem. Soc.* 1995, 117: 8277 ~ 8278.
47. Li Fan, Ikusei Nakamura, Shintaro Ishida, and Kaoru Fujimoto, Supercritical Phase Alkylation Reaction on Solid Acid Catalysts: Mechanistic Study and Catalyst Development, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36: 1458 ~ 1463.
48. Guofu Wang, Zhangfeng Qin, Jianguo Liu, Zhen Tian, Xianglin Hou, and Jianguo Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42: 6531 ~ 6535.
49. Kohshiroh Yokata, Karoru Fujimoto, Supercritical - Phase Fischer - Tropsh Synthesis Reaction, 2. The Weffective diffusion of Reactant and Products in the Supercritical - phase, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30: 95 ~ 100.
50. 姜涛, 牛玉琴, 钟炳. 超临界条件下由合成气合成低碳醇的研究. 天然气化工. 1998, 23(5): 25 ~ 31.
51. 姜涛, 牛玉琴, 钟炳. CO + H₂ 合成低碳醇体系的化学平衡分析. 天然气化工. 1999, 24(2): 25 ~ 30.
52. 闻韧主编. 药物合成反应. 北京: 化学工业出版社, 1988, 6, p119 ~ 123.
53. Kouwenhoven, H. W., and van Bekkum, H., in "Handbook of Heterogeneous Catalysis" (G. Ertl, H. Knözinger,



- and J. Weitkamp. Eds.), Vol. 5, VCH, Weinheim, 1997, 2358 ~ 2358.
54. Freese, U. , Heinrich, F. , and Roessner, F. Acylation of aromatic compounds on H - Beta zeolites, *Catal. Today*, 1999, 49:237 ~ 244.
 55. R. A. Sheldon, *CHEMTECH*, 1994, 38 ~ 47.
 56. 高滋主编. 沸石催化与分离技术. 北京:中国石化出版社,1999,11.
 57. 王国良, 刘金龙, 秦如意等. 改性对 β 沸石表面酸性及丙烯水合醚化反应性能的影响. 燃料化学学报. 2002, 30(4) : 353 ~ 357.
 58. 韩维屏, 贺承祖, 有机化合物电子理论的一些新趋势. 科学通报. 21,8,357(1976).
 59. R. T. Sanderson, *Chemical Bonds and Energy*, Academic Press, 1976.
 60. H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.* , 81,970(1957); *J. Am. Chem. Soc.* , 78,5490(1956).
 61. James H. Clark, Andrew J. Butterworth, Stewart, J. Tavener, et al. Environmentally Friendly Chemistry Using Supported Reagent Catalysis: Chemically - Modified Mesoporous Solid Catalysts, *J Chem. Tech. Biotechnol*, 1997, 68: 367 ~ 376.
 62. David K. Brown, Howell G. M. Edwards, Dennis W. Farwell, et al. FT - Raman spectroscopic study of the active sites on silica - supported ZnCl_2 catalysts, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* 1996, 92(6) : 1027 ~ 1029.
 63. Yin Dong hong, Yin Dulin, Fu Zaihui. The Regioselectivity of Friedel - Crafts Acylation of Anisole Using Microwave



- Modified ZnCl_2/HY Zeolite Catalysts, 分子催化, 1998, 12 (6): 401 ~ 402.
64. 季小慎, 王雪峰, 严久风. 硅胶介质对微波辐射下 AlCl_3 催化 Friedel - Crafts 反应的促进作用. 催化学报. 1997, 18(5): 436 ~ 438.
65. Jack M. Miller, David Wails, J. Stephen Hartman, et al. Friedel - Crafts catalysis using supported reagents Synthesis, characterization and catalytic applications of sol - gel - derived aluminosilicates, *JchemSoc Faraday Trans*, 1997, 93 (4): 2439 ~ 2444.
66. Anjali. P. Deshmukh, Kamlesh J. Padiya, Manikrao M. Salunkhe. Friedel - Crafts Acylation Reaction using Polymer Supported Aluminium Chloride, *J. Chem. Reseach (S)* 1999, 568 ~ 569.
67. Shu. Kobayashi, Satoshi Nagayama. A Microencapsulated Lewis Acid Anew Type of Polymer Supported Lewis Acid Catalyst of Wide Utility in Organic Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120: 2985 ~ 2986.
68. I. Hachiya, Shu Kobayashi, Shunsuke Iwamoto. Catalytic Friedel - Crafts Acylation of Benzene, Chloromethanesulfonic Acid, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36: 409.
69. Hiroyuki Kusama, Koichi Narasaka. Friedel - Crafts Acylation of Arenes Catalyzed by Bromopentacarbonylrhenium (I), *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995, 68: 2379 ~ 2383.
70. Jun Izumi, Teruaki Mukaiyama. The Catalytic Friedel - Crafts Acylation Reaction of Aromatic Compounds with Carboxylic Anhydrides Using Combined Catalyst System of Titanium(IV) Chloride Tris(trifluoromethanesulfonate) and Tri-



- fluoromethane Acid, *Chemistry Letters* ; 1996:739 ~ 740.
71. Kawada A, Mitamura S, Kobayashi S. Lanthanide Trifluoromethanesulfonates as Reusable Catalysts: Catalytic Friedel - Crafts Acylation, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* 1993;1157 ~ 1158.
 72. J. A. Rabo, P. E. Pickert et al. , Proc. 2nd ICC, Paris, p. 2055(1960).
 73. P. B. Weisz, V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.* , 64, 382 (1960).
 74. R. Y. Yangida, A. A. Amaro et al. , *J. Phys. Chem.* , 77, 805(1973).
 75. L. C. Fetterly, K. F. Koetitz, Proc. Molecular Sieves Conf. , London, Soc. Chem. Ind. , p. 102(1968).
 76. S. M. Calcsery, Zeolite Chemistry and Catalysis, J. A. Rabo(ed) , An. Chem. Soc. Washington, D. C. p. 680 (1976).
 77. S. M. Csicsery, *J. Catal.* , 19, 394(1970).
 78. P. B. Weisz, Proc. 7th Icc, Tokyo p. 3(1980).
 79. C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* , 47, 249(1977).
 80. T. Yashima, O. Iwase et al. , *Chem. Lett.* , 1975, 1215.
 81. S. Namba, O. Iwase, et al. , *J. Catal.* , 56, 445(1979).
 82. D. Fraenbel, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* , 102, 2478(1980).
 83. M. R. Basila, *Appl. Spectry. Rev.* , 1, 289(1968); D. S. C. Yates, *Catal. Rev.* , 2, 113(1968).
 84. D. Fraude, et al. , *J. Catal.* , 32, 137(1974).
 85. T. Yashima, K. Sato et al. , *ibid.* , 26, 303(1972).
 86. K. Hatada, Y. Takeyama et al. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,



- 51, 448(1978).
87. 久保俊彦等, 日化, 1621(1972).
88. T. Yashima et al. , J. Catal. , 59, 53(1979).
89. P. Gallezot, A. Alarcon - Diag, et al. , J. Catal. , 39, 334 (1975).
90. H. H. Nijs, P. A. Jacobs, et al. , J. Chem. Soc. Chem. B, 101, 426(1997).
91. K. Tsujimichi. H. Tamura, et al. , J. Phys. Chem. B, 101, 426(1997).
92. M. Komiyama, T. Shimaguchi, et al. , *ibid.* , 100, 15198 (1996).
93. M. Komiyama, M. Gu, Jpn. J. Appl. Phys. , 35, 3775 (1996).
94. S. Yamamoto, O. Matsuoka, et al. , Chem. Phys. Lett. , 260, 208(1996).
95. M. Komiyama, M. Gu, J. Vac. Sci. Technol. B, 15, 1325 (1996).
96. S. Biz, M. L. Occelli, Catal. Rev. , 1998, 329.
97. Szostak R. Handbook of Molecular Sieves, Van Nostrand Reinhold; New York, 1992.
98. Vasant E. F. Pore Size Engineering in Zeolite, Ohn Wiley and Sons; New York, 1990.
99. Ozin G. A. , Gil C. Intrazeolite organometallics and coordination complexes: internal versus external confinement of metal guests. Chem. Rev. , 1989, 89(8), 1749 ~ 1764.
100. Lefebvre F. , De Mallmann A. , Basset J. M. Eur. J. Inorg. Chem. , 1999, 361 ~ 363.
101. Zhao X. S. , Lu G. Q. , Millar G. J. Ind. Eng. Chem.



- Rev. , 1996, 35(7) , 2075 ~ 2078.
102. Corma A. Inorganic solid Acids and Their use in Acid – Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* , 1995, 95 (3) , 559 ~ 614.
 103. Feast S. Lercher J. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 1996, 102: 363 ~ 370.
 104. Freese, U. , Heinrich, F. , and Roessner, F. Acylation of aromatic compounds on H – Beta zeolites, *Catal. Today*, 1999, 49:237 ~ 244.
 105. R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, 1982, 253 ~ 255.
 106. Jule A. Bado, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, 1976, 468 ~ 469.
 107. Karge H. G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 1994, 83:135 ~ 138.
 108. 徐如人. 沸石分子筛的结构与合成. 吉林大学出版社, 1987, 416 ~ 418.
 109. Beyer, H. K. , *Catalysis by Zeolite*, 1980, 203 ~ 205.
 110. Niwa M. , Morimoto S. , Kato M. et al 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Vol. IV, 1984, 701.
 111. Mitchell P. C. H. *Chem. Ind.* , 1991, 9: 308 ~ 309.
 112. Herron N. , Stacky G. D. , Tolman C. A. *Inorg. Chim. ACTA*, 1985, 100: 135 ~ 138.
 113. Y. V. Subba Rao, S. J. Kulkarni, M. Subrahmayam, A. V. Rama Rao, *Appl. Catal. A* 1995, 133:L1 ~ 6.
 114. Kurek, P. R. , U. S. Pat 5, 126, 489, 1992.
 115. Fang, R. , Harvey, G. , Kouwenhoven, H. Effects of non – framework alumina in the acylation of xylene over USY, *Ap-*



- pl. Catal. A: Gen.* 1995, 130(1):67 ~ 77.
116. Smith, K. , Zhenhua, Z. , Delaude, L. , Hodgson, P. K. G. , Proceedings, 4th International Symposium on Heterog. Catalysis Fine Chemisty. Basel(1996).
 117. H. K. Heinichen . Acylation of 2 – Methoxynaphthalene in the presence of Midified zeolite HBEA, *J Catal* 1999, 185 (2):408 ~ 414.
 118. P. Botella. A. Corma. Acylation of Toluene with Acetic anhydride over Beta zeolites: Influence of Reaction conditions and physicochemical properties of the catalyst, *J Catal* 2000, 195(1):161 ~ 168.
 119. A. P. Singh, A. K. Pandey. Acetylation of benzene to acetophenone over zeolite catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem* 1997, 123(2):141 ~ 147.
 120. D. Bhattacharya, S. Sharma, A. P. Singh. Selective benzoylation of naphthalene to 2 – benzoylnaphthalene using zeolite H – beta catalysts, *Appl Catal A: Gen*, 1997, 150: 53 ~ 60.
 121. Yudao Ma, Q. L. Wang, Wei Jiang, et al, . Friedal – Crafts acylation of anisole over zeolite catalysts, *Appl Catal A: Gen*, 1997, 165:199 ~ 206.
 122. I. V. Kozhevnikov. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent polyoxometalates in Liquid – Phase Reactions, *Chem. Rev*, 1998, 98:171 ~ 198.
 123. J. C. Edwards, C. Y. Thiel, B. Benac, J. F. Knifton, *Catal. Lett.* 1998, 51: 77 ~ 79.
 124. E. Lopez – Salinas, J. G. Hernandez – Cortez, I. Schifer, E. Torres – Garcia, . et. al, . Thermal stability of 12 –



- tungstophosphoric acid supported on zirconia, *Appl. Catal. A* 2000, 193: 215 ~ 225.
125. T. Matsuda, A. Igarashi, Y. Ogino, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 1980, 23: 30 ~ 33.
126. V. M. Mastikhin, S. M. Kulikov, A. V. Nosov, et al., ^1H and ^{31}P MAS NMR studies of solid heteropolyacids and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on SiO_2 , *J. Mol. Catal.* 1990, 60: 65 ~ 70.
127. C. Rocchiccioli – Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, et al., Structure and catalytic properties of silica – supported polyoxomolybdates, *J. Catal.* 1990, 126: 591 ~ 599.
128. Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe, *J. Catal.* 1983, 84: 402 ~ 405.
129. G. I. Kapustin, T. R. Brueva, A. L. Klyachko, M. N. Timofeeva, S. M. Kulikov, I. V. Kozhevnikov, *Kinet, Katal.* 1990, 31: 1017 ~ 1020.
130. B. B. Bardin, R. J. Davis. Effect of water on silica – supported phosphotungstic acid catalysts for 1 – butene double bond shift and alkane skeletal isomerization, *Appl. Catal. A* 2000, 200: 219 ~ 231.
131. M. A. Schwegler, H. van Bekkum, N. A. de Munck, *Appl. Catal.* 1991, 74: 191 ~ 195.
132. I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, K. Pamin, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 1995, 30: 241 ~ 245.
133. C. T. Kresge, D. O. Marler, G. S. Rav, B. H. Rose, US Patent 5, 366, 945 (1994).
134. S. R. Mukai, I. Ogino, L. Lin, Y. Kondo, T. Masuda,



- K. Hashimoto, *React. Kinet, Catal. Lett.* 2000, 69: 253 ~ 256.
135. H. Niiyama, Y. Saito, S. Yoshida, E. Echigoya, *Nippon Kagaku Kaishi* 4 (1982) 569.
136. J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.* 1989, 52: 169 ~ 172.
137. M. Misono, T. Okuhara, *Chemtech.* (November 1993) 23.
138. A. Molnar, C. Keresszegi, B. Torok. Heteropoly acid immobilized into a silica matrix: characterization and catalytic applications, *Appl. Catal. A* 1999, 189: 217 ~ 224.
139. E. F. Kozhevnikova, J. Quartararo, I. V. Kozhevnikov. Fries rearrangement of aryl esters catalyzed by heteropoly acid, *Appl. Catal. A* 2003, 245: 69 ~ 78.
140. 荒田一志. 固体超强酸催化剂在有机合成中的应用. 石油化工译丛. 1992, 1: 9 ~ 12.
141. K. W. Kouwenhoven, H. W., and van Bekkum, H., in "Handbook of Heterogeneous Catalysis" (G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp. Eds.), Vol. 5, VCH, Weinheim, 1997. 2358 ~ 2358.



第 3 章 实验方法

3.1 原料和试剂

3.1.1 分子筛

本工作所用的分子筛样品均由南开大学催化剂厂提供。其中, H β 硅铝比为 30、Y 硅铝比为 5、HZSM-5 硅铝比为 25。

3.1.2 试剂

甲苯、乙酸酐, 分析纯, 天津天大化学试剂厂; 1,2-二氯乙烷, 分析纯(纯度 > 99.0%), 中国医药集团上海化学试剂公司; 硝基苯, 分析纯, 北京化工厂; 正十六烷, L. R(纯度 > 99%), 上海化学试剂采购供应站试剂厂; 无水甲醇, 分析纯, 天津市天大化工实验厂; 无水乙醇、乙醇(95%), 天津市东丽区天大化学试剂厂; 正己烷, 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂; 乙酸, 分析纯, 北京化工厂; 乙酸乙酯, 分析纯(99.8%), 上海化学试剂厂; 硫酸, 分析纯, 信阳市化学试剂厂; 硝酸, 分析纯, 太原化肥厂化学试剂厂; 硼酸, 优级纯, 开原化学试剂厂; 去离子水, 分析纯, 太原市化学试剂厂; 磷酸, 分析纯, 石家庄市黄磷厂; 盐酸, 分析纯, 太原化肥厂化学试剂厂; 硝酸镧、硝酸铈, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂厂; 硝酸钡、硝酸钙, 分析纯, 北京化学试剂厂; 硝酸铁, 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂; 磷钨酸、硅钨酸, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂厂; 硝酸铜, 分析纯, 北京化工厂; 硝酸锌, 二级无机氧化剂, 天津市天大化学试剂厂; 硝酸钴、硝酸铬、硝酸镁、硝酸锂, 分析纯, 北京化工厂; 硝酸镍, 分析纯, 西安化学试剂厂; 硝



酸铝,化学纯,北京化工厂;硝酸钾,分析纯,河南焦作市化工厂;硝酸铵,分析纯,天津市耀华化工厂;氢氧化钠,化学纯,天津市化学试剂批发部;无水三氯化铝,分析纯,上海金山区兴塔美兴化工厂;二氧化碳(99.99%),北京分析仪器厂;活性炭,太原化学试剂厂;二氧化钛,化学纯,北京化工厂;二氧化硅,分析纯,天津津科精细化工研究所; γ -氧化铝,分析纯,中国上海试剂一厂。

3.2 催化剂制备

3.2.1 浸渍法

H-型分子筛用一定浓度的硝酸盐等体积浸渍后,静置过夜,120℃下烘干,然后转入马弗炉在一定温度下焙烧。

不同载体负载12-磷钨酸采用饱和浸渍法。部分载体在使用前用盐酸浸泡数小时,用去离子水洗净后,在一定温度下焙烧3h;12-磷钨酸放在烘箱内60℃烘1h。载体在PW的无水甲醇溶液中浸渍过夜,在低温(100~120℃)下烘2~3h,再在高温(100~500℃)下焙烧3h。

3.2.2 离子交换法

实验所用各类分子筛都是氢型的。如分子筛为钠型,使用前均经过离子交换过程。用 NH_4NO_3 溶液(1 mol/L,液固比10ml/g)在温度80℃并且不断搅拌的条件下交换4h,用去离子水洗涤,120℃干燥6h,550℃焙烧3h得到H-型沸石。

H-型沸石经一定浓度的 $\text{M}_x(\text{NO}_3)_y$ 溶液(1mol/L,液固比10ml/g)在温度为80℃并且不断搅拌的条件下交换4h,用去离子水洗涤,120℃干燥6h,550℃焙烧3h得到金属阳离子型沸石,共交换三次。



3.3 分析方法

3.3.1 酯化反应

产物采用 GC-8A 气相色谱仪分析, GDX-103 色谱柱, 热导检测器(TCD), H_2 为载气。

3.3.2 酰化反应

产物采用 GC-14B 气相色谱仪分析, OV-101 (60m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 μ m) 毛细管色谱柱, 氦气为载气, FID 检测器。载气流量为 15.0ml/min, 柱温 170 $^{\circ}$ C, 汽化室 180 $^{\circ}$ C, 检测室 200 $^{\circ}$ C。

3.4 催化剂活性评价

3.4.1 酯化反应

所有实验均在 250ml 高压釜中进行, 温度 40 ~ 100 $^{\circ}$ C。将预活化(以速率为 10 $^{\circ}$ C/min 升温到 550 $^{\circ}$ C, 在 550 $^{\circ}$ C 保温 3h) 后的 HY 分子筛 2.0g、乙酸和乙醇各 1mol 加入高压釜后, 加热到指定温度, 开始搅拌。

3.4.2 酰化反应

将预先活化(以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 550 $^{\circ}$ C, 恒温 5h) 过的分子筛催化剂放入高压釜中, 称取一定量的甲苯、乙酸酐(摩尔比为 20:1) 和溶剂加入高压釜中, 密封后加热到指定反应温度后开始搅拌, 每隔一定时间取样分析。反应一定时间后停止搅拌和加热, 待冷却到室温后过滤掉催化剂并对最终产物进行分析。

3.5 临界性质测定

3.5.1 实验装置

本实验装置的流程图如图 3-1 所示, 其中, 等体积高压平衡



池被放置在前后装有玻璃视窗的恒温箱中,恒温箱内部装有风扇,以确保整个恒温箱内温度均匀,恒温箱后面配有光源,通过光线照射,在恒温箱外部就可以清楚地观测到整个平衡池内部所发生的相变过程。等体积高压平衡池的结构与袁渭康等人的实验装置非常相似,主要由不锈钢釜体、石英玻璃、玻璃垫片、压力传感器、温度传感器和电磁搅拌器组成。恒温箱的温度有独立的温度传感器控制,其精度为0.1K。

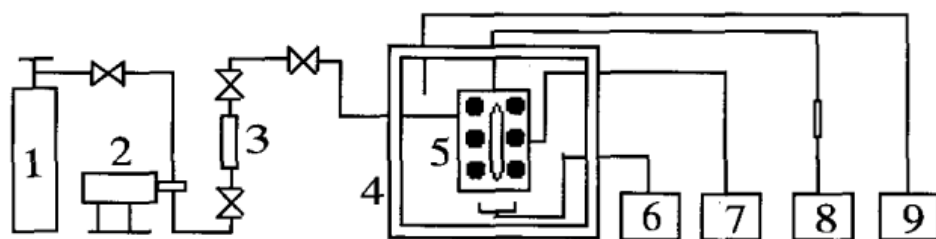


图3-1 测定临界点的实验装置流程图

1. 钢瓶;2. 高压泵;3. 样品管;4. 恒温箱;5. 高压平衡;6. 电磁搅拌器;
7. 釜体内的温度传感器;8. 压力传感器;9. 恒温箱控温仪

3.5.2 实验方法与过程

实验开始前,首先用真空泵对高压平衡池进行真空处理,然后用不同的注射器分别加入被测液体组分和用样品管加入 CO_2 。通过计算注射器和样品管进样前后的质量差,就能够准确的知道平衡池内被测混合物的组成情况。

加料完毕,升温并开启搅拌,注意汽液界面的变化:随着温度的不断升高,汽液界面由弯曲慢慢变为平直,然后开始模糊,直至消失。待汽液界面完全消失后,继续升高一段温度,以确保整个体系进入超临界状态。随后,通过控制恒温箱与高压平衡池之间的温度差来调控被测体系的降温速率(该温度差值一般控制在 15°C 左右)。随着临界点的逼近,我们可以观察到平衡池内流体颜色的强烈变化:由无色慢慢变为红色,然后逐渐加强,最后突然变成黑色,极度浑浊,瞬间汽液界面出现在平衡池的中部,这个过程就是临界蛋白光现象。极度浑浊时,温度传感器和压力传感器所指



示的数值就是被测混合物的临界温度和临界压力的数值。重复上面的升温、降温过程两次,记录每次的实验结果,最后计算平均值作为最终的实验结果。

为了确保实验成功,在操作过程中应注意以下几点:(1)所加物料的总量一定要适中。加入的物料过多,随着温度的升高,液体会在汽液界面消失前充满整个平衡池;相反,加入的物料过少,平衡池内的所有液体在汽液界面消失之前全部转变为气体,同样导致实验失败。一般应保证汽液界面在整个平衡池的中间部位为宜。(2)测定混合物时,一定要加强搅拌作用。对于这个问题,我们在实验过程中进行了对比观察。结果发现:在没有搅拌作用时,汽液界面的消失温度会大大提高,有时要高出临界温度 50°C ;而且在临界点时,整个体系的颜色变化也变成了不同层次的颜色连续变化,导致临界点判断困难。(3)在降温过程中,一定要控制降温速率,缓慢降温。否则,颜色变化将不明显,导致实验精度降低。

3.6 催化剂表征

3.6.1 比表面和孔性质

样品的比表面和孔结构是用 N_2 吸附 BET 方法,在 Micromeritics Tristar 3000 物理吸附仪上测得,在液氮温度下进行。样品在 120°C 抽真空预处理至 10^{-5}Pa 后,以 N_2 为吸附质,在液氮温度下测定。

3.6.2 XRD 表征

采用日本理学 Dmax - rA 型 X 射线粉末衍射仪测定。使用 $\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$ 射线,管电压 40kV ,管电流 30mA ,在 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 范围内以 $4^{\circ}/\text{min}$ 扫描。

3.6.3 酸性测定

NH_3 程序升温脱附 (NH_3 - TPD) 实验在多功能 TP - 5000 吸



附仪上进行。催化剂试样为 40 ~ 60 目,装量 50mg,氮气作载气,流速 40mL/min。在氮气吹扫下,升温至 550℃ (10 ~ 15℃/min),在此温度下活化 2h。降温至 120℃后,脉冲式吸附氨,待吸附饱和后吹扫除去物理吸附的氨,进行程序升温脱附,升温的速率为 10℃/min,升温至 700℃^[1]。

3.6.4 积炭测定

反应后催化剂积炭量分别用 PE 公司生产的 PE-TGA7 型热分析仪和天津先权仪器公司生产的多功能 TP-5000 吸附仪上进行。

O₂ 程序升温氧化(O₂-TPO)实验的样品为 40 ~ 60 目,装量 50mg,氮气作载气,流速 40mL/min。在氮气吹扫下,升温至 550℃ (10 ~ 15℃/min),在此温度下活化 2h。降温至室温后,以流速 40mL/min 通入氮气和氧气(体积比为 95:5)升温至 700℃ (10 ~ 15℃/min),保温半小时。

热重实验的试样先用高纯氮于 300℃ 预处理 30min,降温至 50℃后通入氧气,以 20℃/min 的升温速率升至 700℃。催化剂的失重即为催化剂的积炭量。

参考文献

陈诵英,孙予罕,丁云杰等. 吸附与催化. 郑州:河南科学技术出版社,2001,8. P152.





第 4 章 乙酸与乙醇的酯化反应

乙酸乙酯是一种重要的有机溶剂,工业上由乙醇与乙酸在酸催化剂作用下经酯化反应制得。所用催化剂包括质子酸和路易斯酸,使用最多的是硫酸,这使得设备腐蚀和环境污染严重。发展趋势是采用固体酸催化剂,如离子交换树脂^[1]、H-ZSM-5 沸石^[2]、HY^[3,4]和固载杂多酸^[5]。另一方面,酯化反应是一个热力学平衡控制的反应,为了提高平衡转化率,通常采用移走反应所生成的水或使某一反应物大大过量的方法^[6],或者采用反应蒸馏工艺,但后者往往由于形成几种共沸物而不能明显提高平衡转化率^[7,8]。近来,Lynnette 等^[9]研究了 CO₂ 存在下的乙醇/乙酸酯化反应,发现高压 CO₂ 的存在可以明显提高反应的平衡转化率。但由于不使用催化剂,反应速率很慢,达到平衡的时间很长。

本章以 HY 沸石为催化剂,研究了不同 CO₂ 压力下的乙醇/乙酸酯化反应,讨论了 CO₂ 推动酯化反应平衡的作用机理。

为了研究反应体系的相行为,采用高温高压平衡池和直接观察法测定了超临界合成乙酸乙酯体系中涉及到的部分二元、三元、四元和五元体系混合物的临界性质,并确定了反应混合物的临界性质随反应进程的变化规律。这些数据对于理解超临界相化学反应的相行为,以及对超临界合成乙酸乙酯的工业开发设计都是极为重要的。



4.1 结果与讨论

4.1.1 反应平衡时间确定

在 60°C 下,无催化剂时乙酸与乙醇酯化反应达到平衡需 15 ~ 42 天^[8]。而在 HY 沸石催化作用下,其转化率随时间的变化如图 4-1 所示。从图 4-1 可以看出,无 CO_2 时反应经 130h 后达到平衡,平衡转化率为 63.0%,与文献^[6]相符;有 CO_2 存在下,酯化反应在 100h 后达到平衡,比无 CO_2 时稍快,这与 CO_2 具有一定的酸性有关;乙酸的平衡转化率为 72.5%,明显高于没有 CO_2 时的平衡转化率。催化剂 HY 的存在大大提高了反应速率,减少了达到平衡所需的时间。

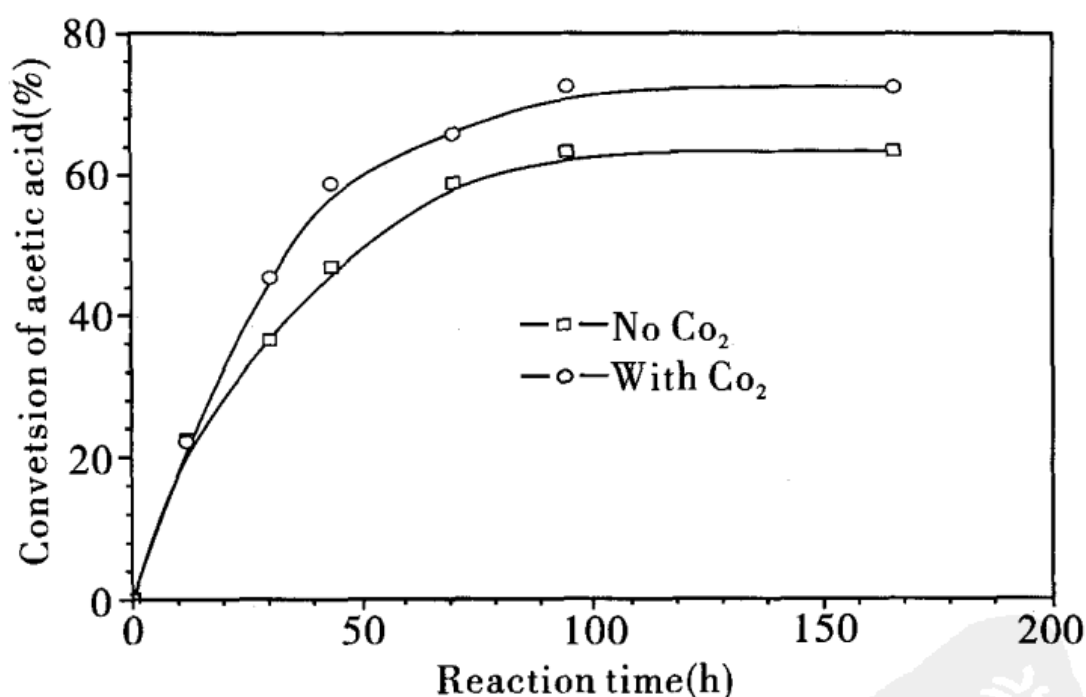


图 4-1 乙酸转化率与反应时间的关系

60°C , 4.0 MPa, $n(\text{HAc})/n(\text{EtOH}) = 1$, $W(\text{cat})/W(\text{HAc}) = 3\%$.



4.1.2 CO₂ 对酯化反应的影响

为了深入研究 CO₂ 对酯化反应的作用机理,在 60℃、4.0MPa 条件下测定了实验过程中液相和气相组成,结果见图 4-2 和图 4-3。

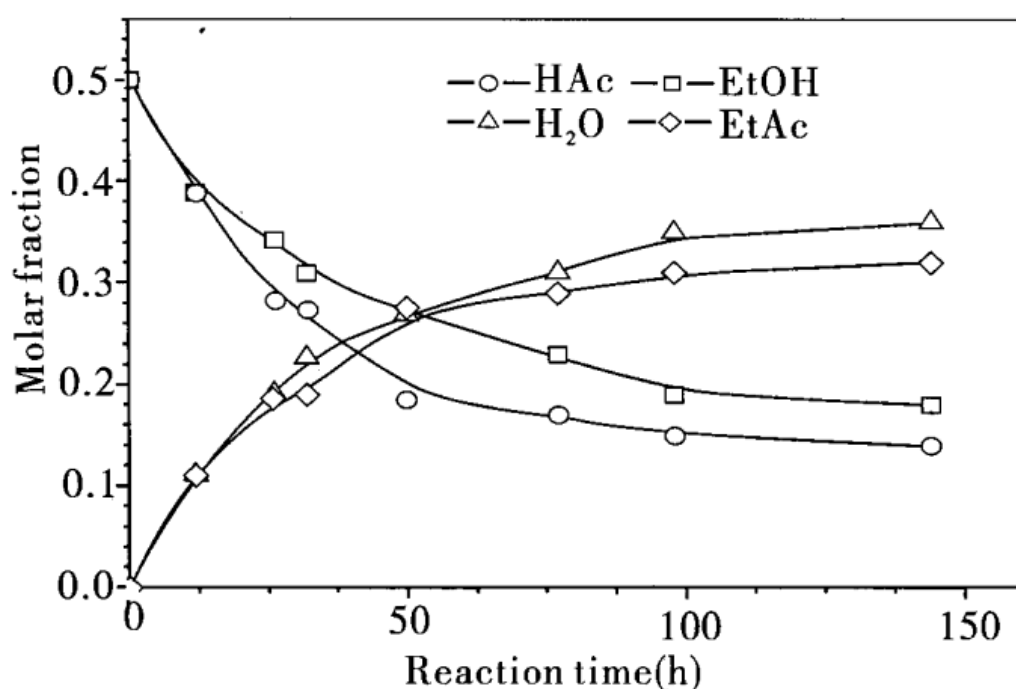


图 4-2 CO₂ 存在下酯化反应液相组成随反应时间的变化

Fig. 4-2 Liquid-phase compositions in the presence of CO₂ at different reaction times. Conditions: 60℃, 4.0MPa, $n(\text{HAc})/n(\text{EtOH}) = 1$, $W(\text{cat})/W(\text{HAc}) = 3\%$

从图 4-2 可以看出,随着反应的进行,反应物乙酸和乙醇的摩尔分数由 0.5 分别降到 0.14 和 0.18。相应地,产物水和乙酸乙酯的摩尔分数由 0 分别增加到 0.36 和 0.32,而且液相中水的摩尔分数始终大于乙酸乙酯的摩尔分数。

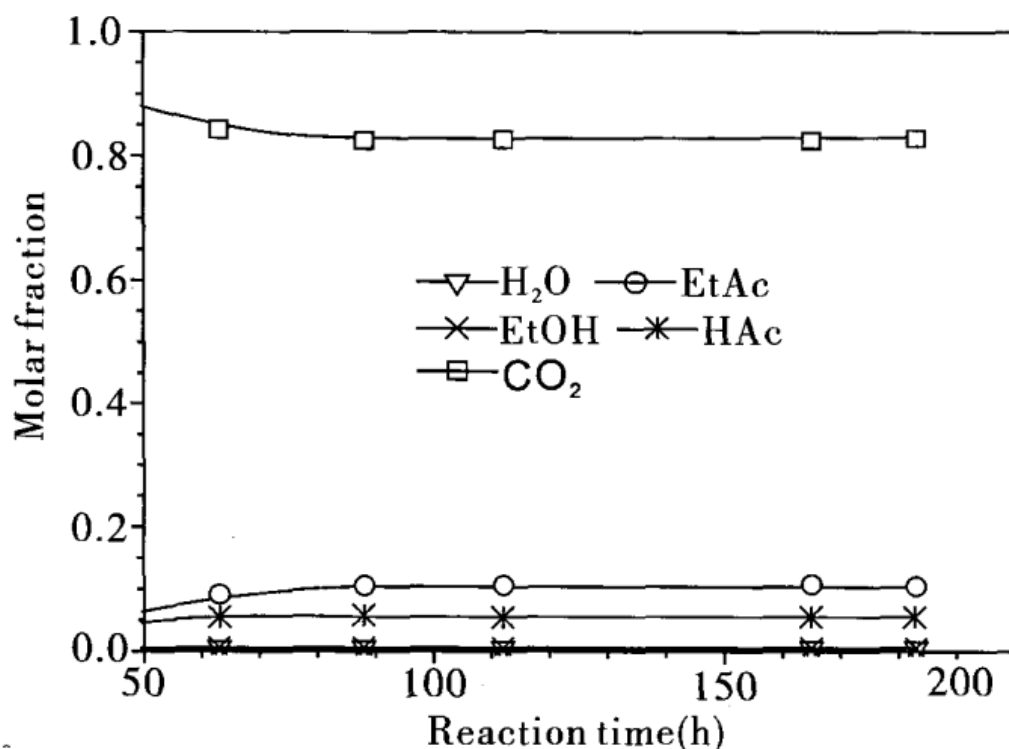


图4-3 CO₂存在下酯化反应气相组成随反应时间的变化
 Fig 4-3. Vapor-phase compositions in the presence of CO₂ at different reaction times. Conditions: 60 °C, 4.0 MPa, $n(\text{HAc})/n(\text{EtOH}) = 1$, $W(\text{cat})/W(\text{HAc}) = 3\%$

由图4-3可以看出,气相主要为CO₂,乙酸、乙醇、水和乙酸乙酯的摩尔分数分别为0.05、0.006、0.004和0.10。乙酸和水在富含CO₂的气相中的含量都非常小,而乙酸乙酯在气相中的含量要比其他物质高得多,即乙酸乙酯被富集到了富含CO₂的气相中。以上研究表明,使用适当的溶剂,如高压CO₂,可将产物富集到气相,而反应在液相中进行,可以推动可逆反应的化学平衡。此外,使用CO₂作为反应介质,其优点还在于减压后即可方便地将产物与溶剂CO₂分离。

4.1.3 不同CO₂压力下的平衡转化率

在60℃、反应时间5h的条件下,不同CO₂压力下酯化反应的平衡转化率见图4-4。随CO₂压力的变化,反应的平衡转化率在CO₂压力为4.0MPa附近出现一极大值。文献^[10,11,12]报道,该极值点处于临界区域,在该区域流体混合物密度不均匀,局部密度增



加或形成类聚合物。而根据以上的分析,可以认为酯化反应平衡转化率随 CO_2 压力的变化决定于两方面的原因:(1)逸度系数的变化:反应混合物处于临界区域,形成类聚合物,局部组成剧烈变化,导致各物质逸度系数在较大范围内波动,而在 4.0MPa 附近逸度系数变化最有利于反应平衡转化率的提高。(2) CO_2 的萃取作用:产物乙酸乙酯被富集到了富含 CO_2 的气相中。在 CO_2 存在下体系分成气液两相,反应主要在液相中进行。低压下 CO_2 的萃取作用不明显,平衡转化率与无 CO_2 存在时差别不大。随着 CO_2 压力的增加,由于反应体系中各物质在气相 CO_2 中的溶解度不同,产物乙酸乙酯被选择性地富集到了气相,使得液相中产物乙酸乙酯浓度减小,从而推动化学平衡相应移动,提高平衡转化率。继续增加 CO_2 压力,其他物质在 CO_2 中的溶解度也增加,甚至达到一均相,致使平衡转化率下降。

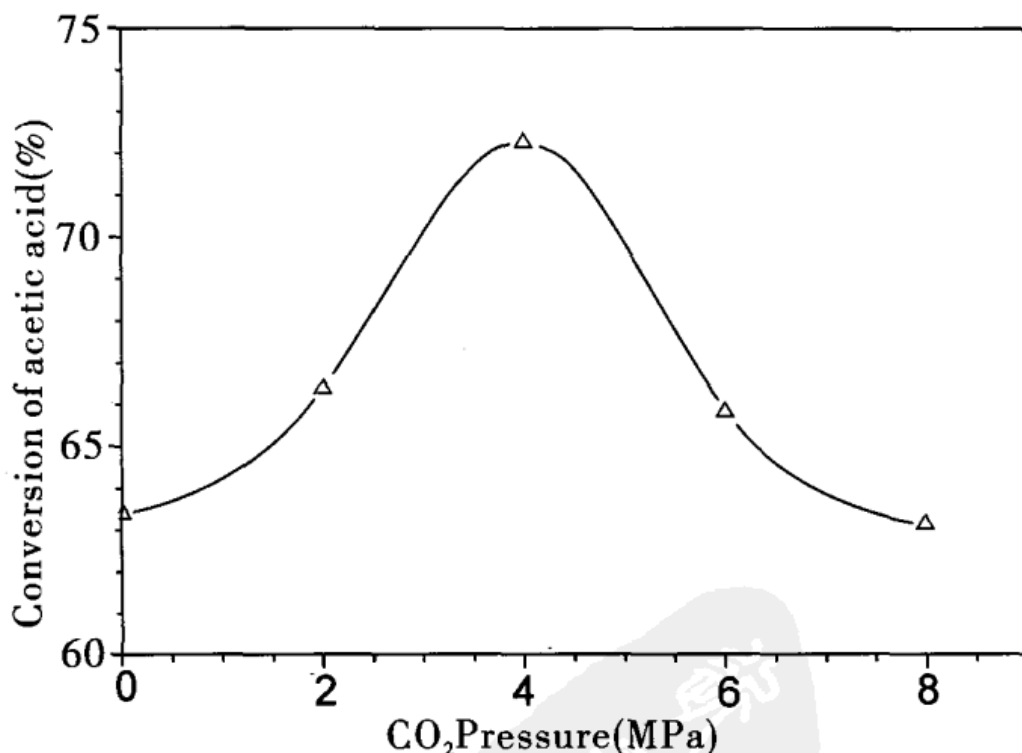


图 4-4 不同 CO_2 压力下酯化反应的平衡转化率

Fig. 4-4 Equilibrium conversion of acetic acid conversion at different CO_2 pressures. Conditions: $n(\text{HAc})/n(\text{EtOH}) = 1$, $W(\text{cat})/W(\text{HAc}) = 3\%$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 5\text{h}$



4.2 酯化反应临界参数的测定

物质的临界参数是重要的基本物性数据,也是计算其他物性和设计实验的主要依据。此外,临界参数还是化工生产中一些单元操作工艺设计的直接依据,特别是在超临界流体的应用中,临界参数更是必不可少的基础数据^[13]。

超临界流体已经广泛用于诸如食品和香料工业等工业过程^[14-18]。在过去几十年来,越来越多地把超临界流体当作反应介质。众所周知,在流体的近临界点的压力的变化会引起与密度有关性质的强烈变化,诸如溶解参数、传质、黏度和介电常数等。在超临界条件下进行化学反应有许多优点,如反应可在较温和的条件下进行,仅仅改变压力就可调整反应速率、产率和选择性。

超临界流体(诸如二氧化碳和水)可作为绿色溶剂来取代对环境不友好的溶剂,超临界二氧化碳和水用作反应介质已有大量的文献报道^[19-23]。

在超临界混合物里,溶剂、共溶剂和溶质在结构、尺寸大小和极性等方面存在较大差异,同时,与液相混合物相比这些物质更易压缩。以至于有更大的空间靠吸引力就可使分子移到更合适的位置,导致在溶质周围的超临界溶剂和共溶剂的局部密度与本体的密度不同,这常常指局部密度提高或局部成分浓缩。

超临界流体的不均一性有许多论文报道^[24,25,26],它们研究了在反应体系中局部密度或局部成分的提高是如何影响反应的热力学和动力学性质。例如, Ellington 和 Brennecke^[27,28]研究了在超临界二氧化碳、温度为 313K 和 323.2K 的条件下甲醇的酯化反应,研究表明压力从 9.75 提高到 16.65MPa 基于本体浓度的速率常数减小了 25 倍。Collins^[29]等研究了 HZSM-5 分子筛催化的甲苯的歧化反应,结果发现在近临界点对二甲苯的选择性最大,这是由



于在近临界点的局部密度不均一。

反应体系的相行为取决于反应起始组成和转化率,目前纯物质和二元混合物的临界性质报道较多,而三元和更复杂体系混合物的临界性质实验数据很少^[30,31,32,33]。本章目的是系统研究该反应体系的相行为和分子间的相互作用对反应的影响。

4.2.1 实验装置可靠性考察

为了考察所用实验装置的可靠性,首先测定了二氧化碳、乙醇和乙酸乙酯三种纯物质的临界参数,并与文献数据^[34]进行了比较,结果列于表4-1。可以看出:实验结果和文献数据吻合良好;同时也说明,在临界密度附近的一定范围内,采用此方法,可以准确地测定物质的临界温度和临界压力。

表4-1 纯物质临界性质的实验结果与文献数据比较

Table4-1 Comparison of the critical constants
of this work with those from the literature

物质名称	T_c/K		P_c/MPa		$\rho_c/g \cdot cm^{-3}$	
	实验值	文献值	实验值	文献值	实验值	文献值
二氧化碳	304.5	304.19	7.42	7.382	0.473	0.4682
乙醇	516.7	513.9	6.27	6.14	0.280	0.275
乙酸乙酯	523.8	523.2	3.90	3.83	0.308	0.308

4.2.2 二元系临界参数的测定

对于二元(乙酸+乙醇,水+乙酸乙酯和乙酸乙酯+乙醇)系,实验结果列于表4-2,相应的 $P_c(T_c)/x$ 和 P_c/T_c 相图见图4-5~图4-10。

对乙酸(1)和乙醇(2)二元混合物,由图4-5可知,临界线在两个纯物质的临界点是连续的。临界温度随乙醇的量而单调递



减,而临界压力在 $x_2 \approx 0.35$ 时达到最大值。在 $P-T$ 图上的临界点轨迹见图 4-6,按照 van Konynenburg 和 Scott 的分类它属于第 I 类型液相行为^[35]。

表 4-2 实验测得的[乙酸(1) + 乙醇(2)],[水(1) + 乙酸乙酯(2)]和[乙酸乙酯(1) + 乙醇(2)]二元系的临界性质

Table 4-2 Critical Properties of the Binary Mixtures of Acetic Acid (1) + Ethanol (2), Water(1) + Ethyl Acetate (2) and Ethyl Acetate (1) + Ethanol (2)

x_2	T_c/K	P_c/MPa	x_2	T_c/K	P_c/MPa
Acetic acid (1) + Ethanol (2)					
0 ^a	592.7	5.79	0.500	547.7	7.41
0.200	575.1	7.19	0.600	540.6	7.20
0.300	565.1	7.51	0.800	527.7	6.69
0.400	556.5	7.49	1	516.7	6.27
Water(1) + Ethyl Acetate(2)					
0 ^a	647.3	22.12	0.580	538.4	6.17
0.210	592.5	13.71	0.810	529.8	4.73
0.380	558.5	8.84	1	523.8	3.90
Ethyl Acetate (1) + Ethanol (2)					
0	523.8	3.90	0.680	515.9	5.35
0.200	521.6	4.32	0.750	515.3	5.52
0.400	519.2	4.77	0.850	515.4	5.78
0.590	516.8	5.17	1	516.7	6.27

^aThe critical properties of pure water and acetic acid are cited from the reference^[24] due to the endurance limit of the view cell.

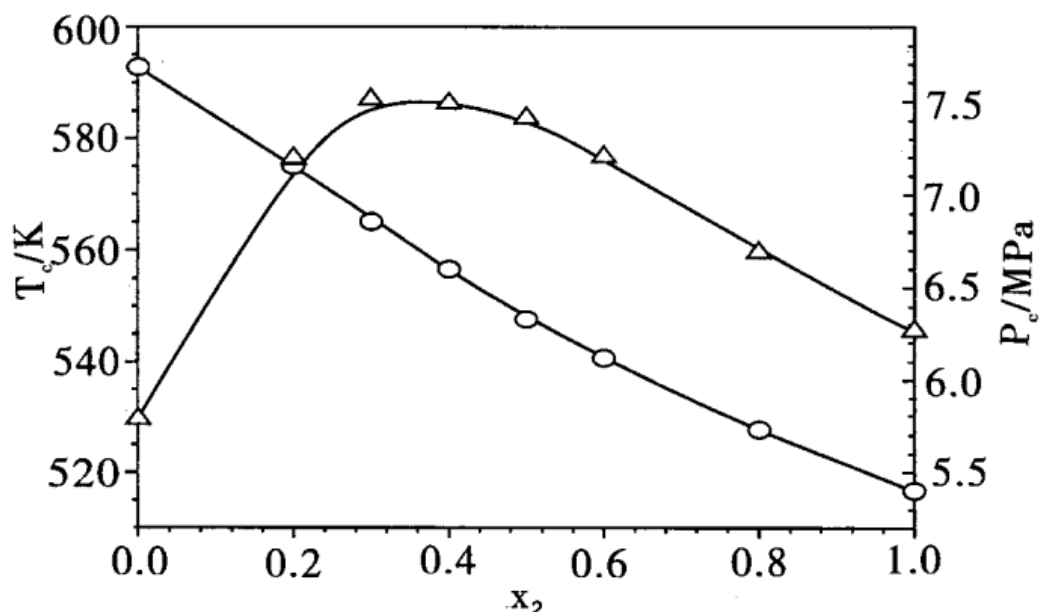


图 4-5 乙酸(1)和乙醇(2)二元系的临界性质:

○, 临界温度; △, 临界压力。

Fig. 4-5 Critical properties of the binary mixture of acetic acid(1) + ethanol (2): ○, critical temperatures; △, critical pressures.

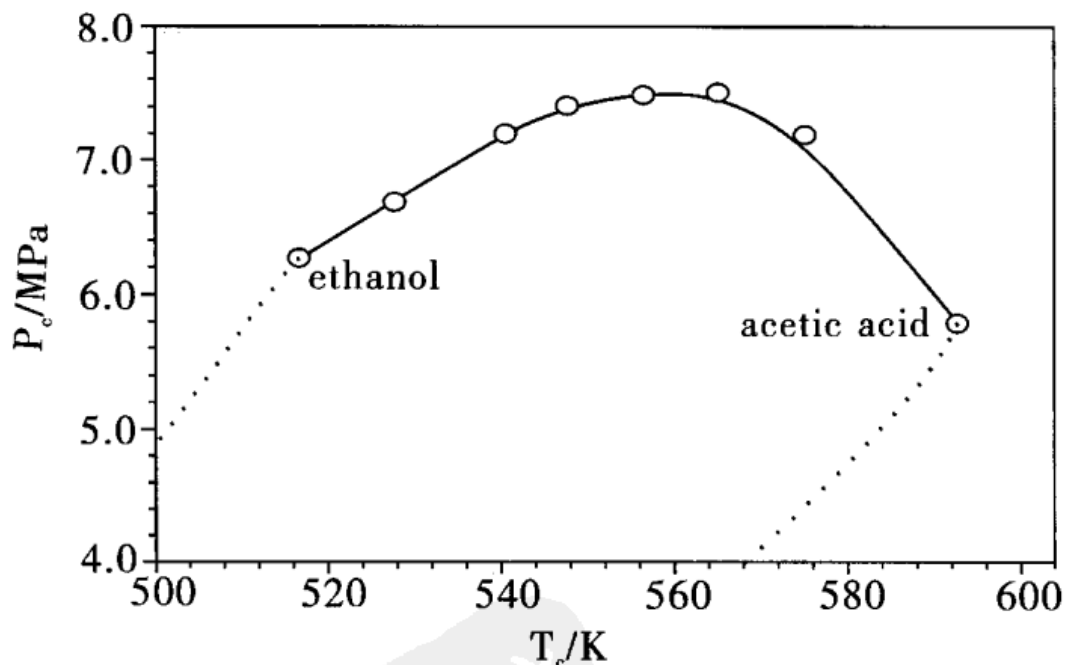


图 4-6 乙酸(1)和乙醇(2)二元系的临界 $P_c - T_c$ 相图。

○, 混合物的临界点。--- 线是低于临界温度下纯物质的蒸气压。

Fig. 4-6 Projection of the critical pressure versus the critical temperature for the binary mixture of acetic acid (1) + ethanol(2): ○, critical points in this work; dotted lines, the vapor pressure of each pure component below the critical temperature.²⁴

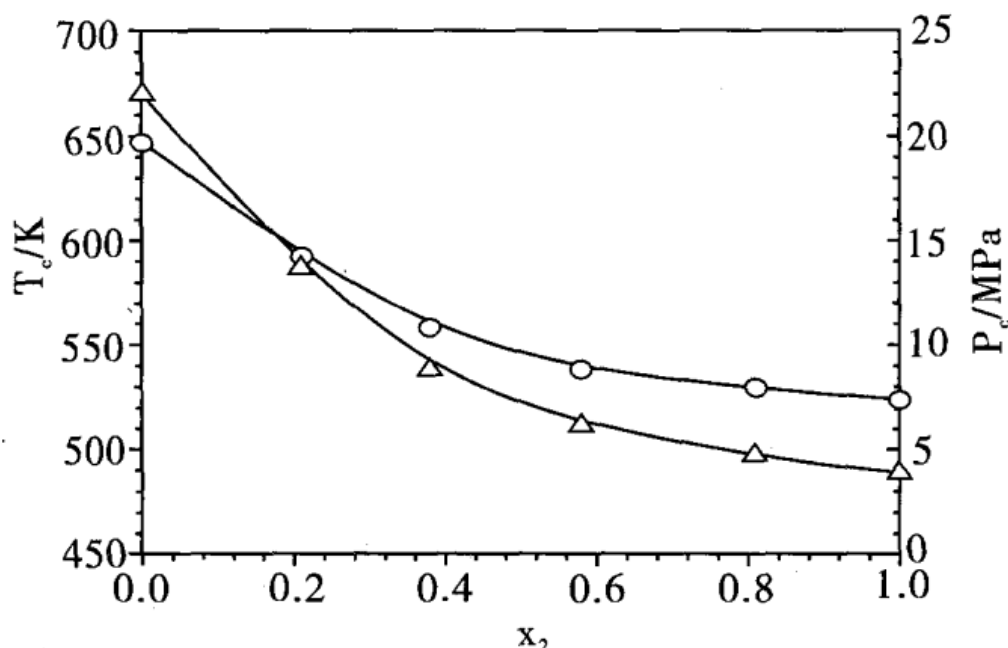


图4-7 水(1)和乙酸乙酯(2)二元系的临界性质:
○, 临界温度; △, 临界压力。

Fig. 4-7 Critical properties of the binary mixture of water(1) + ethyl acetate (2): ○, critical temperatures; △, critical pressures.

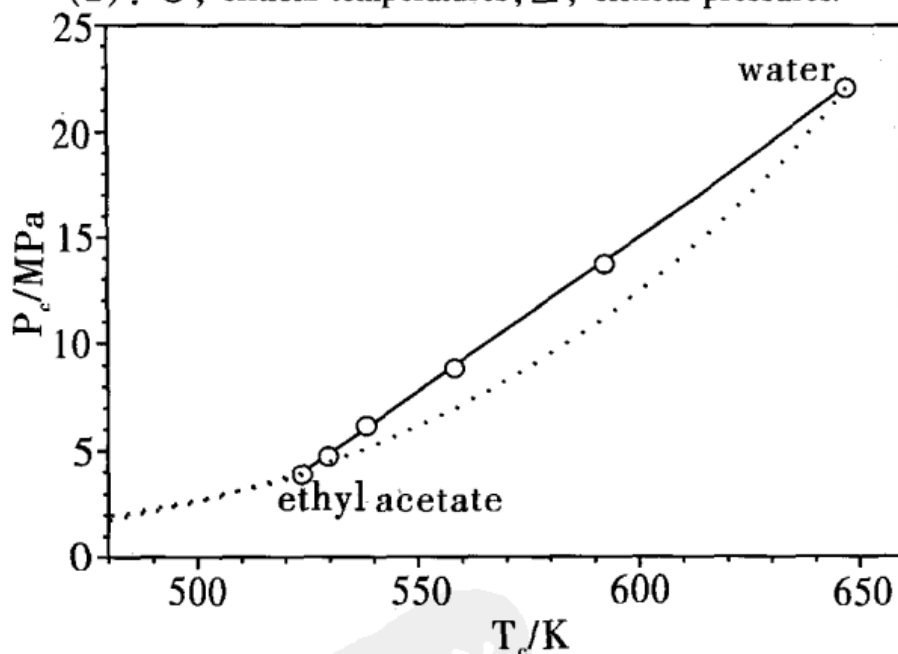


图4-8 水(1)和乙酸乙酯(2)二元系的临界 $P_c - T_c$ 相图。
○, 混合物的临界点; - - - 线是低于临界温度下纯物质的蒸气压。

Fig. 4-8 Projection of the critical pressure versus the critical temperature for the binary mixture of water (1) + ethyl acetate (2): ○, critical points in this work; dotted lines, the vapor pressure of each pure component below the critical temperature.²⁴



对水(1)和乙酸乙酯(2)二元混合物,由图4-7可知,临界线在两个纯物质的临界点是连续的。临界温度和临界压力均随乙酸乙酯的量单调递减。在 $P-T$ 图上的临界点轨迹见图4-8,可以看出在两个纯物质的临界点轨迹近乎是一直线。

对乙酸乙酯(1)和乙醇(2)二元混合物,由图4-9可知,临界线在两个纯物质的临界点是连续的。临界压力随乙醇的摩尔分数单调递增,而临界温度在 $x_2 \approx 0.75$ 时达到最小值。在 $P-T$ 图上的临界点轨迹见图4-10,按照 van Konynenburg 和 Scott 的分类它属于第I类型液相行为。

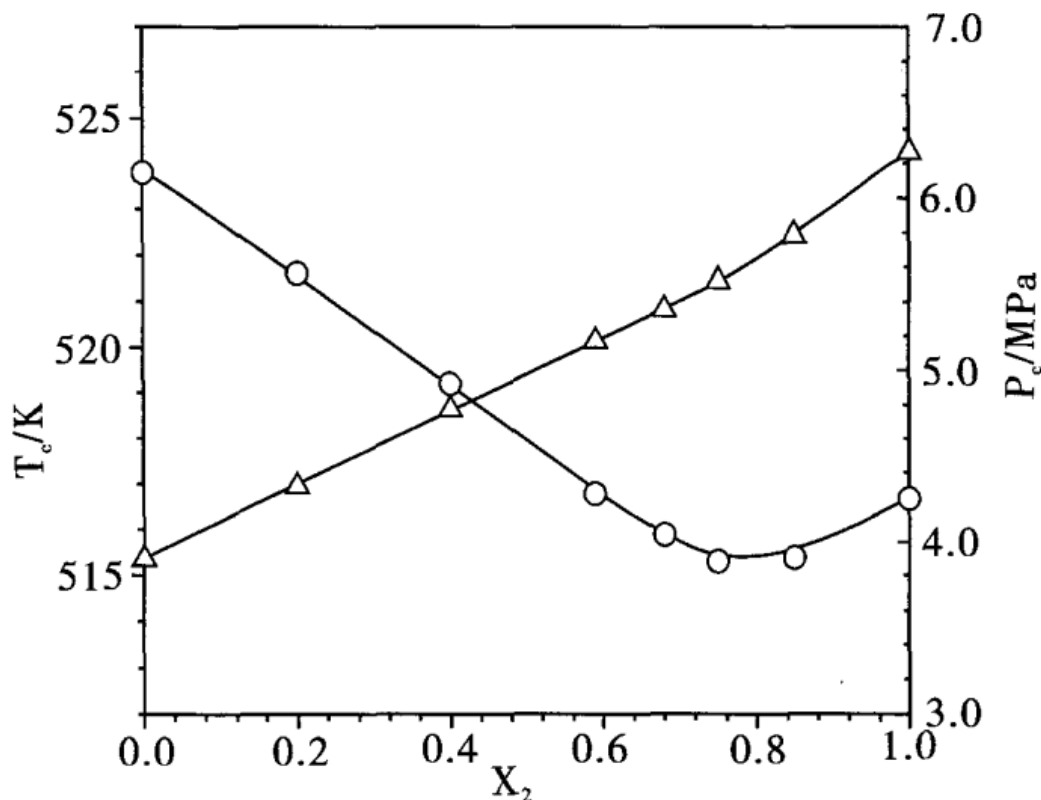


图4-9 乙酸乙酯(1)和乙醇(2)二元系的临界性质:

○, 临界温度; △, 临界压力。

Fig. 4-9 Critical properties of the binary mixture of ethyl acetate (1) + ethanol (2): ○, critical temperatures; △, critical pressures.

对乙酸和乙醇的酯化反应来说,乙酸和乙醇的二元混合物代表起始的反应混合物,如果乙酸和乙醇完全转化且没有副反应发



生,最后的混合物是水和乙酸乙酯的混合物。起始和最后反应混合物的临界性质主要依靠乙酸和乙醇的摩尔比。

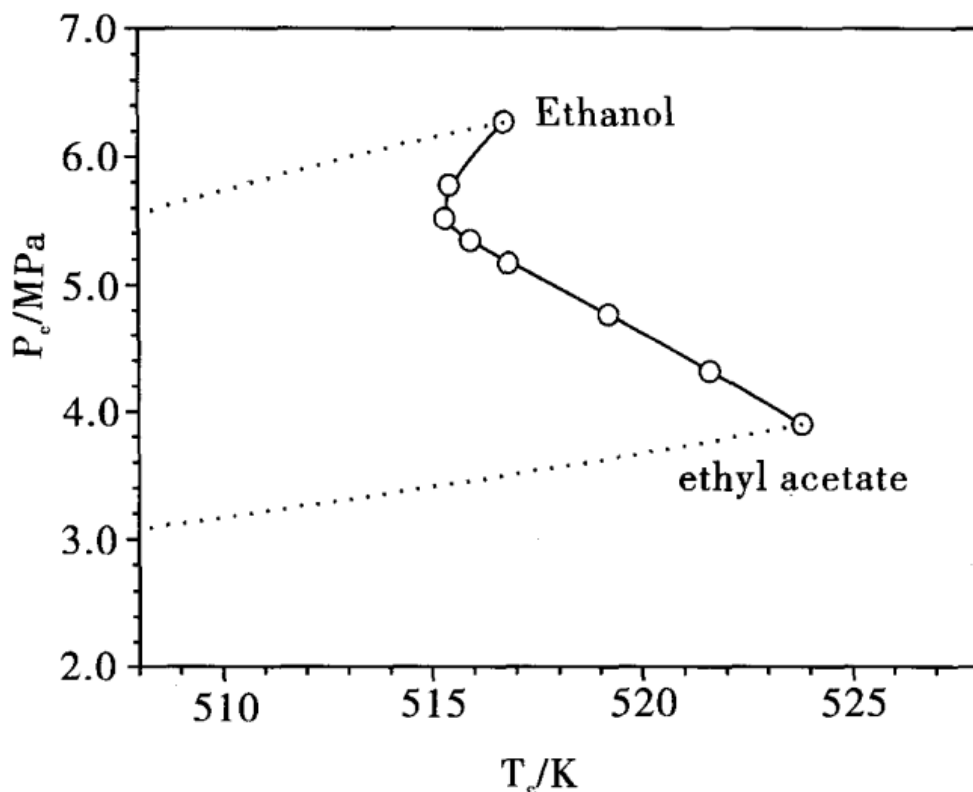


图4-10 乙酸乙酯(1)和乙醇(2)二元系的临界 P_c - T_c 相图。

○,本工作的临界点; - - - 线是低于临界温度下每个纯物质的蒸气压。

Fig. 4-10 Projection of the critical pressure versus the critical temperature for the binary mixture of ethyl acetate (1) + ethanol (2); ○, critical points in this work; dotted lines, the vapor pressure of each pure component below the critical temperature.¹⁷

4.2.3 三元系临界参数的测定

考察了二氧化碳的摩尔分数在0到1的范围内,乙酸/乙醇和水/乙酸乙酯的摩尔比均为1的情况下,乙酸(1) + 乙醇(2) + 二氧化碳(3)和水(1) + 乙酸乙酯(2) + 二氧化碳(3)三元系的临界性质。临界性质见表4-3、图4-11和图4-12。

三元混合物的临界温度随二氧化碳量的增加而减小,这表明二氧化碳的加入是一种可以减小反应混合物临界温度的有效方

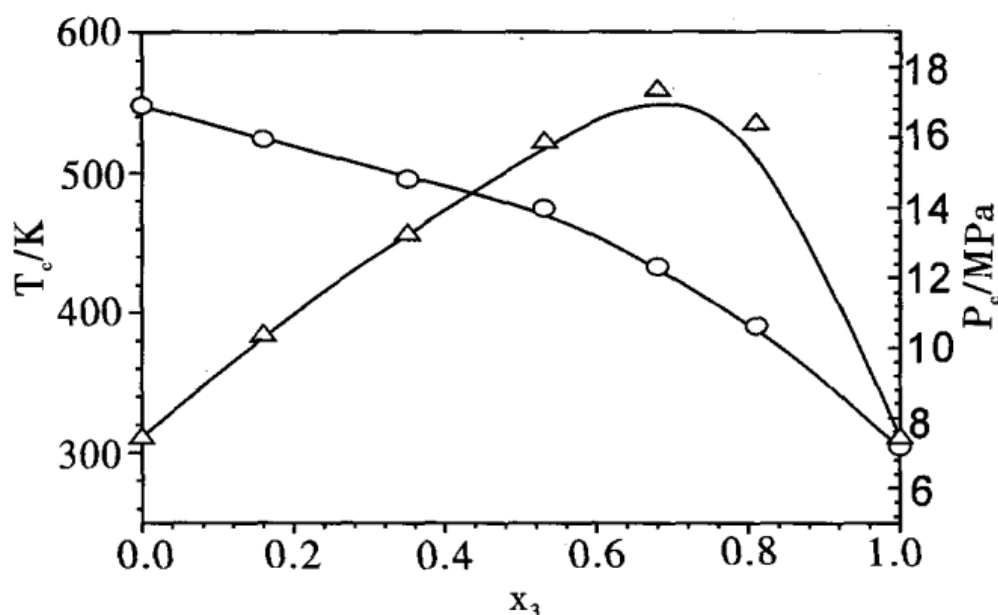


法。然而,对反应混合物的临界压力来说,乙酸(1) + 乙醇(2) + 二氧化碳(3) ($x_1/x_2 = 1$) 在 $x_3 \approx 0.70$ 达到最大值,然后随二氧化碳的进一步加入而减小;水(1) + 乙酸乙酯(2) + 二氧化碳(3) ($x_1/x_2 = 1$) 在 $x_3 \approx 0.60$ 达到最大值,然后随二氧化碳的进一步加入而减小。

表 4-3 三元混合物的临界性质:乙酸(1) + 乙醇(2) + 二氧化碳(3) 和水(1) + 乙酸乙酯(2) + 二氧化碳(3)

Table 4-3 Critical Properties of the Ternary Mixtures of Acetic Acid(1) + Ethanol(2) + Carbon Dioxide(3), and Water(1) + Ethyl acetate(2) + Carbon dioxide(3)

x_3	x_1	x_2	T_c/K	P_c/MPa
Acetic Acid(1) + Ethanol(2) + Carbon Dioxide(3) ($x_1/x_2 = 1$)				
0	0.500	0.500	547.7	7.43
0.160	0.420	0.420	524.0	10.34
0.350	0.325	0.325	495.8	13.26
0.530	0.235	0.235	474.8	15.86
0.680	0.160	0.160	433.2	17.36
0.81	0.095	0.095	390.8	16.38
1	0	0	304.5	7.42
Water(1) + Ethyl Acetate (2) + Carbon Dioxide (3) ($x_1/x_2 = 1$)				
0	0.500	0.500	546.2	7.10
0.220	0.390	0.390	521.5	10.90
0.400	0.300	0.300	495.2	13.20
0.600	0.200	0.200	453.2	14.90
0.680	0.160	0.160	431.6	14.60
0.810	0.095	0.095	378.5	12.50
1	0	0	304.5	7.42

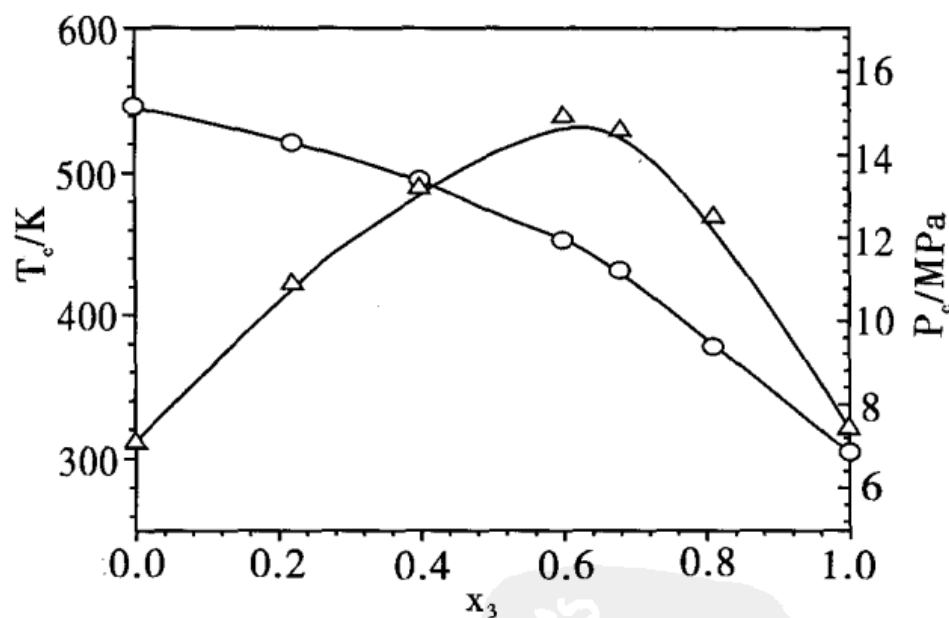

 图 4-11 乙酸(1) + 乙醇(2) + 二氧化碳(3) ($x_1/x_2 = 1$)

三元混合物的临界性质。○, 临界温度; △, 临界压力。

Fig. 4-11 Critical properties of the ternary mixture of acetic acid

 (1) + ethanol (2) + carbon dioxide (3) ($x_1/x_2 = 1$):

○, critical temperatures; △, critical pressures.


 图 4-12 水(1) + 乙酸乙酯(2) + 二氧化碳(3) ($x_1/x_2 = 1$):

○, 临界温度; △, 临界压力。

Fig. 4-12 Critical properties of the ternary mixture of water

 (1) + ethyl acetate (2) + carbon dioxide (3) ($x_1/x_2 = 1$):

○, critical temperatures; △, critical pressures.



4.2.4 反应混合物的临界性质随反应进程的变化

对酯化反应来说,如果没有副反应发生,那么随着乙酸和乙醇的消耗,产生等摩尔的乙酸乙酯和水。反应混合物的成分取决于反应进行的程度和起始的乙酸和乙醇的摩尔比。因此,我们测定了乙酸(1) + 乙醇(2) + 水(3) + 乙酸乙酯(4)四元混合物的临界性质,乙酸与乙醇的起始摩尔比为1,混合物组分的浓度由反应程度(乙醇/乙酸的转化率)来确定,结果见表4-4。

表4-4 乙酸/乙醇的起始摩尔比为1时,不同反应进程反应混合物乙酸(1) + 乙醇(2) + 水(3) + 乙酸乙酯(4)的临界性质

Table 4-4 Critical Properties of the Reacting Mixture (Acetic Acid (1) + Ethanol (2) + Water (3) + Ethyl Acetate (4) along the Reaction Course of Esterification with the Initial Mole Ratio of Acetic Acid to Ethanol Being 1

Reaction Extent	$x_1 (= x_2)$	$x_3 (= x_4)$	$T_c/^\circ\text{C}$	P_c/MPa
0	0.500	0	547.7	7.43
0.100	0.450	0.050	549.1	7.44
0.200	0.400	0.100	550.0	7.42
0.400	0.300	0.200	551.5	7.37
0.600	0.200	0.300	552.5	7.30
0.800	0.100	0.400	552.3	7.23
1	0	0.500	546.2	7.10

在不同反应进程时,反应混合物的临界温度和临界压力见图4-13。从图4-13可以看出,随着反应的进行(乙酸或乙醇的转化),反应混合物的临界性质也在变化。当转化达到较高时,临界压力慢慢地减小,而临界温度在转化率约为0.7时达到最大值。

已有大量文献报道^[36-44],在近临界点的超临界条件下进行的反应常常对产量、选择性和催化剂的稳定性有独特的作用。本工作表明临界性质是随着反应进程的变化而变化。因此,为了确保



反应在近临界点的超临界条件下进行,反应条件应依据不同反应进程的反应混合物的临界性质来确定。

应该指出的是,在酸性环境下进行酯化反应的同时,一些副反应不可避免要发生,如醚化和脱水反应,这样生成物中除了乙酸乙酯和水外还有少量的副产物。这种情况在实际应用中应给予考虑。

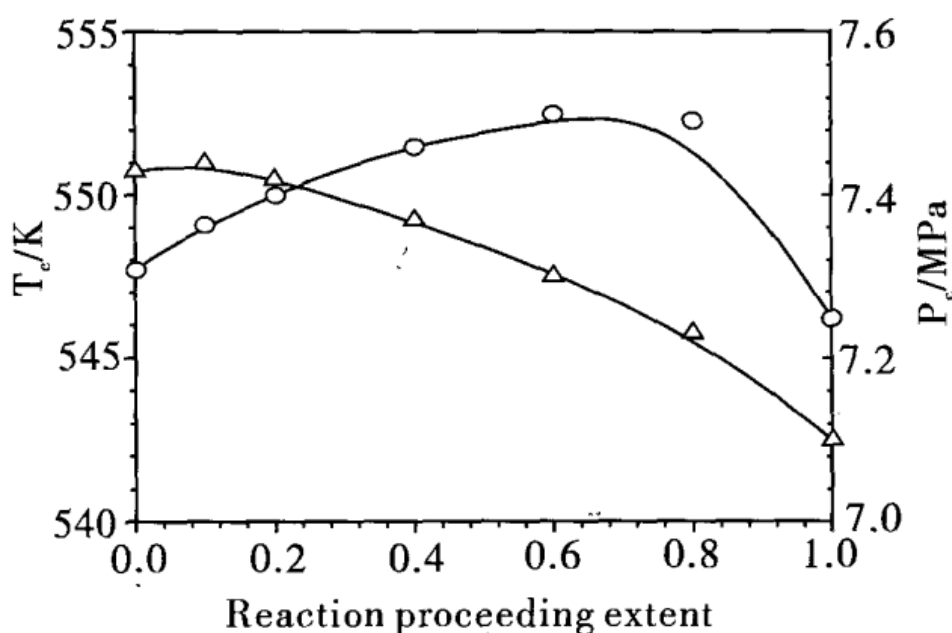


图4-13 乙酸/乙醇的起始摩尔比为1时,不同反应进程反应混合物的临界性质:○,临界温度;△,临界压力。

Fig. 4-13 Critical properties of the reacting mixture along the reaction course of esterification with the initial mole ratio of acetic acid to ethanol being 1: ○, critical temperatures; △, critical pressures.

近年来,有许多文献报道^[43,44,45],在一定的温度和压力下乙酸和乙醇的酯化反应中适量二氧化碳的加入可以提高平衡转化率。为了澄清在不同反应进程和不同二氧化碳量的反应混合物的临界性质的变化,测定了乙酸(1) + 乙醇(2) + 水(3) + 乙酸乙酯(4) + 二氧化碳(5)五元混合物的临界性质,二氧化碳的摩尔分数在0.2~0.8之间变动,在不同反应进程的反应混合物的临界性质分别见表4-5、图4-14和图4-15。



从表 4-5、图 4-14 和图 4-15 可以看出,在二氧化碳存在的条件下,反应混合物的临界性质主要取决于二氧化碳的量。临界温度随二氧化碳量的增加而减小,而临界压力先随二氧化碳量的增加在 $x_5 \approx 0.70$ 时达到最大值,然后随二氧化碳的进一步加入而减小。相比较,反应进行的程度对反应混合物的临界性质影响不大,因而进一步证明适当溶剂的加入是一种调变反应混合物临界性质的有效方法。

表 4-5 在 CO_2 存在和乙酸/乙醇的起始摩尔比为 1 时,
不同反应进程的反应混合物乙酸(1) + 乙醇(2) + 水(3) +
乙酸乙酯(4) + 二氧化碳(5)的临界性质

Table 4-5 Critical properties of the reacting mixture (acetic acid
(1) + ethanol(2) + water(3) + ethylacetate(4) + CO_2 (5) along
the reaction course of esterification in the presence of carbon
dioxide with the initial mole ratio of acetic acid to ethanol being 1

Reaction Extent	x_5	$x_1 (= x_2)$	$x_3 (= x_4)$	$T_c / ^\circ\text{C}$	P_c / MPa
0	0.200	0.400	0	524.0	10.34
0.200	0.200	0.320	0.080	516.5	11.05
0.400	0.200	0.240	0.160	517.4	10.77
0.600	0.200	0.160	0.240	516.0	11.31
0.800	0.200	0.080	0.320	520.3	11.01
1	0.200	0	0.400	521.5	10.85
0	0.400	0.300	0	493.8	13.26
0.200	0.400	0.240	0.060	488.1	13.73
0.400	0.400	0.180	0.120	492.7	12.41
0.600	0.400	0.120	0.180	481.9	14.41



续 表

Reaction Extent	x_5	$x_1 (= x_2)$	$x_3 (= x_4)$	$T_c/^\circ\text{C}$	P_c/MPa
0.800	0.400	0.060	0.240	485.1	13.84
1	0.400	0	0.300	495.2	13.21
0	0.600	0.200	0	476.3	14.83
0.200	0.600	0.160	0.040	462.9	15.83
0.400	0.600	0.120	0.080	461.5	15.56
0.600	0.600	0.080	0.120	445.8	16.56
0.800	0.600	0.040	0.160	469.3	14.74
1	0.600	0	0.200	453.2	14.88
0	0.700	0.150	0	433.2	17.36
0.200	0.700	0.120	0.030	440.2	17.26
0.400	0.700	0.090	0.060	433.1	16.78
0.600	0.700	0.060	0.090	431.6	17.36
0.800	0.700	0.030	0.120	437.1	16.48
1	0.700	0	0.150	431.6	14.61
0	0.800	0.100	0	390.8	16.38
0.200	0.800	0.080	0.020	412.6	16.79
0.400	0.800	0.060	0.040	406.8	16.42
0.600	0.800	0.040	0.060	400.9	16.44
0.800	0.800	0.020	0.080	394.0	15.89
1	0.800	0	0.100	378.5	12.49

Hou 等^[45]研究了在 333.2K 和不同的压力下,二氧化碳、乙酸和乙醇的摩尔比分别为 0.90、0.05 和 0.05 时乙酸与乙醇酯化反



应,发现在温度 333.2K 和压力 10.33MPa 时,乙醇的转化率达到最大约 70%,这时的温度和压力是反应混合物的近临界点,它也反应在本工作中的图 4-14 和图 4-15。转化率提高归因于密度的不均一,经常指局部密度的增加和聚合,同时二氧化碳可能与反应物或产物聚合,也可能是某一反应物或产物的局部浓度高于本体的浓度。在近临界点的超临界条件下聚合的程度往往是高的,当密度比临界密度高出很多时,聚合随压力的进一步增加而减小。

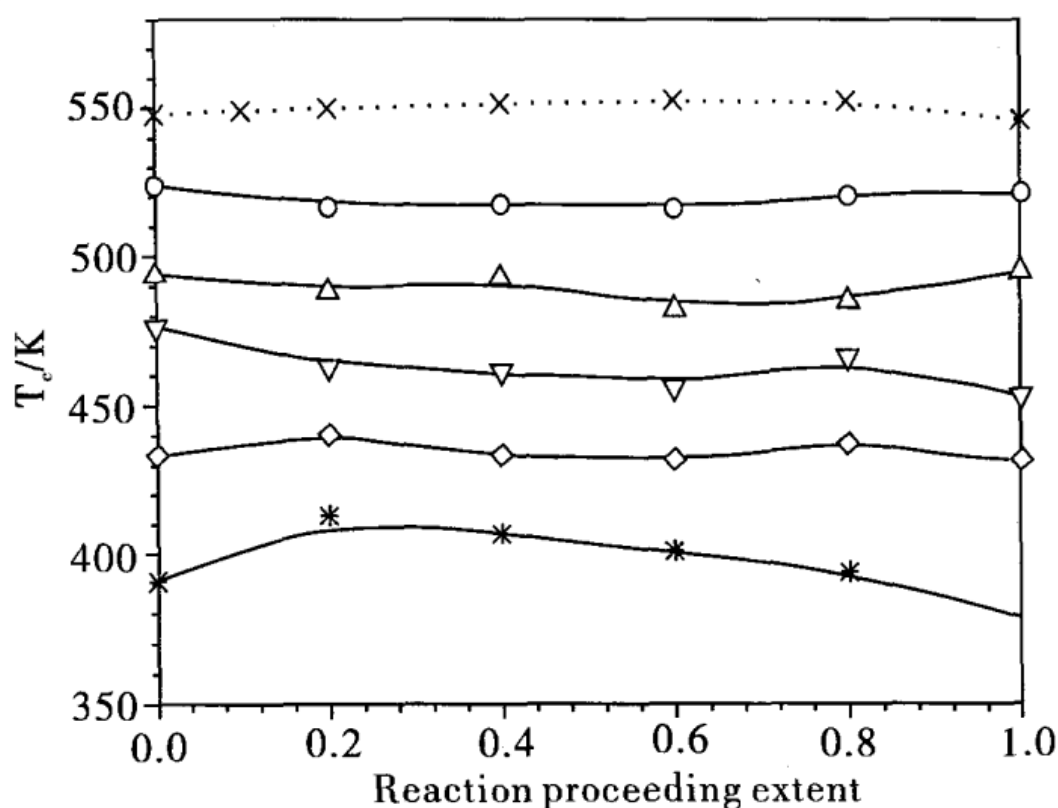


图 4-14 在二氧化碳存在和乙酸/乙醇的起始摩尔比为 1 且二氧化碳的摩尔分数为 x , 0; O , 0.2; Δ , 0.4; ∇ , 0.6; $\diamond$, 0.7; $*$, 0.8 时不同反应进程的反应混合物的临界温度

Fig. 4-14 Critical temperature of the reacting mixture along the reaction course of the esterification in the presence of CO_2 with the initial mole ratio of acetic acid to ethanol being 1 and the mole fraction of CO_2 being: x , 0; O , 0.2; Δ , 0.4; ∇ , 0.6; $\diamond$, 0.7; $*$, 0.8.

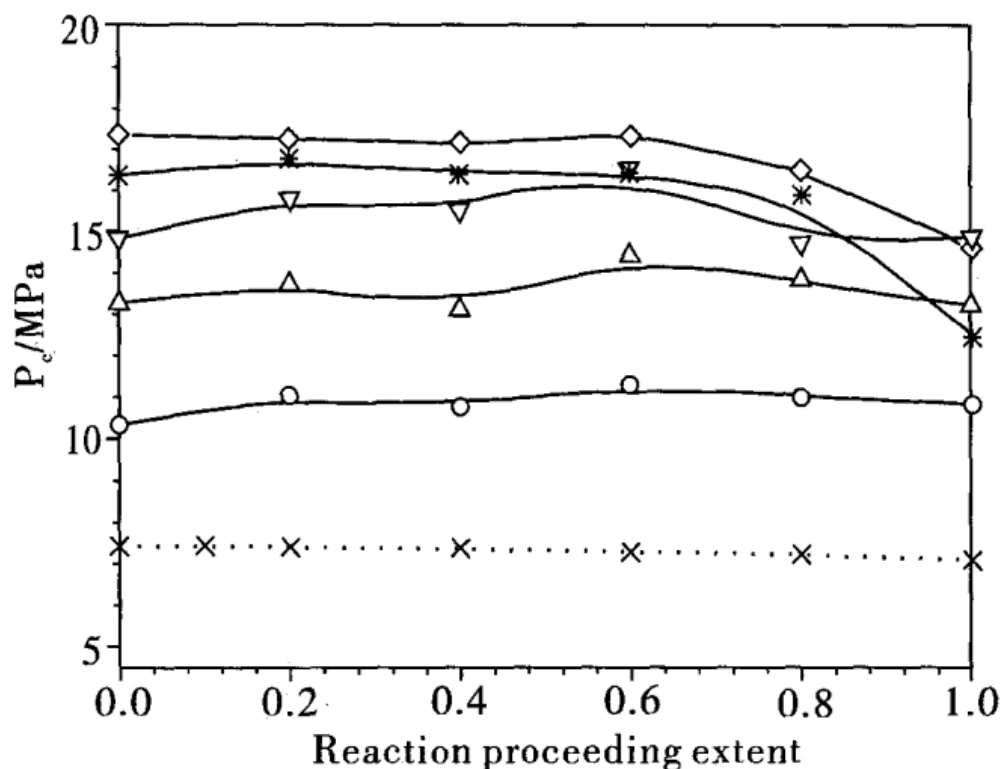


图4-15 在二氧化碳存在和乙酸/乙醇的起始摩尔比为1且二氧化碳的摩尔分数为 $\times$, 0; $\circ$, 0.2; Δ , 0.4; ∇ , 0.6; $\diamond$, 0.7; $*$, 0.8时不同反应进程的反应混合物的临界压力

Fig. 4-15 Critical pressure of the reacting mixture along the reaction course of the esterification in the presence of CO_2 with the initial mole ratio of acetic acid to ethanol being 1 and the mole fraction of CO_2 being: $\times$, 0; $\circ$, 0.2; Δ , 0.4; ∇ , 0.6; $\diamond$, 0.7; $*$, 0.8.

4.3 本章小结

(1) 以 HY 沸石为催化剂, 在 60°C 、乙酸/乙醇摩尔比为 1、 CO_2 分压为 4.0MPa 的条件下, 乙酸/乙醇酯化反应的平衡转化率可由无 CO_2 时的 63.0% 提高到 72.5%。

(2) 分析反应混合物气相和液相的组成, 认为 CO_2 推动酯化反应平衡移动的原因在于: 反应主要在液相中进行, 而反应物和产物在 CO_2 中的溶解度不同, 与其他物质相比, 部分乙酸乙酯富集



到以 CO_2 为主的气相; CO_2 的存在改变了反应体系中各反应物和产物的逸度系数,提高了反应的平衡转化率。

(3)测定了乙酸和乙醇酯化反应中所涉及的二元(乙酸与乙醇,水与乙酸乙酯和乙酸乙酯与乙醇)和三元(乙酸 + 乙醇 + 二氧化碳,水 + 乙酸乙酯 + 二氧化碳)混合物的临界性质。

(4)测定了在乙酸/乙醇的起始摩尔比为 1,不同反应进程的反应混合物的临界性质。为在超临界或使用二氧化碳作为溶剂进行酯化反应选择合适的反应条件提供依据。

(5)反应混合物的临界性质随着反应进程(乙酸或乙醇的转化)的变化而变化。当二氧化碳存在的条件下进行酯化反应时,反应混合物的临界性质很大程度上取决于二氧化碳的摩尔分数。

(6)在一定的温度和压力下,适量二氧化碳的加入可提高酯化反应的平衡转化率,这可能通过两个方面的作用得到,一方面,通过使用大量的二氧化碳在近临界点的超临界条件下实现;另一方面,通过使用二氧化碳使得产品之一乙酸乙酯富集在富含二氧化碳的气相中而实现。

参考文献

1. Giménez, J., Costa, J., and Cervera, S. Vapor - Phase Esterification of Acetic Acid With Ethanol Catalyzed By A Macroporous Sulfonated Styrene - divinylbenzene (20%) Resin, *Ind Eng. Chem Res*, 1987, 26: 198 ~ 202.
2. Zhang, H. - B., Zhang, B. - Z., and Li, H. - X. Esterification of Carboxylic Acids in The Presence of HZSM - 5 Zeolites, *J Nat Gas Chem*, 1992, 1: 49 ~ 56.
3. Corma, A., Garcia, H., Iborra, S., and Primo, J. Modified Faujasite Zeolites as Catalysts in Organic Reactions: Es-



- terification of Carboxylic Acids in The Presence of HY Zeolites, *J Catal*, 1989, 120: 78 ~ 87.
4. Santacesaria, E. , Gelosa, D. , Danise, P. , and Carra, S. Vapor - Phase Esterification Catalyzed By Decationized Y Zeolites, *J Catal*, 1983, 80: 427 ~ 436.
 5. Chu, W. , Yang, X. , Ye, X. , and Wu, Y. Vapor Phase Esterification Catalyzed By Immobilized Dodecatungstosilicic Acid (SiW_{12}) on Activated Carbon, *Appl Catal A*, 1996, 145: 125 ~ 140.
 6. Lowenheim, F. A. , and Moran, M. K. Industrial Chemicals: Esterification of Acetic Acid with Ethanol in Carbon Dioxide. New York: Wiley - Interscience, 1975. 397 ~ 400.
 7. Stateva R P, W. A. Wakeham. Phase Equilibrium Calculations for Chemically Reaction Systems, *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 5474 ~ 5482.
 8. Lynnette A. Blanchard and Joan F. Brennecke. Esterification of Acetic Acid with Ethanol in Carbon Dioxide, *Green Chemistry*, 2001, 3: 17 ~ 19.
 9. Hou Zhenshan, Han Buxing, Zhang Xiaogang, et al. Pressure Tuning of Reaction Equilibrium of Esterification of Acetic Acid with Ethanol in Compressed CO_2 . *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4510 ~ 4513.
 10. Kajimoto O. Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions. *Chem Rev*, 1999, 99: 355 ~ 358.
 11. 胡拖平, 秦张峰, 王建国. 高压 CO_2 存在下的乙醇/乙酸酯化反应. 石油化工, 2004, 33(4): 335 ~ 337.
 12. Ellington J B, Brennecke J F. Pressure Effect on the Esteri-



- fication of Phthalic Anhydride in Supercritical CO_2 : *J Chem Soc Chem Commun*, 1993:1094 ~ 1095.
13. 魏伟, 孙予罕, 钟炳. 超临界流体技术的应用基础研究. 燃料化学学报, 1999, 27: 41 ~ 52.
 14. McHugh, M. A.; Ktiskonis, V. J. Supercritical Fluid Extraction, 2nd ed.; Butterworth - Heinemann: Boston, 1994.
 15. Brennecke, J. F. *Chem. Ind.* 1996, 831 ~ 836.
 16. Eckert, C. A.; Knutson, B. L.; Debenedetti, P. G. *Nature* 1996, 383:313 ~ 315.
 17. Subramaniam, B.; Rajewski, R. A.; Snavely, W. K. *J. Pharm. Sci.* 1997, 86:885 ~ 890.
 18. Pekert, H.; Srinivasan, M. P.; Smith, J. M.; McCoy, B. J. *AIChE J.* 1992, 38:761 ~ 764.
 19. Savage, P. E.; Gopalan, S.; Mizan, T. I.; Martino, C. J.; Brock, E. C. *AIChE J.* 1995, 41:1723 ~ 1725.
 20. Ikariya, T. Principles and Developments of Supercritical Fluids Reactions; CMC: Tokyo, 1998.
 21. Darr, J. A.; Poliakoff, M. New Directions in Inorganic and Metal - organic coordination chemistry in supercritical fluids, *Chem. Rev*, 1999, 99(2):495 ~ 542.
 22. Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; et al., Polymerizations in supercritical carbon dioxide, *Chem. Rev*, 1999, 99(2):543 ~ 564.
 23. Savage, P. E. Organic chemical reactions in supercritical water, *Chem. Rev*, 1999, 99(2):603 ~ 622.
 24. Kajimoto, O. Solvation in supercritical fluids: Its effects on energy transfer and chemical reactions, *Chem. Rev*, 1999, 99(2):355 ~ 390.



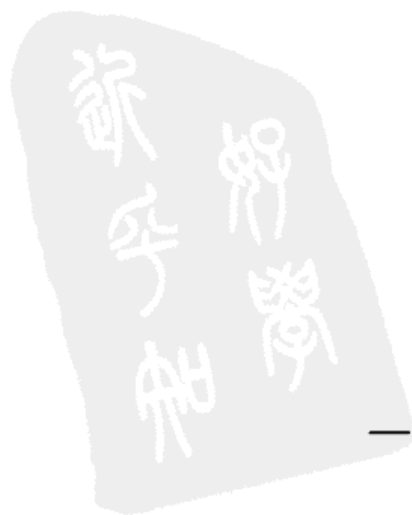
25. Tucker, S. C. Solvent Density Inhomogeneities in supercritical fluids, *Chem. Rev.* 1999, 99(2):391 ~ 418.
26. Maddox, M. M. ; Goodyear, G. ; Tucker, S. C. Origins of Atom - centered Local Density Enhancements in compressible supercritical fluids, *J Phys Chem B* 2000, 104 (26) : 6248 ~ 6257.
27. Ellington, J. B. ; Park, K. M. ; Brennecke, J. F. Effect of Local composition Enhancements on the Esterification of phthalic anhydride with methanol in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res*, 1994, 33(4) :965 ~ 974.
28. Ellington, J. B. ; Brennecke, J. F. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* 1993, 1094 ~ 1095.
29. Collins, N. A; Debenedetti, P. G. ; Sundaresan, S. *AIChE J.* 1998, 34:1211 ~ 1213.
30. Kordikowski, A. ; Schneider, G. M. Fluid phase equilibrium of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with low - volatility organic substances up to 100 MPa and 393K, *Fluid Phase Equilib*, 1993, 90(1) :149 ~ 162.
31. Gauter, K. ; Peters, C. J. Experimental results on the fluid multiphase behavior of various ternary systems of near - critical carbon dioxide, certain 1 - alkanols and o - nitrophenol, *Fluid Phase Equilib*, 1998, 150:501 ~ 514.
32. Kordikowski, A. ; Robertson, D. G. ; Poliakoff, M. Acoustic Determination of the Critical Surfaces in the Ternary systems $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{F}_2 + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ and $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHCH}_2$ and in Their Binary Subsystems, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(30) :5853 ~ 5862.
33. Lemert, R. M. ; Johnston, K. P. Solid - liquid - gas



- equilibra in multicomponent supercritical fluid systems, *Fluid Phase Equilib*, 1989, 45(2 ~ 3):265 ~ 286.
34. Reid R. C. ; Prausnitz J. M. ; Poling B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed. ; McGraw - Hill: New York, 1987.
 35. Van Konynenburg, P. H. ; Scott, R. L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 1980, 298: 495 ~ 497.
 36. Savage, P. E. ; Gopalan, S. ; Mizan, T. I. ; Martino, C. J. ; Brock, E. E. Reaction at supercritical conditions: Applications and Fundamentals, *AIChE J.* 1995, 41:1723 ~ 1778.
 37. Baiker, A. Supercritical fluids in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 1999, 99(2):453 ~ 474.
 38. Subramaniam, B. ; McHugh, M. A. Reactions in supercritical fluids - A Review, *Ind. Eng. Chem. Proces. Des. Dev.*, 1986, 25:1 ~ 12.
 39. Meng, X. ; Qin, Z. ; Zhang, Y. ; Dong, M. ; Wang, J. Alkylation of benzene with propene over HBeta zeolites under supercritical conditions, *Catal. Lett*, 2002, 83: 265 ~ 269.
 40. Liu, J. ; Qin, Z. ; Wang, J. Methanol Synthesis under Supercritical Conditions: Calculations of Equilibrium Conversions by Using the Soave - Redlich - Kwong Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40:3801 ~ 3805.
 41. Jiang, T. ; Niu, Y. ; Zhong, B. Synthesis of higher alcohols from syngas over Zn - Cr - K catalyst in supercritical fluids, *Fuel Processing Technology* 2001, 73:175 ~ 183.
 42. Qin, Z. ; Liu, J. ; Wang, J. Solvent effects on higher alco-



- hols synthesis under supercritical conditions: a thermodynamic consideration, *Fuel Processing Technology*, 2004, 85:1175 ~ 1192.
43. Hu, T. ; Qin, Z. ; Wang J. Esterification of acetic acid with ethanol over HY zeolite in the presence of carbon dioxide under high pressure, *Petrochemical Technology (in Chinese)* 2004, 33:335 ~ 337.
44. Tuoping Hu, Zhangfeng Qin, Guofu Wang, Xianglin Hou and Jianguo Wang. Critical properties of the Reacting Mixture in the Esterification of Acetic and with Ethand, *J. chen. Eng. Data* 2004, 49(6), 1809 ~ 1814.
45. Blanchard, L. A. ; Brennecke, J. F. Esterification of acetic acid with ethanol in carbon dioxide, *Green Chemistry* 2001, 3:17 ~ 19.





第 5 章 分子筛催化的甲苯与 乙酸酐酰化反应

芳酮是一种重要的有机合成中间体^[1],广泛用于合成药品、染料、农药和杀虫剂等。目前芳酮的生产绝大多数采用 Friedel - Crafts 酰化法,由于传统工艺使用的是 Lewis 酸(AlCl_3 和 FeCl_3) 催化剂,存在许多缺点:1) 自身有腐蚀性,操作处理有危险性;2) 在酰基化反应中,由于它与产物直接形成等摩尔量的络合物,故用量很大;3) 遇水分解,是高放热反应,反应产物复杂,释放大量的氯化氢气体,造成有机污染,这种富含铝的酸性溶液在工业上是难以处理的。

随着人们环保意识和对经济效益的要求的提高,迫切需要用一种能耗低,对环境污染小的生产工艺来取代传统工艺。国内外许多研究者在这方面做了大量的工作,并取得了一定的进展。针对 Friedel - Crafts 酰基化反应,对黏土、杂多酸、硫化的氧化锆和各种分子筛的催化性能进行了广泛的研究^[2,3,4],其中有关分子筛如 ZSM - 5、MOR、H β 、HY 等研究得较多。

Friedel - Crafts 酰基化反应是一种亲电取代反应,芳环上电子越富集越有利于反应的发生,即芳环上带有给电子基团时酰化反应才容易进行,反之,酰化反应不容易甚至完全不能进行。另外,由于产物和反应物在催化剂活性位上的竞争吸附和结焦,催化剂寿命短仍是一个有待解决的问题^[5]。

在无溶剂或绿色溶剂存在的条件下发生的 Friedel - Crafts 反应(酰基化和烷基化)备受人们的关注,因为它减少了许多后处理的操作。例如,在超临界二氧化碳介质中,以分子筛作为催化剂萘的异丙基化反应,可抑制催化剂的失活,延长催化剂的寿命^[6]。



Vieville 等^[7]研究了在超临界二氧化碳条件下硫酸酸化的树脂催化的油酸与甲醇的酯化反应,结果表明在超临界二氧化碳和正己烷条件下,反应速率对反应条件非常敏感,而且反应速率在超临界二氧化碳条件下更快一些。在前期的工作中^[8],我们研究了在二氧化碳条件下的乙酸与乙醇的酯化反应,与无二氧化碳条件下的酯化相比,反应速率要快,同时平衡转化率由无 CO₂ 时的 63% 提高到 72.5%。

本章以 HY, HZSM-5 和 H β 等分子筛和改性分子筛为催化剂,对甲苯与乙酸酐的酰化反应进行了研究,并对催化剂的失活原因进行了讨论。

5.1 催化剂的筛选

表 5-1 比较了不同分子筛催化剂对甲苯与乙酸酐酰化生成甲基苯乙酮(MAP)产率的结果,三种分子筛的催化活性由强到弱的顺序为 H β 、HY 和 HZSM-5 分子筛。原因可能是:首先,由于不同分子筛的孔道结构不同,H β 分子筛具有特殊的三维孔道结构,孔径大小为 6.8 ~ 7.4 Å。HY 分子筛具有八面沸石的三维骨架,

表 5-1 同分子筛对甲苯酰化的催化作用

Table 5-1 Acylation over different zeolites.

Zeolite	Yield (mol%)
HZSM-5	1.6
HY	2.5
H β	53.1

Conditions: T = 130 °C, catalyst/AA = 0.8 (w/w), MB/AA = 20 (molar), and t = 5 h.

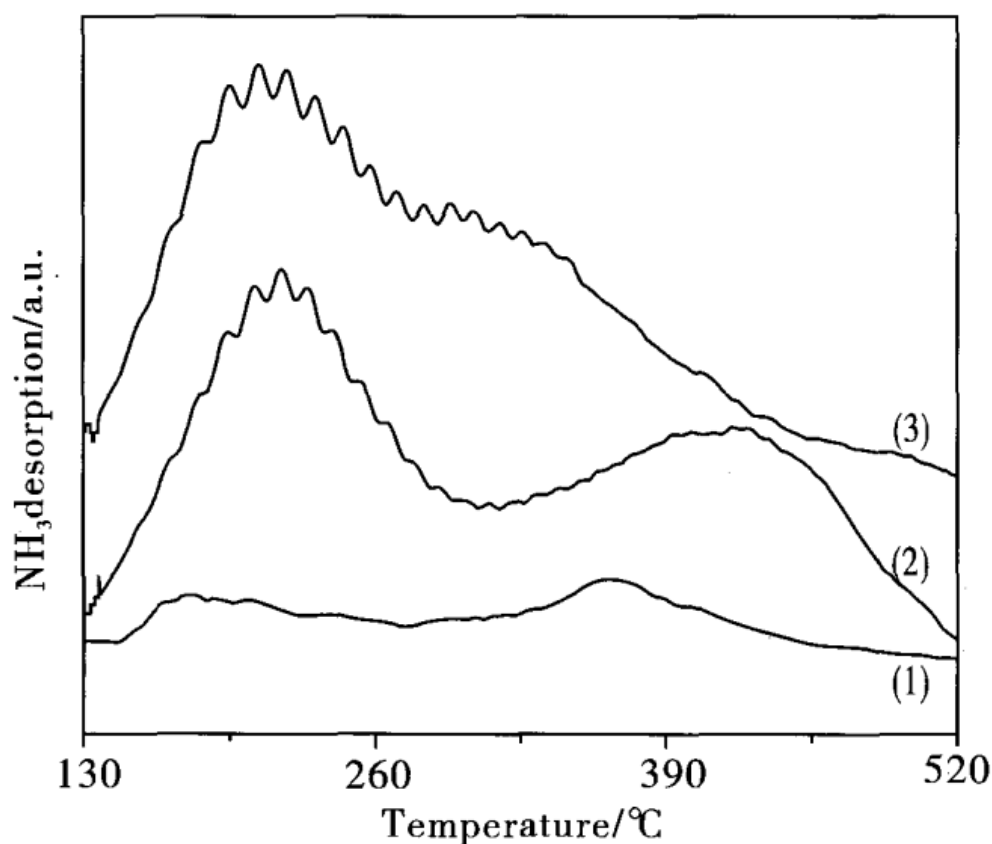


孔径大小为 $8 \sim 9 \text{ \AA}$ 。HZSM-5 分子筛具有均匀的二维孔道结构,孔径大小为 $5.4 \sim 5.6 \text{ \AA}$ ^[9]。H β 分子筛比后二者更有利于反应物和产物的扩散,而 HZSM-5 分子筛的微孔结构不易使产物从孔道中扩散出来,致使二级或更复杂的反应发生,孔道堵塞,催化剂结焦失活;其次,由于择形选择受限的反应是发生在催化剂的外表面上的,而外表面上的活性酸位是有限的;另外,从催化剂的 NH_3 -TPD 结果图 5-1 分析可以看出, HY 和 HZSM-5 分子筛样品在 227°C 出现一较强峰,同时, HZSM-5 分子筛样品在 427°C 出现一强峰, HY 分子筛样品在 327°C 出现一强的肩尾峰。然而, H β 分子筛样品呈现特征的拖尾峰,这表明在分子筛表面同时具有强弱两种酸位,同时有一个较低的低温脱附峰,低温脱附峰归于骨架外铝物种产生的酸位^[10],从图 5-1 可以看出三种分子筛的酸强度顺序: HZSM-5 > H β > HY, 而酸量顺序: HY > HZSM-5 > H β 。从表 5-2 可以看出三种分子筛的比表面积由大到小顺序为: HY > H β > HZSM-5。HY 分子筛的表面积最大和酸量最多,理应是较好的酸性催化剂,但从催化反应结果看很差,这说明甲苯与乙酸酐的酰化需在酸性适中的条件下进行。因而在本章主要以 H β 和改性 H β 为催化剂对甲苯与乙酸酐的酰化进行研究。

表 5-2 不同分子筛的比表面积和平均孔径

Table 5-2 BET and the average pore diameter
of the zeolite samples

Sample	BET Surface Area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	The pore diameter / $\text{\AA}$
H β (38)	484.4	6.8 ~ 7.4
HY(5)	646.2	8 ~ 9
HZSM-5(25)	362.4	5.4 ~ 5.6

图 5-1 H β , HZSM-5 和 HY 分子筛的 NH₃-TPDFig. 5-1 NH₃-TPD profiles of (1) H β , (2) HZSM-5 and (3) HY

5.2 正交试验确定优化条件

影响 Friedel-Crafts 酰化反应的因素较多,如酰化剂和底物结构、催化剂用量、反应温度、溶剂的种类及用量等。为了确定甲苯与乙酸酐酰化反应的最佳小试条件,本试验选取温度、催化剂量、甲苯/乙酸酐的摩尔比、溶剂 CO₂ 压力和硝基苯用量作为考察因素,确定了五因素五水平的正交试验,如表 5-3 所示,试验结果见表 5-4。



表 5-3 五因素五水平的正交设计表

Table 5-3 The perpendicular design of five factors and five levels

No	Factors				
	Cat amounts (g)	P (Mpa)	T (°C)	Solvent (mL)	T/AA (molar ratio)
1	1.5	6.0	90	10	1
2	2.0	7.0	110	15	5
3	2.5	8.0	130	20	10
4	3.0	9.0	150	25	15
5	3.5	10.0	170	30	20

表 5-4 正交试验结果

Table 5-4 The result of the perpendicular experiment

No	T/°C	Cat/g	Pco ₂ /MPa	Nitrobenzene	T/AA	Yield%
1	90	1.5	6.0	10	1	0.77
2	90	2.0	7.0	15	5	3.95
3	90	2.5	8.0	20	10	10.98
4	90	3.0	9.0	25	15	15.36
5	90	3.5	10.0	30	20	24.66
6	110	1.5	7.0	20	15	10.22
7	110	2.0	8.0	25	20	21.1
8	110	2.5	9.0	30	1	1.39
9	110	3.0	10.0	10	5	5.87
10	110	3.5	6.0	15	10	19.37
11	130	1.5	8.0	30	5	4.0
12	130	2.0	9.0	10	10	7.5
13	130	2.5	10.0	15	15	21.28
14	130	3.0	6.0	20	20	32.03
15	130	3.5	7.0	25	1	1.68
16	150	1.5	9.0	15	20	17.72
17	150	2.0	10.0	20	1	0.51



续表

No	T/℃	Cat/g	Pco ₂ /MPa	Nitrobenzene	T/AA	Yield%
18	150	2.5	6.0	25	5	5.6
19	150	3.0	7.0	30	10	14.2
20	150	3.5	8.0	10	15	19.44
21	170	1.5	10.0	25	10	7.48
22	170	2.0	6.0	30	15	17.86
23	170	2.5	7.0	10	20	21.51
24	170	3.0	8.0	15	1	1.9
25	170	3.5	9.0	20	5	8.26
	K1	K2	K3	K4	K5	
	55.72	40.19	75.63	55.09	6.25	
	57.95	50.92	51.56	64.22	27.68	
	66.49	60.76	57.42	62.0	59.53	
	57.47	69.36	50.23	51.22	84.16	
	57.01	73.41	59.8	62.11	117.02	
极差	10.77	33.22	25.4	13.0	110.8	

注:反应时间 3 h。上表中 K1 - K5 代表每一因素从小到大在所有试验中某一因素相同时的甲基苯乙酮质量百分含量的总值。如第一列对应的 K1 值为所有正交试验中温度为 90℃ 时,甲基苯乙酮百分含量的总值。

从表 5-4 的正交试验结果可以得出:从极差数值来看,影响因素的主次顺序为:物料比、催化剂用量、CO₂ 压力、硝基苯用量和反应温度。较优小试条件为:甲苯/乙酸酐的摩尔比为 20, 催化剂/乙酸酐的质量比为 0.8, CO₂ 压力为 6.0 MPa, 硝基苯的用量为 15 ml, 温度为 130 ℃。

5.2.1 反应温度

在催化剂/乙酸酐重量比为 0.8、甲苯/乙酸酐摩尔比为 20, 反应时间 5h, 未加溶剂, 反应温度对酰化反应的影响由表 5-5 可知, 固定其他条件不变, 随着温度的升高, 甲基苯乙酮的产率逐渐



升高,而对位选择性由于其他副反应的加剧而下降,因此,反应温度应以 130℃ 为宜。

表 5-5 反应温度对酰化反应的影响

Table 5-5 Influence of temperature on acylation of toluene with acetic anhydride

Temperature (℃)	Yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methy - acetophenone	m - methy - acetophenone	p - methy - acetophenone
60	24.8	2.0	0.0	98.0
90	44.5	3.3	2.1	94.6
150	49.7	2.8	2.6	94.6
180	44.2	3.9	3.3	92.8

5.2.2 甲苯/乙酸酐摩尔比

在 130℃、催化剂/乙酸酐重量比为 0.8、反应时间为 5h、未加溶剂,甲苯/乙酸酐摩尔比对酰化反应的影响由表 5-6 所示。随甲苯/乙酸酐摩尔比的增加,甲基苯乙酮的总产率增加,对位选择性增加。考虑到反应器容量和经济性,选择甲苯/乙酸酐的摩尔比为 20。

表 5-6 甲苯/乙酸酐摩尔比对酰化结果的影响

Table 5-6 Influence of molar ratio of toluene /acetic anhydride on acylation

Molar ratio	yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methylacetophenone	m - methylacetophenone	p - methylacetophenone
5	15.2	7.4	6.1	86.5
10	28.5	5.3	4.4	90.3
15	40.6	3.9	2.9	93.2
20	58.2	3.0	1.0	96.0
30	58.7	1.9	1.4	96.7



5.2.3 催化剂与乙酸酐重量比对酰化的影响

图5-2考察了催化剂与乙酸酐质量比对MAP产率的影响。结果表明,随着催化剂量增加,MAP的产率逐渐增加,当催化剂与乙酸酐质量比为0.8时,MAP产率最高,随后MAP产率随着催化剂量增加而有降低的趋势,这可能是由于催化剂量多,酸位数量增多,反应速率加快,催化剂孔内发生二级反应或更复杂的反应,致使催化剂易失活,降低了总的催化活性,因而在整个试验中选取催化剂与乙酸酐质量比为0.8。

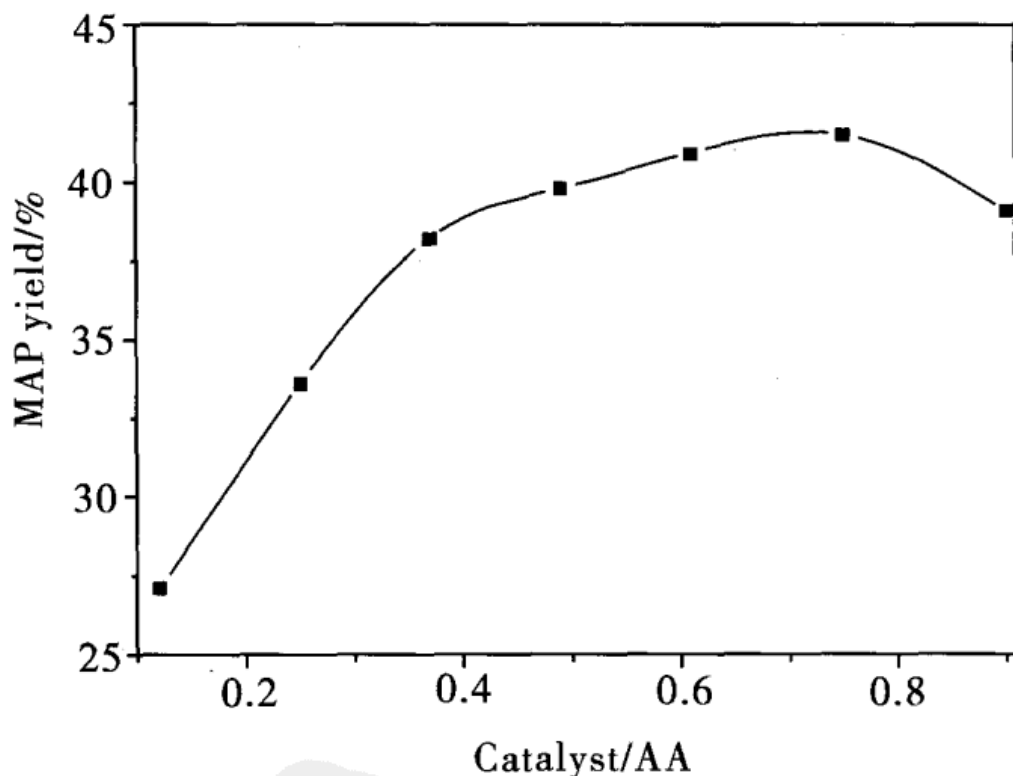


图5-2 催化剂与乙酸酐重量比对酰化的影响

Fig. 5-2 Influence of catalyst /acetic anhydride (w/w) on acylation;
Reaction conditions: Reaction temperature = 130°C, RT = 5h, T/AA = 20.

5.2.4 溶剂效应

在130°C,甲苯/乙酸酐摩尔比为20、H β 分子筛/乙酸酐重量比为0.8,反应时间为5h下,分别以二氧化碳、1,2-二氯乙烷、正



己烷、正十六烷和硝基苯为溶剂,系统地研究了 H β 分子筛催化的甲苯与乙酸酐酰化反应。

(1)1,2-二氯乙烷:以 1,2-二氯乙烷为溶剂时,甲基苯乙酮的产率和对甲基苯乙酮选择性随溶剂量的变化如表 5-7 所示。随着溶剂量的增加,甲基苯乙酮的产率逐渐下降,而对甲基苯乙酮的选择性先逐渐增加,然后下降。这可能是由于极性很强的 1,2-二氯乙烷对反应有两种相反的作用:1,2-二氯乙烷的加入,一方面有利于乙酸酐离解成酰基正离子,另一方面则与反应物在催化剂表面酸位上形成竞争吸附。另外,由于 1,2-二氯乙烷溶剂中含有两个氯,加速了催化剂的失活,致使甲基苯乙酮的产率减少。为了得到较高的对位选择性,溶剂添加量以 15ml 为宜,亦即 1,2-二氯乙烷/乙酸酐比为 3.8ml/g。

表 5-7 1,2-二氯乙烷对酰化结果的影响

Table 5-7 Influence of 1,2-dichlorethane on acylation of toluene with acetic anhydride

Solvent / AA (ml/g)	Yield (mol%)	Selectivity(%)		
		o-methy -acetophenone	m-methy -acetophenone	p-methy -acetophenone
1.23	50.9	2.5	1.7	95.8
3.8	45.5	1.7	0.9	97.4
7.35	41.3	2.6	2.4	95.0
11.03	38.2	3.6	2.6	93.5

(2)正己烷:从表 5-8 可以看出,以正己烷为溶剂时,随着溶剂量的增加甲基苯乙酮的产率逐渐减少,而对甲基苯乙酮的选择性逐渐增加。由于正己烷是一种非极性溶剂,它的存在一方面与反应物在催化剂酸位上形成竞争吸附,另一方面则不利于乙酸酐离解成乙酰基正离子。这样生成酰基离子的速率减慢,有助于提高对位取代的选择性,而与反应物在酸位上的竞争吸附使得催化



剂反应活性降低,导致甲基苯乙酮的产率下降。为达到适宜的选择性和产率,溶剂量为 20ml 较为合适,亦即正己烷/乙酸酐比为 4.90 ml/g。

表 5-8 正己烷对酰化结果的影响

Table 5-8 Influence of hexane on acylation of toluene
with acetic anhydride

Solvent / AA (ml/g)	Yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methy - acetophenone	m - methy - acetophenone	p - methy - acetophenone
4.90	52.6	1.7	1.3	97.0
7.35	42.0	1.5	0.7	97.8
9.80	41.0	0.8	0.6	98.6

(3) 正十六烷:由表 5-9 可以看出,随着溶剂量的增加,甲基苯乙酮的产率逐渐降低,而对甲基苯乙酮的选择性则在溶剂量大于 15ml 时也急剧下降。考虑到提高选择性,溶剂量为 15ml 较为适宜,亦即正十六烷/乙酸酐比为 3.80ml/g。

表 5-9 正十六烷对酰化结果的影响

Table 5-9 Influence of cetane on acylation of toluene
with acetic anhydride

Solvent/AA (ml/g)	Yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methy - acetophenone	m - methy - acetophenone	p - methy - acetophenone
3.8	46.2	2.3	2.2	95.5
7.35	42.3	5.8	4.5	89.7
9.80	37.6	7.0	6.2	86.8

(4) 硝基苯:从表 5-10 可以看出,甲基苯乙酮的产率随着溶



剂硝基苯量的增加而增加,而对甲基苯乙酮的选择性逐渐降低。硝基苯是极性较强的溶剂,与 1,2 - 二氯乙烷一样它也存在两种相反的作用。但在硝基苯中,甲基苯乙酮的产率的变化趋势却与 1,2 - 二氯乙烷中截然不同。这主要可能是由于 1,2 - 二氯乙烷中含有氯元素,催化剂活性降低较为严重。兼顾到选择性和产率,溶剂硝基苯量为 20ml 较为合适,亦即硝基苯/乙酸酐比为 4.90ml/g。

表 5 - 10 硝基苯对酰化结果的影响

Table 5 - 10 Influence of nitrobenzene on acylation of toluene with acetic anhydride

Solvent / AA (ml/g)	Yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methy - acetophenone	m - methy - acetophenone	p - methy - acetophenone
2.45	50.8	3.8	1.8	94.4
4.90	53.8	2.3	1.7	96.0
9.80	62.3	7.0	5.1	87.9

(5) 四种不同溶剂的结果比较:从图 5 - 3 可以看出,甲基苯乙酮生成的起始速率在四种溶剂中相似。反应 2h 后,在四种溶剂中,甲基苯乙酮的生成速率却有明显的差别。在正己烷和正十六烷两种溶剂中,甲基苯乙酮的产率很快达到一平衡值,且在正十六烷溶剂中产率较在正己烷中高。对于在以硝基苯和 1,2 - 二氯乙烷作溶剂的条件下,对位甲基苯乙酮的产率随反应的进行而增加,达到平衡值较慢。同时可以看出随反应时间的增加,当硝基苯作溶剂时甲基苯乙酮的产率逐渐增加,而 1,2 - 二氯乙烷作溶剂时有下降的趋势。

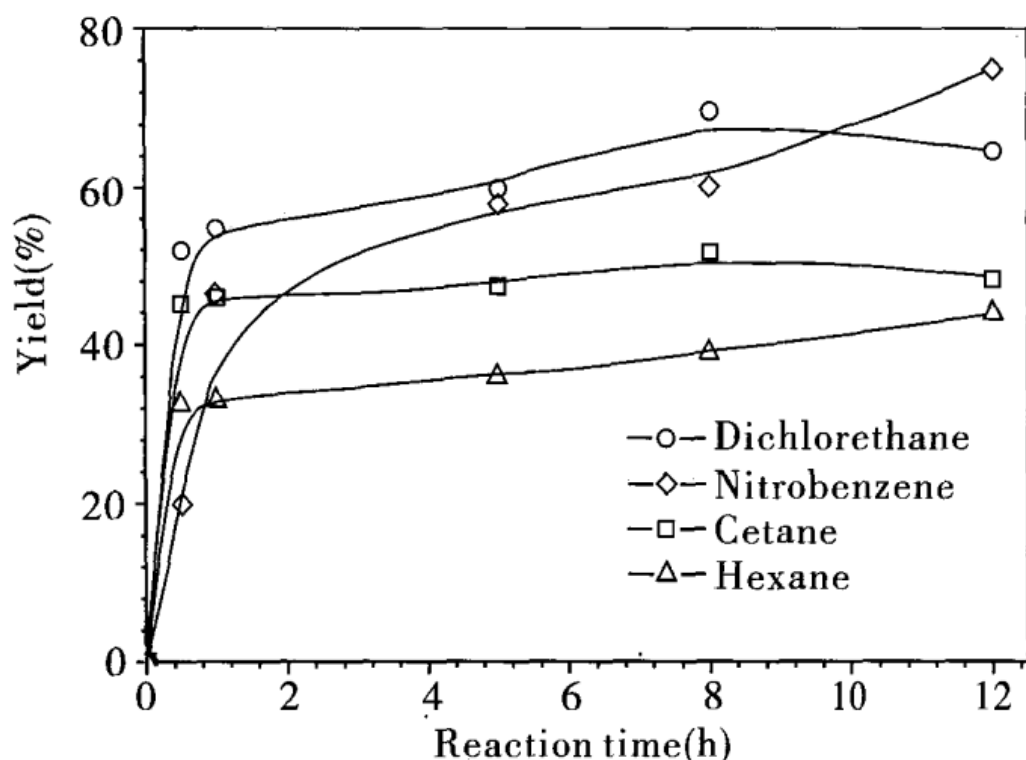


图 5-3 四种不同溶剂对甲苯与乙酸酐酰化的影响

Fig. 5-3 Influence of four different solvents on acylation of toluene with acetic anhydride.

(6) 二氧化碳: 由表 5-11 可知, 以二氧化碳为溶剂时, 随着二氧化碳压力的升高, 甲基苯乙酮的总产率先逐渐升高而后又下降, 但对位选择性变化不大。这说明适量非极性二氧化碳的加入可提高酰化反应的收率, 较适宜的二氧化碳压力为 6.0 ~ 8.0 MPa。

表 5-11 二氧化碳压力对酰化结果的影响

Table 5-11 Influence of pressure of CO₂ on acylation of toluene with acetic anhydride

Pressure (MPa)	Yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methy - acetophenone	m - methy - acetophenone	p - methy - acetophenone
4.0	44.9	2.8	2.1	95.1
6.0	46.3	2.3	1.7	96.0
8.0	51.1	3.0	2.9	94.1
13.0	46.5	2.2	1.7	96.1

表 5-12 列出了在二氧化碳存在与否条件下甲苯与乙酸酐酰



化的结果,从中可得出如下结果:首先,在两种条件下甲基苯乙酮的产率随着催化剂套用次数的增加产率都降低了,但是在无二氧化碳的条件下降低得更快,这表明在无二氧化碳的条件下催化剂失活快,这可从下面的催化剂表征得到进一步说明。另外,在其他条件相同时,有二氧化碳的产率要比没有二氧化碳低,这可能是由于非极性溶剂二氧化碳作为一种稀释剂,减小了反应物浓度,不利于乙酸酐生成乙酰基正离子,也使产率下降。其次,从对位甲基苯乙酮的选择性来看,在两种条件下都是随着催化剂套用次数的增加而下降,这主要由催化剂的失活造成反应转化率降低。

表 5-12 在有无二氧化碳的条件下甲苯酰化的结果 *

Table 5-12 The results of acylation of toluene with acetic anhydride in the presence of CO₂ and absence of CO₂

acylation without CO ₂				
No	Yield /%	Selectivity s/%		
		o - methyl - acetophenone	m - methyl - acetophenone	p - methyl - acetophenone
H _B	53.1	1.1	0.6	98.3
1	52.5	2.5	3.0	94.5
2	43.0	2.6	3.0	94.4
3	35.6	3.8	2.3	93.9
acylation in the presence of CO ₂				
H _B	50.2	1.5	0.5	98.0
1	44.7	2.4	1.6	96.0
2	43.1	2.6	2.1	95.3
3	40.1	3.0	2.2	94.8

* 二氧化碳的压力为 8MPa, 1, 2, 3 分别代表催化剂的套用次数

在实验中,首先发现甲苯与乙酸酐的酰化在二氧化碳存在的条件下进行时,反应后得到的催化剂颜色不变化,这表明二氧化碳的存在可有效抑制催化剂的失活。催化剂表征可进一步证明这一推测。图 5-4 为沉积在催化剂上的焦由热重(TG)分析。表 5-



13 列出了在不同条件甲苯酰化的产率和分子筛催化剂的结焦量, 在 CO_2 存在下的结焦量为 1.8wt%, 而在无 CO_2 的条件是前者的 3 倍(5.7wt%)。

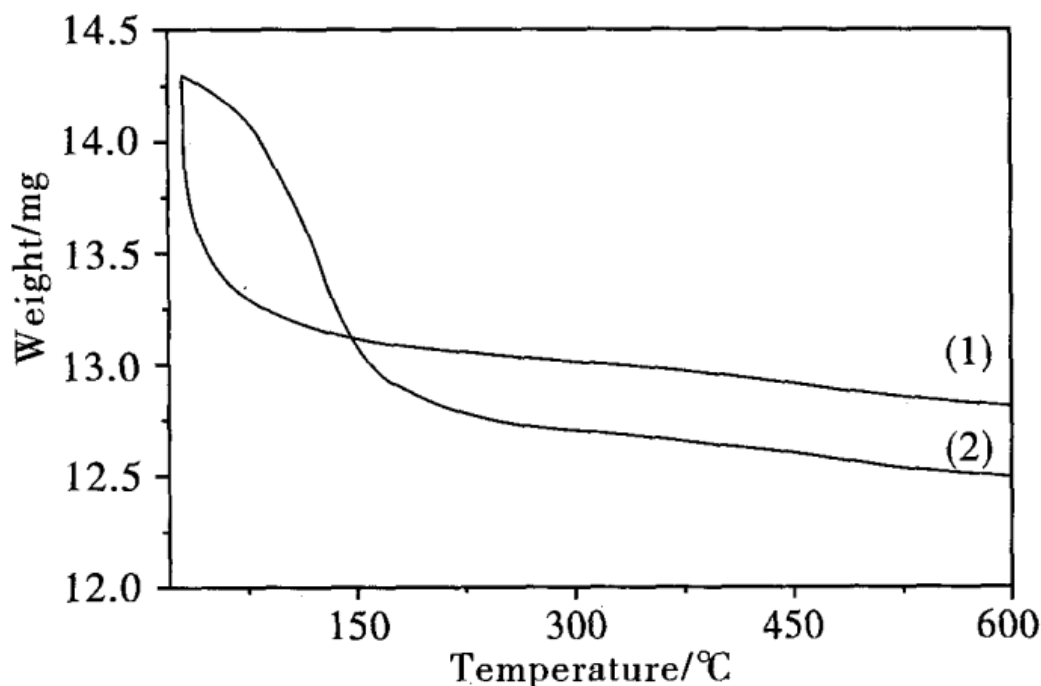


图 5-4 反应后催化剂的热重谱图

Fig. 5-4 Thermogravimetric analysis of H β zeolites samples after catalytic tests: (1) CO_2 ; (2) no CO_2 .

表 5-13 在不同条件下甲苯酰化后 H β 催化剂的结焦量

Table 5-13 Coke formation in H β zeolite during the acylation of toluene at different conditions

Catalyst	MAP Yield/(mol %)	Coke deposit/(wt %)
H β^a	50.2	1.8
H β^b	53.1	5.7

a: Reaction in the presence of CO_2 . b: Reaction in the absence of CO_2 .

以上分析表明甲苯与乙酸酐在 CO_2 存在的条件下进行确实



可部分抑制分子筛催化剂的结焦失活。

5.3 对 H β 进行不同处理的酰化结果

5.3.1 在不同温度下焙烧

表 5-14 比较了 H β 分子筛在不同温度下焙烧后的催化性能,可以看出:随着焙烧温度的增加甲基苯乙酮的产率和对位选择性有相同的变化趋势,即先增大,达到一最大值后又逐渐减小,在焙烧温度为 550℃ 时产率和对位选择性达最大值,分别为 45.7% 和 97.4%。

表 5-14 H β 在不同温度焙烧的结果

Table 5-14 The results of H β catalysts prepared by different calcinations temperature.

T (℃)	Yield (mol%)	Selectivity(%)		
		o - methylacetophenone	m - methylacetophenone	p - methylacetophenone
350	24.8	2.4	2.2	95.4
450	35.2	1.6	2.1	96.3
550	45.7	1.8	0.8	97.4
650	39.2	2.3	2.8	94.9
750	26.6	3.4	3.5	93.1
850	15.2	3.1	2.4	94.5
950	6.7	4.2	4.7	91.1

Conditions: T = 130℃, t = 5h, MB/AA (molar) = 20, H β /AA (w/w) = 0.8

图 5-5 是 H β 分子筛的吡啶吸附红外 (Py-IR) 谱图,从图中可见 H β 分子筛同时具备 B 酸 (1547cm⁻¹) 和 L 酸 (1451cm⁻¹) 两种酸。

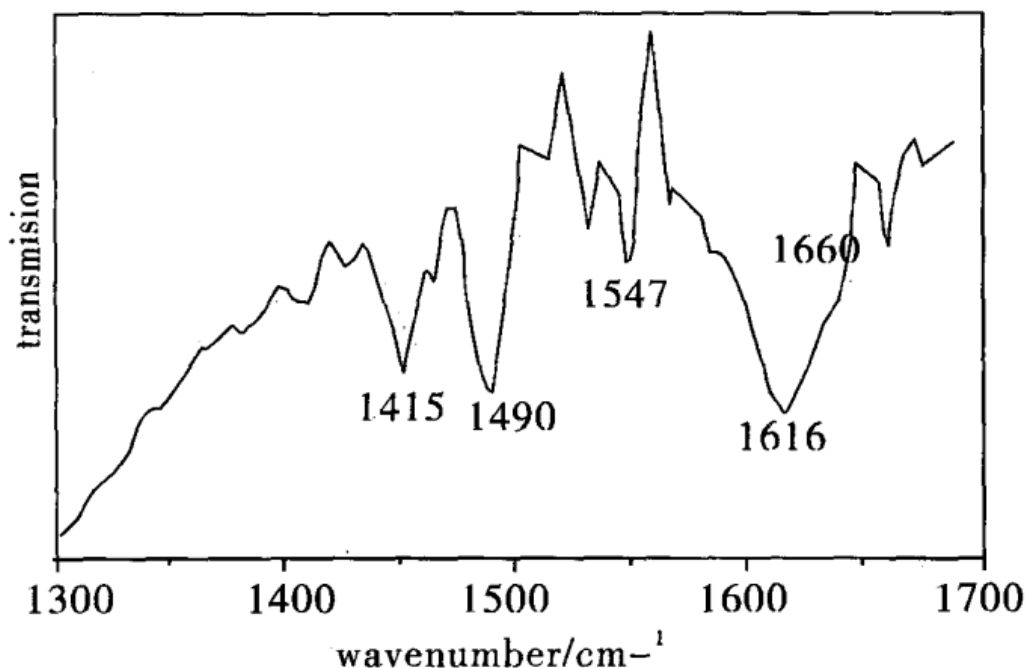


图 5-5 H β 分子筛的吡啶吸附红外谱图

Fig. 5-5 IR spectra of pyridine adsorption of H β zeolite

图 5-6 是分子筛在不同温度焙烧后的 XRD 谱图,可以看出分子筛在 950℃ 焙烧下仍保持良好的结晶度。

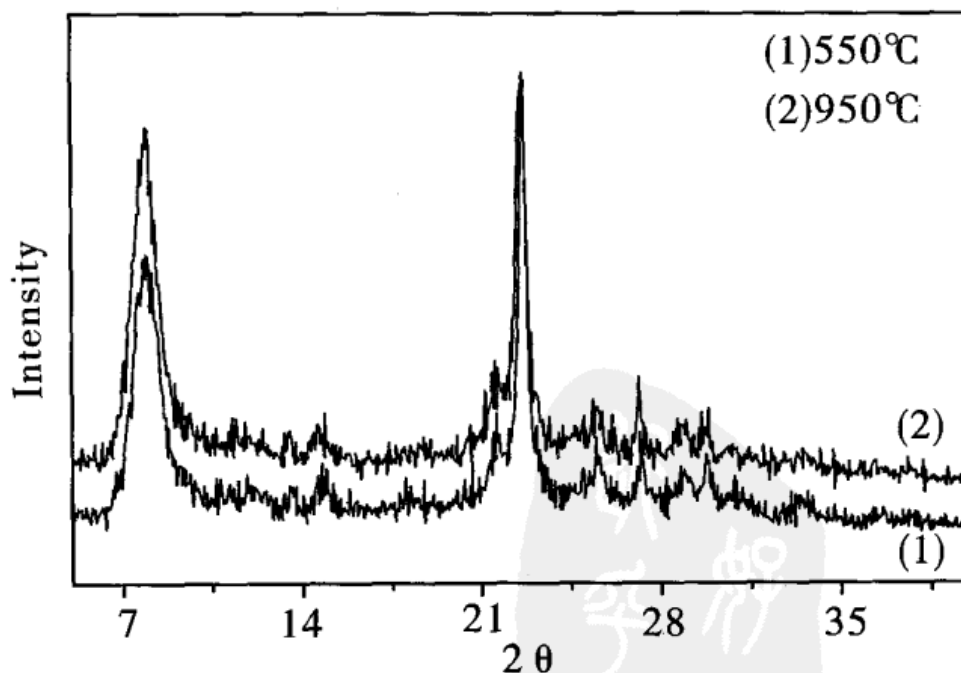


图 5-6 H β 在不同温度焙烧的 XRD 谱图

Fig. 5-6 XRD patterns of H β catalysts prepared by calcinations at different temperatures. (1) H β (550℃), (2) H β (950℃).



5.3.2 H β 分子筛经不同方法处理后的催化性能比较

图 5-7 是 H β 分子筛在不同温度焙烧后的 NH $_3$ - TPD 谱图。从图中可见,随着焙烧温度的增加,谱图中曲线有如下的变化规律:从 350℃ 到 550℃ 强酸位逐渐增强,在 550℃ 焙烧时最强,而弱酸位的酸量在 550℃ 焙烧时最小,超过 550℃ 后强酸位越来越弱,而弱酸位对应的酸量逐渐增加。当焙烧温度为 550℃ 时催化性能最佳,这说明甲苯与乙酸酐的酰化反应需要强弱两种酸位,即强弱酸位的协同效应。从 NH $_3$ - TPD 图可以看出,550℃ 焙烧的 H β 的强弱酸位对应的酸量均是适中的,而高温焙烧则消除 H β 分子筛的强酸位。文献^[11]研究表明:B 酸和 L 酸都由焙烧产生,焙烧温度低有利于产生 B 酸位,焙烧温度高有利于产生 L 酸位,B 酸存在于内外表面,而 L 酸主要在内表面。这表明甲苯与乙酸酐的酰化主要由质子酸催化的,而传统的 Friedel - Crafts 酰化反应是由 L 酸催化的。

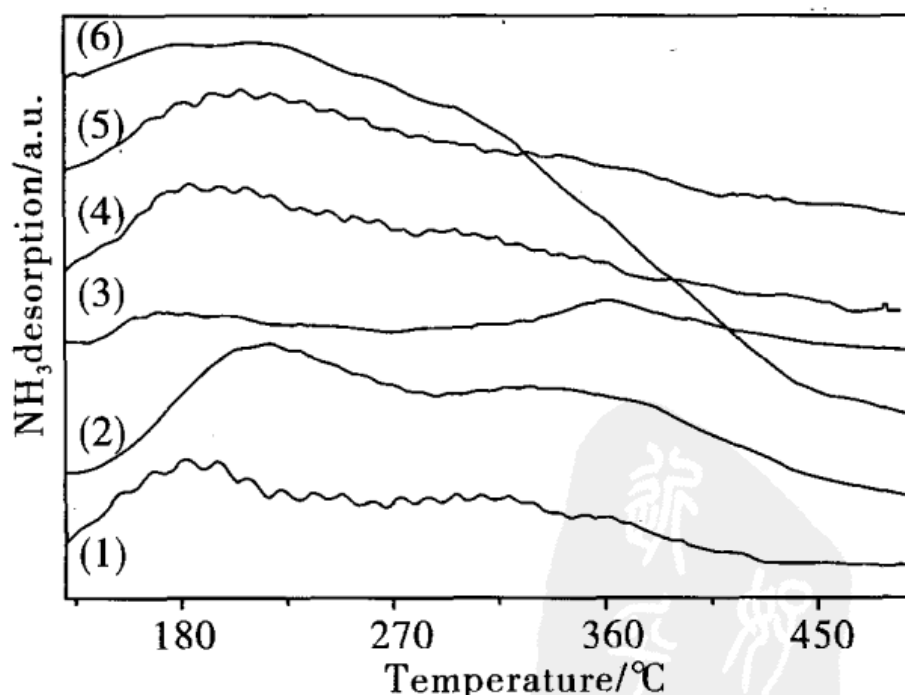


图 5-7 H β 在不同焙烧温度的 NH $_3$ - TPD 谱图

Fig. 5-7 NH $_3$ - TPD profiles of H β calcined at different temperatures.

(1) 350℃, (2) 450℃, (3) 550℃, (4) 750℃, (5) 850℃, (6) 950℃



首先,我们对不同方法处理后的 H β 分子筛的组织性质进行了表征。表 5-15 是不同分子筛的比表面积和平均孔径。在不同温度焙烧前后用酸处理,可见随着硝酸浓度的增加比表面积和孔体积都有所增加,而孔径几乎没有变化,这可能是由于酸把非骨架铝溶解,从而部分增大了比表面积。其次,从表可见随着 H β 分子筛焙烧温度的升高,比表面积逐渐减小,而孔径增大,这说明有部分微孔塌陷。

表 5-15 不同分子筛的比表面积和平均孔径

Table 5-15 BET Surface Area and Porosity of Zeolites Catalysts

Catalyst	BET Surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
H β (750℃/12℃/min-8h)	484.4	0.29	2.4
H β (950℃)	372.5	0.23	2.5
H β (550℃)	484.4	0.31	2.4
H β (0.01MHNO ₃ -550℃/1℃/min-8h)	508.9	0.30	2.4
H β (0.1MHNO ₃ -550℃/1℃/min-8h)	534.1	0.32	2.4
H β (1MHNO ₃ -550℃/1℃/min-8h)	531.6	0.32	2.4
H β (750℃/12℃/min-8h-1MHNO ₃)	539.2	0.33	2.5
H β (750℃/12℃/min-8h-0.1MHNO ₃)	512.2	0.31	2.4
H β (750℃)	482.5	0.29	2.5



图 5-8 是 H β 分子筛在不同处理条件的 XRD 谱图,从图可以看出所有的分子筛催化剂都具有良好的结晶度,另外,随着酸处理浓度的增加,分子筛催化剂的结晶度更好,这说明酸处理可把部分非晶态相除去。

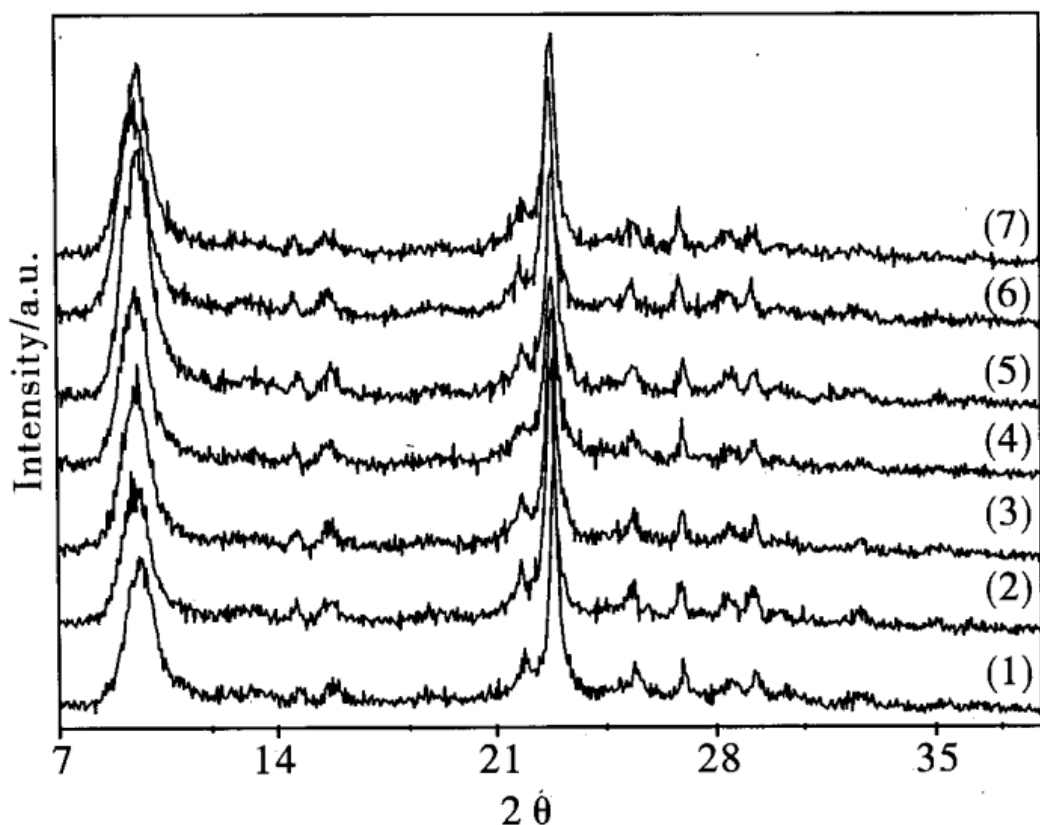


图 5-8 H β 在不同处理条件的 XRD 谱图,

Fig. 5-8 XRD patterns of H β catalysts prepared by different methods.

- (1) H β (550℃), (2) H β (0.01M HNO₃ - 550℃/1℃/min/8h), (3) H β
(0.1M HNO₃ - 550℃/1℃/min/8h), (4) H β (1M HNO₃ - 550℃/
1℃/min/8h), (5) H β (750℃/12℃/min/8h - 1M HNO₃),
(6) H β (750℃/12℃/min/8h - 0.1M HNO₃),
(7) H β (750℃/12℃/min/8h)



表5-16是H β 分子筛经过不同方法处理的反应表征结果。550℃焙烧不同浓度硝酸处理时,随着硝酸浓度的增加甲基苯乙酮的产率是逐渐下降的,而对位取代的选择性变化不大。图5-9是在550℃焙烧不同浓度的硝酸处理的NH₃-TPD谱图,从图可见随着酸处理浓度的增加酸位的强度逐渐减弱,相应弱酸位的酸量减小,这表明较强的酸位和较大的酸量有利于甲苯与乙酸酐的酰化反应。

表5-16 H β 用不同方法处理后的催化性能比较Table 5-16 The results of H β catalysts prepared by different methods

Conditions	yield (mol%)	Selectivity(%)		
		o-MAP	m-MAP	p-MAP
HB10℃/min-550℃/8h	53.1	3.0	1.0	96
HB1℃/min-550℃/8h	51.1	2.7	1.3	96
HB12℃/min-750℃(8h)	52.8	1.6	1.4	97
HBC(0.01M)1℃/min-550℃(8h)	56	1.8	1.2	97
HBC(0.1M)1℃/min-550℃(8h)	51.5	1.9	1.1	97
HBC(1M)1℃/min-550℃(8h)	47.6	2.3	1.7	96
HB12℃/min-750℃(8h)-C(0.1M)	45.3	2.4	1.6	96
HB12℃/min-750℃(8h)-C(1M)	37.8	3.8	3.2	93

Reaction conditions: T = 130℃, MB/AA (molar) = 20, H β /AA (w/w) = 0.8, t = 5h.

在750℃焙烧不同浓度的硝酸处理时(图5-10),随着硝酸



浓度的增加酸位的强度逐渐增加,造成酰化反应的产率和选择性的下降。

出现上述结果的原因可能是:同是在 550°C 焙烧,但是高热速率条件下的焙烧使得转化率有所提高,这是因为在高热速率条件下的焙烧增强了内表面的催化活性,是由于在微孔中形成了骨架外铝物种^[12],由于具有催化活性的骨架外铝物种迁移到 HB 分子筛的外表面,因而增强了反应物的可接触性。另外,从表可见高热速率焙烧后,再经酸处理的分子筛催化剂使得产率和对位选择性有所下降,酸处理提高了外表面的催化活性,是由于把具有催化活性的铝物种从微孔中萃取出来和硅羟基的形成,选择性差别主要是形成骨架外物种。

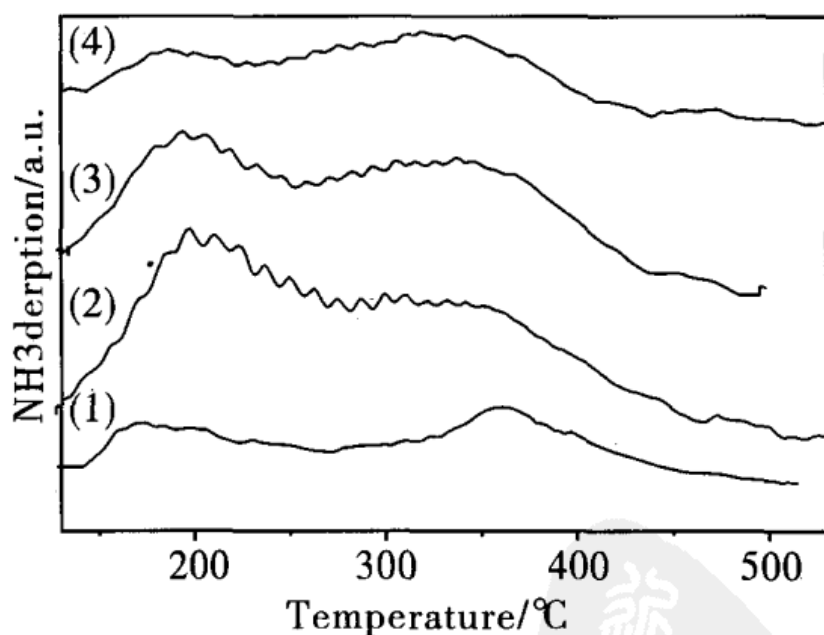


图 5-9 $\text{H}\beta$ 和 $\text{H}\beta$ 用不同浓度的硝酸处理后的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 5-9 NH_3 -TPD profiles of $\text{H}\beta$ calcinated at 550°C and pretreated with different concentration of HNO_3 :

(1) no HNO_3 , (2) 0.01M, (3) 0.1M, (4) 1M.

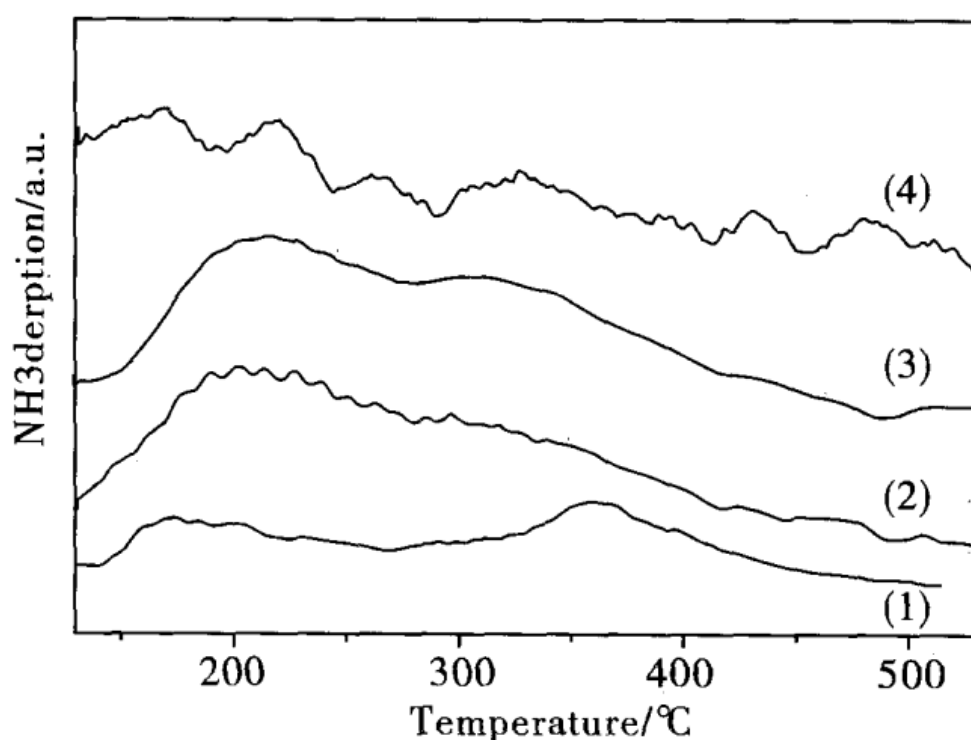


图 5-10 H β 和 H β 用不同方法处理后的 NH $_3$ - TPD 谱图

Fig. 5-10 NH $_3$ - TPD profiles H β and H β

prepared by different methods. (1) H β (550°C),

(2) H β (750°C), (3) H β (750°C - 0.1M HNO $_3$), (4) H β (750°C - 1M HNO $_3$)

5.3.3 无机酸 H $_3$ BO $_3$ 和 H $_3$ PO $_4$ 交换 H β 的结果

表 5-17 是无机酸硼酸和磷酸交换 H β 分子筛的结果,从表可见随着交换次数的增多,甲基苯乙酮(MAP)的产率都是减小的,而对位选择性都是增加的。这表明酸处理脱除了骨架外铝物种,减小了外表面酸位,虽然降低了催化活性,但提高了对位选择性。

5.3.4 有机酸草酸和酒石酸交换 H β 的结果

表 5-18 是有机酸草酸和酒石酸交换 H β 分子筛的结果,H β 催化剂用草酸处理后产率要比未用酸处理的 H β 低很多,这说明由于草酸的酸性较强,使 H β 脱铝造成酸位减少,致使催化性能减弱,产率下降。但是从三次交换的结果来看,产率和选择性变化不



表 5-17 H_3BO_3 和 H_3PO_4 交换 $\text{H}\beta$ 的结果

Table 5-17 The results of $\text{H}\beta$ exchanged with boric acid and phosphoric acid

The results of $\text{H}\beta$ exchanged with boric acid				
No	Yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methylacetophenone	m - methylacetophenone	p - methylacetophenone
1	55.9	2.8	3.3	93.9
2	51.5	2.2	3.0	94.8
3	47.3	1.5	2.2	96.3

The results of $\text{H}\beta$ exchanged with phosphoric acid				
1	46.8	1.8	2.9	95.3
2	42.0	1.7	2.8	95.5
3	41.3	1.5	2.4	96.3

Conditions: $T = 130^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$, $\text{MB/AA}(\text{molar}) = 20$, $\text{H}\beta/\text{AA}(\text{w/w}) = 0.8$

大,而用酒石酸处理的结果中甲基苯乙酮(MAP)的产率随交换次数的增多而逐渐减小,选择性逐渐增大,产率的降低不是很大,这是由于酒石酸的酸性较弱,对分子筛的酸性影响不大。

5.3.5 不同硝酸盐交换 $\text{H}\beta$ 的结果

离子改性通常用来改进固体材料的催化和吸附性能,因而本工作选取了稀土金属、过渡元素、碱土金属和碱金属等这些金属的阳离子作为交换离子来考察对甲苯酰化的影响。

表 5-18 0.5M 草酸和酒石酸交换 H β 的结果Table 5-18 The results of H β exchanged with oxalic acid and tartaric acid

The results of H β exchanged with oxalic acid				
Number	Yield (mol%)	Selectivity (%)		
		o - methylacetophenone	m - methylacetophenone	p - methylacetophenone
1	37.5	2.5	4.3	93.2
2	36.9	4.0	3.3	92.7
3	36.8	3.3	3.7	93.0

The results of H β exchanged with tartaric acid				
1	50.5	2.3	3.3	94.4
2	47.8	3.1	4.2	92.7
3	41.6	2.0	2.6	95.4

Reaction conditions: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{ h}$, $\text{MB/AA}(\text{molar}) = 20$, $\text{H}\beta/\text{AA}(\text{w/w}) = 0.8$.

图 5-11 是 H β 分子筛用相同浓度的硝酸盐交换处理后的反应表征结果。从图可见, H β 分子筛被硝酸盐交换后催化活性按如下顺序递减: $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ce} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Li}$, 也就是用过渡金属的硝酸盐交换的结果要好于碱金属和碱土金属交换的, 这可能与过渡金属元素的离子半径和电荷有关, 与碱金属和碱土金属相比它增强了分子筛的极性, 但从结果看不管何种金属的硝酸盐交换 H β 分子筛, 催化活性都不如 H β 分子筛的活性, 这说明分子筛催化的甲苯的酰化主要是由于质子酸催化的^[13]。

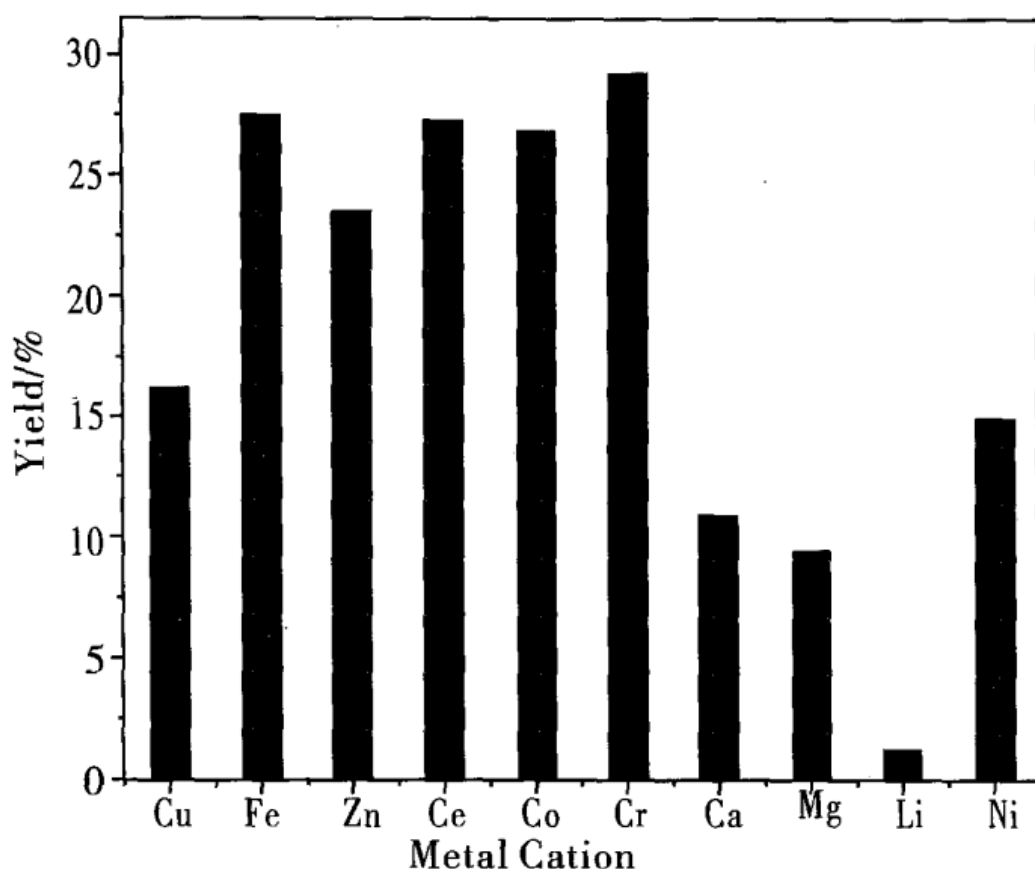


图 5-11 H β 用相同浓度的硝酸盐交换的结果

Fig. 5-11 The results of H β exchanged with different nitrate solution.

Conditions: H(M) β /AA (w/w) = 0.8, t = 5 h,

MB/AA (molar) = 20, $M_x(\text{NO}_3)_y = 1\text{M}$.

图 5-12 是 H β 用不同硝酸盐交换的 NH_3 -TPD 谱图。从图 5-12 可见, Ni 离子交换的分子筛具有最强的酸位, 而对应催化活性在所有过渡金属中是最差的。另外, 可以看出 Cr、Fe、Ce 和 Co 四种离子交换的分子筛的 NH_3 -TPD 的曲线差不多, 主要存在的是弱酸位和中强酸位, 这表明中强酸适合酰化反应。同时, 金属离子交换分子筛后催化活性均不如 H β 分子筛, 再次说明分子筛催化的甲苯酰化反应是质子酸催化的。

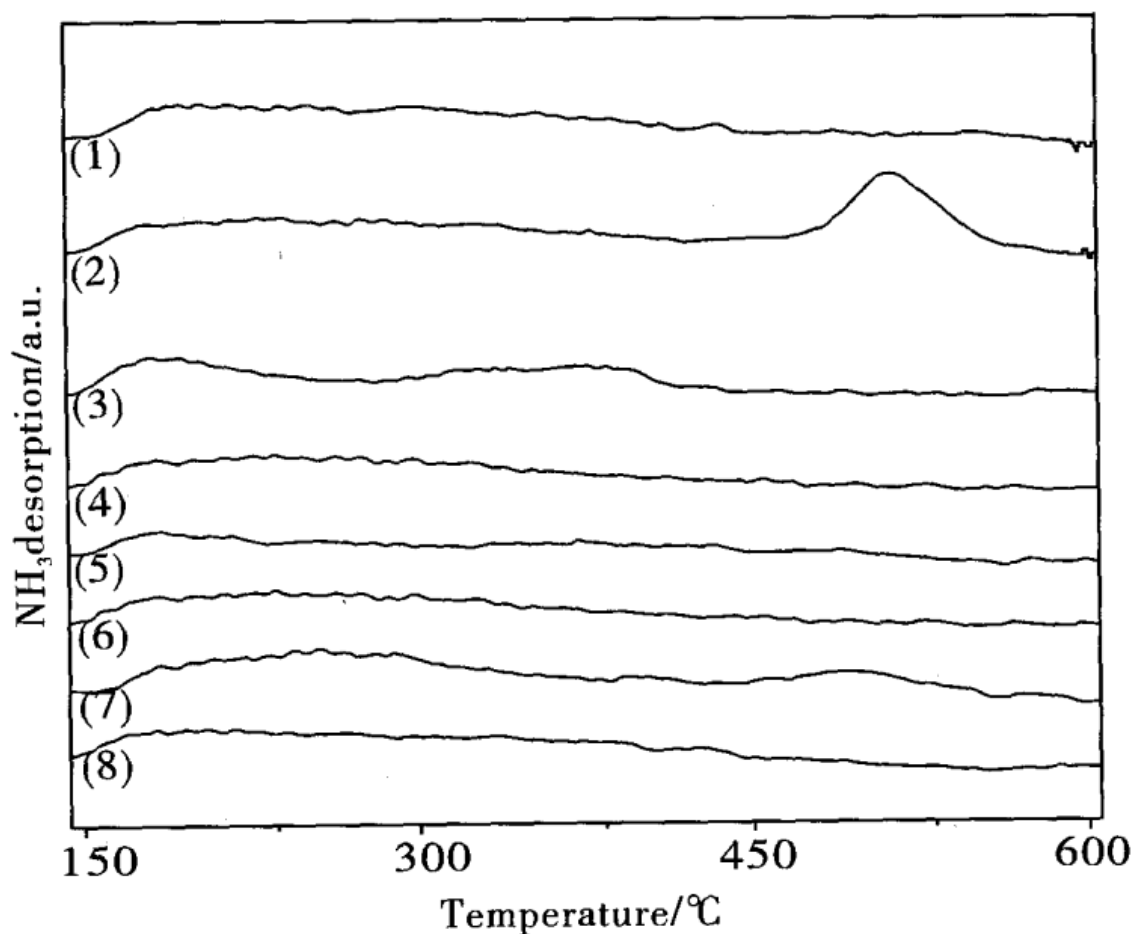


图 5-12 H β 用不同种类硝酸盐交换的 NH $_3$ - TPD 谱图

Fig. 5-12 NH $_3$ - TPD profiles of H β exchanged with different sorts of 1M M $_x$ (NO $_3$) $_y$. (1) Ce(NO $_3$) $_3$, (2) Ni(NO $_3$) $_2$, (3) Zn(NO $_3$) $_2$, (4) Co(NO $_3$) $_2$, (5) Fe(NO $_3$) $_3$, (6) Ca(NO $_3$) $_2$, (7) Cu(NO $_3$) $_2$, (8) Cr(NO $_3$) $_3$

5.3.6 硝酸镧浸渍 H β 的结果

图 5-13 为硝酸镧的不同负载量对甲苯酰化产率的影响。从图中可以看出,随着负载量的增加产率逐渐下降到最低,然后,产率又随着负载量的增加而增加。出现这种结果的原因可能是:刚开始负载在 H β 分子筛上的硝酸镧覆盖了部分酸位,而酰化反应主要是质子酸催化的,这样在负载量少的情况下反而降低了催化剂的催化性能。当负载量超过某一值时,虽然覆盖了部分的酸位,但这时起主要作用的是负载在其上的镧。据文献^[14]表明,镧离子



具有很强的拉电子能力,使得骨架中的 OH 基团极性更大,使得质子酸位的酸性增强。

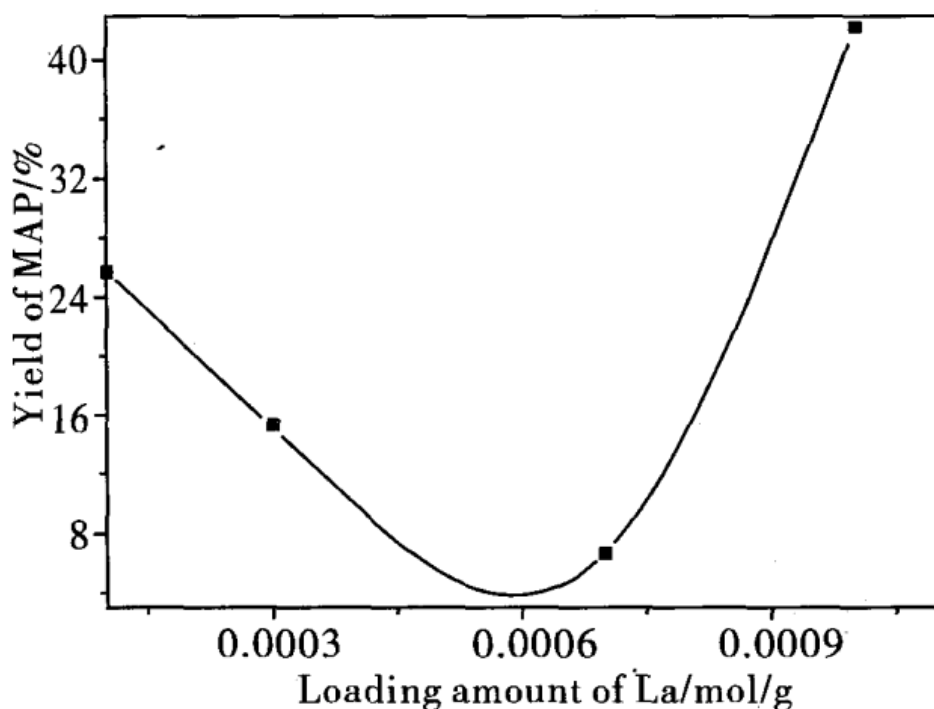


图 5-13 H β 用 0.5M 硝酸镧浸渍的结果

Fig. 5-13 The results of H β impregnated with 0.5M La(NO₃)₃:

H β /AA (w/w) = 0.8, t = 5 h, MB/AA (molar) = 20.

图 5-14 为 H β 分子筛负载硝酸镧的 NH₃ - TPD 谱图。从图中可以看出,负载硝酸镧的 H β 分子筛催化剂的酸强度都比 H β 分子筛的强,且强酸位的酸量也大得多,相应地,弱酸位的强度也增加了,酸量也增多了。虽然酸量和强度都多于和强于 H β 分子筛,但催化活性差于 H β ,这说明甲苯的酰化需在中等酸性的条件下进行。

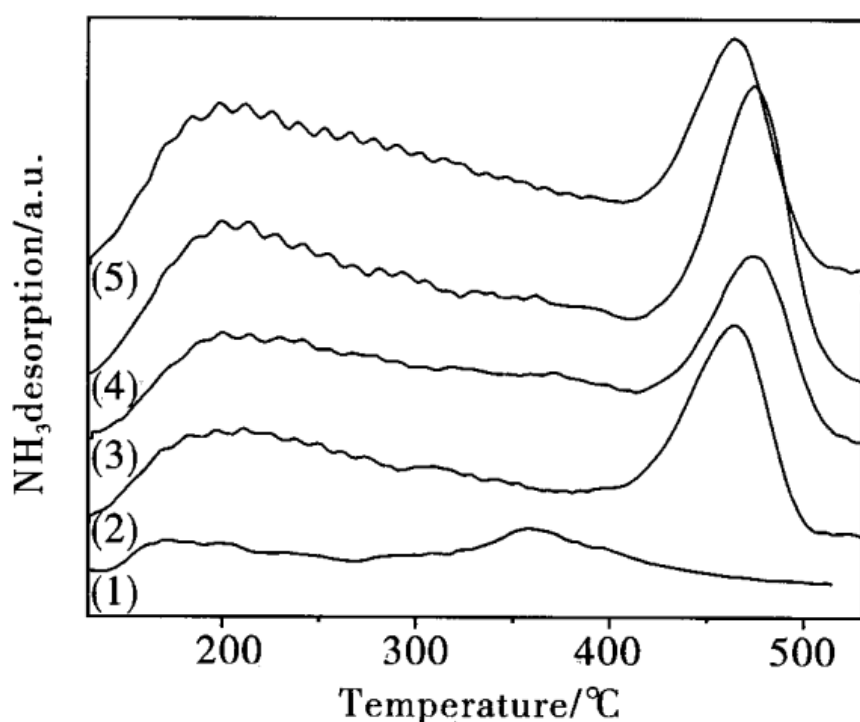


图 5-14 H β 和 H β 用硝酸镧浸渍的 NH $_3$ - TPD 谱图

Fig. 5-14 NH $_3$ - TPD profiles of H β prepared by different methods. (1) H β , H β impregnated with 0.5M La(NO $_3$) $_3$:

(2) 0.0001mol/g, (3) 0.0003 mol/g, (4) 0.0007mol/g (5) 0.001mol/g

5.3.7 相同负载量的硝酸盐浸渍的结果

选取与传统路易斯酸相对应的金属的硝酸盐负载于 HB 分子筛对甲苯的酰化作了进一步研究,结果见图 5-15,不管何种金属的硝酸盐负载于 HB 分子筛,催化性能都随负载量的增加而降低。

图 5-16 和图 5-17 分别为 HB 分子筛负载硝酸铝和硝酸铁催化剂的 NH $_3$ - TPD 谱图,分析谱图可见所有催化剂的酸强度都强于 HB 分子筛,强弱酸位的酸量都多于 HB 分子筛。

通过实验结果和催化剂的酸性表征,出现上述的结果的原因可能是,随着负载量的增加,分子筛的孔道逐渐被堵塞,表面积下降,酸位越来越少,剩余的大部分酸位也是由金属元素产生的 L 酸酸位,而上面提到过分子筛催化的甲苯酰化是由质子酸催化的。

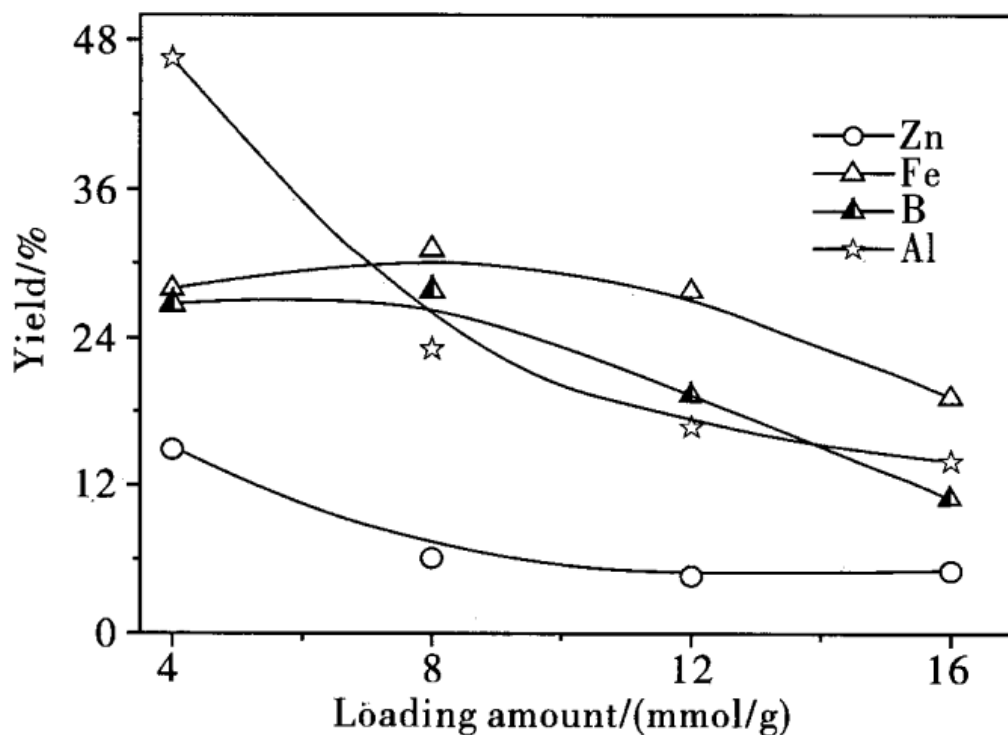


图 5-15 负载量相同的条件下 HB 用相同浓度的硝酸盐浸渍的结果

Fig 5-15 The results of HB impregnated with the same concentration nitrate in the same loadings; Conditions:

HB/AA (w/w) = 0.8, t = 5 h, MB/AA (molar) = 20.

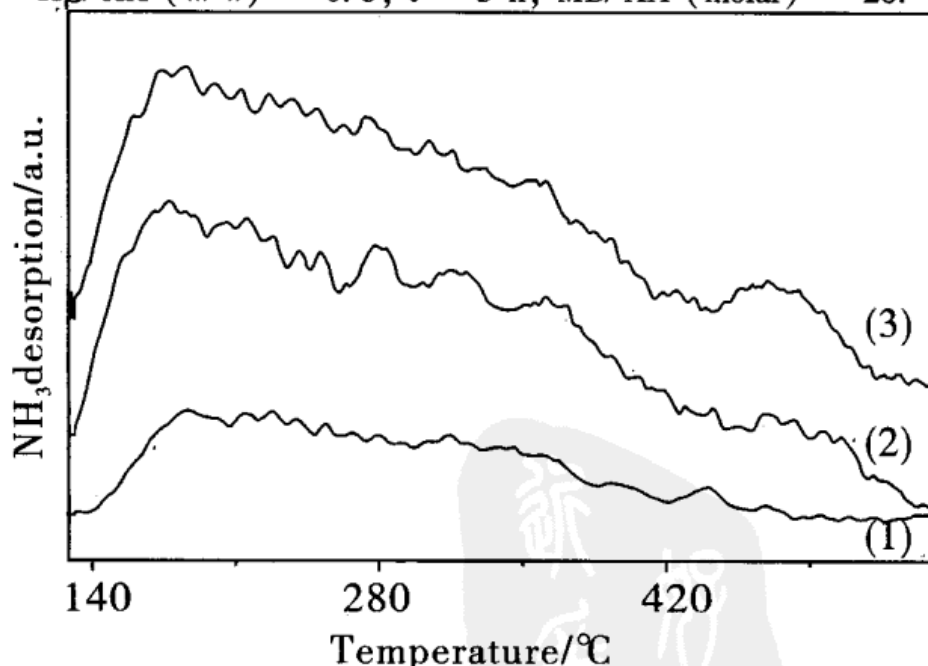


图 5-16 HB 和 HB 用不同量的硝酸铝浸渍的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 5-16 NH_3 -TPD profiles of HB impregnated with different loading amounts of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. (1) HB,

Loading amounts of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (2) 0.02 mol/g, (3) 0.04 mol/g

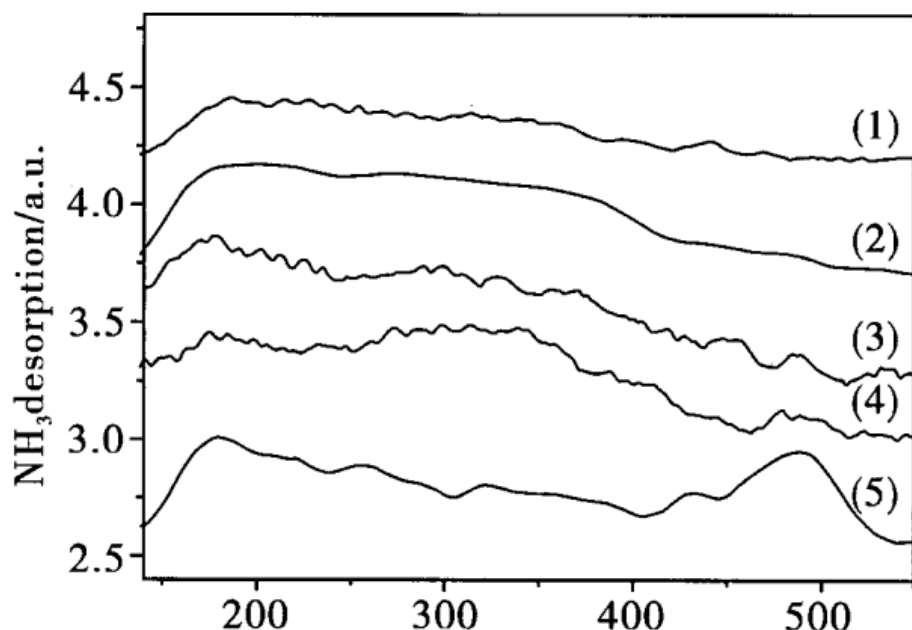


图 5-17 H β 和用硝酸铁溶液浸渍 H β 分子筛的 TPD 谱图
 Fig. 5-17 NH₃ - TPD profiles of H β impregnated with Fe(NO₃)₃;
 (1) H β ; (2) 0.001mol/g; (3) 0.002mol/g; (4) 0.004mol/g;
 (5) 0.005mol/g.

5.4 本章小结

(1) 通过对三种分子筛催化的甲苯酰化生成甲基苯乙酮 (MAP) 产率和对位选择性的比较, 发现三者催化活性顺序依次为 H β 、HY 和 HZSM-5(25) 分子筛, MAP 的产率高达 50% 以上, 对位选择性约为 98%。

(2) 以 H β 分子筛为催化剂, 通过正交实验确定了甲苯与乙酸酐酰化的较优反应条件: 温度 130℃、甲苯/乙酸酐摩尔比 20、催化剂/乙酸酐(重量)比 0.8。采用硝基苯作为溶剂时, 硝基苯/乙酸酐为 3.8ml/g, 以二氧化碳为溶剂时, 二氧化碳的压力应为 6.0MPa。

(3) 溶剂效应: a. 极性溶剂硝基苯和 1,2-二氯乙烷同为极性溶剂都使反应速率加快和选择性下降, 但是硝基苯使 MAP 的产



率提高而 1,2-二氯乙烷使 MAP 的产率下降。极性溶剂有利于酰基正离子的形成,对酰化反应有一定的促进作用,但使对位选择性下降;b. 非极性溶剂正己烷、正十六烷和二氧化碳,前二者都使 MAP 的产率下降,但是正己烷使选择性提高,而 CO_2 虽然对产率和选择性影响不大,却可延缓催化剂结焦失活。

(4)同样在 550°C 焙烧,但是高热速率条件下的焙烧使得转化率有所提高,这是因为在高热速率条件下的焙烧增强了内表面的催化活性,是由于在微孔中形成了骨架外铝物种^[4]。是由于具有催化活性的骨架外铝物种迁移到 HB 分子筛的外表面,因而增强了反应物的可接触性。另外,高热速率焙烧后再经酸处理的分子筛催化剂使得产率和对位选择性有所下降,酸处理提高了外表面的催化活性,是由于把具有催化活性的铝物种从微孔中萃取出来和硅羟基的形成,选择性差别主要是形成骨架外物种。

(5)无机酸硼酸和磷酸交换 HB 的分子筛都使甲基苯乙酮 (MAP) 的产率下降,而对位选择性都是增加的,这表明酸处理脱除了骨架外铝物种,减小外表面酸位,虽然降低了催化活性,但提高了对位选择性。

(6)有机酸草酸处理的 HB 分子筛对 MAP 产率和选择性的影响不大,用酒石酸处理的结果中甲基苯乙酮 (MAP) 的产率随交换次数的增多而逐渐减小,选择性逐渐增大。

(7)分子筛催化的甲苯与乙酸酐的酰化与传统的酰化不同,质子酸催化更有利。

(8)负载硝酸镧的 HB 分子筛催化剂的酸性都比 HB 分子筛的强,且强酸位的酸量也大得多,相应地,弱酸位的强度增加酸量增多。虽然酸量和强度都多于和强于 HB 分子筛,但催化活性差于 HB,这一方面说明甲苯的酰化需在中强酸条件下进行,另一方面结合试验结果看酸量不能太多。

(9)HB 分子筛负载硝酸铝、硝酸锌、硝酸铁和硼酸催化剂酸



强度都强于 HB 分子筛,强弱酸位的酸量都多于 HB 分子筛,但甲苯的酰化结果都不如 HB 分子筛。原因是随着负载量的增加,分子筛的孔道逐渐被堵塞,表面积下降,酸位越来越少,剩余的大部分酸位也是有金属元素产生的 L 酸酸位,而上面提到过分子筛催化的甲苯酰化是由质子酸催化的。

参考文献

1. March, J. *Advanced Organic Chemistry* (4th ed). Wiley, New York, 1992. 50 - 52.
2. Kurek, P. R. Acylation of aromatic compounds by acid anhydrides using solid acid catalysts. US. Patent: 5126489, 1992.
3. 王国良, 刘金龙, 秦如意等. 改性对 β 沸石表面酸性及丙烯水合醚化反应性能的影响. *燃料化学学报*, 2002, 30 (4): 353 ~ 357.
4. 王锋, 房克功, 李晓波等. 丙烯在 ZSM - 5 沸石上齐聚反应的研究. *燃料化学学报*, 2003, 31 (3): 240 ~ 244.
5. Corma, A. Inorganic solid acids and their use in acid - catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem Rev*, 1995, 95 (3): 559 ~ 601.
6. R. Glaser, J. The study of 1 - propylation of naphthalene over zeolites in the presence of CO_2 . Weitkamp, in: M. M. J. Treacy (Ed), *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th Meeting. Vol. 2*, Materials Research Society, Warrendale, PA, 1999. 1447 ~ 1448.
7. Vieville, C. ; Mouloungui, Z. Esterification of oleic acid by methanol catalyzed by p - toluenesulfonic acid and the cation - exchange resins K2411 and K1481 in supercritical carbon



- dioxide. Gaset , A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32 (9), 2065 ~ 2068.
8. 胡拖平, 秦张峰, 王建国. 高压 CO_2 存在下的乙醇/乙酸酯化反应. *石油化工*, 2004, 33(4): 335 ~ 337.
 9. 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛的结构与合成. 吉林大学出版社, 1987, 8. P19.
 10. Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa. Diffuse reflectance infrared and temperature - programmed decomposition studies of (η^6 - anisole) tricarbonylchromium (0) on NaX zeolite, *Microp. Mesop. Mater*, 2000, 37(3): 271 ~ 279.
 11. P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. van der waal, et al., Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity, *J. Catal*, 1998, 180: 234 ~ 244.
 12. H. K. Heinichen and W. F. Hölderich. Acylation of 2 - methoxynaphthalene in the presence of Modified zeolite HBEA, *J Catal*, 1999, 185(2): 408 - 414.
 13. C. Gauthier, B. Chiche, A. Finiels P. Geneste, *J. Mol. Catal*, 1989, 50: 219 ~ 222.
 14. The Role of Polyvalent Cations in Developing Strong Acidity: A Study of Lanthanum - Exchanged Zeolites, *J Catal*, 1990, 125: 123 ~ 131.





第6章 杂多酸催化的甲苯与 乙酸酐酰化反应

在第5章的工作中,研究了用分子筛催化甲苯与乙酸酐的酰化反应^[1],本章研究其他类型的固体酸催化剂。

杂多酸具有较强酸性,特别在有机介质中,杂多酸的摩尔催化活性可达 H_2SO_4 的 100 ~ 1000 倍^[2]。这使得反应可在低的催化剂浓度和较低的温度下进行。此外,杂多酸相对稳定、无毒、安全和易处理,且不产生像硫化、氯化 and 硝化等这些副反应,作为一类新型催化材料,近年来已引起广泛的重视,在炼油、化工及精细化工领域中显示出广阔的应用前景,在烯烃水合、烷基化及异构化等反应过程中获得了成功的应用^[3,4]。但是由于杂多酸的表面积 ($< 10\text{m}^2/\text{g}$) 很小,因此用作固体催化剂时常需要将其负载化以增大比表面积,使活性组分得到充分利用。已采用多种载体来负载杂多酸,普遍认为 SiO_2 是最理想的载体之一^[5,6]。

针对上述问题,本章对 SiO_2 等不同载体负载 12 - 磷钨酸(简记为 PW) 催化剂的织构、热稳定性以及酸性进行表征,并在此基础上对甲苯与乙酸酐(AA) 酰基化反应制甲基苯乙酮(MAP) 的催化活性进行详细研究。

6.1 催化剂制备

不同载体负载 12 - 磷钨酸采用饱和浸渍法制得。部分载体在使用前用盐酸浸泡数小时,经去离子水把盐酸洗净后,在一定温度下焙烧 3h; 12 - 磷钨酸放在烘箱内 60°C 下烘 1h。载体在 PW 的无水甲醇溶液中浸渍 10h,然后在低温 ($100 \sim 120^\circ\text{C}$) 下烘 2 ~ 3h,



再在高温(100 ~ 500℃)下焙烧 3h。

6.2 磷钨酸的 TGA 表征

杂多酸主要包括三种类型的水分子:结晶水、结合水和组成水。结晶水数目在多阴离子结构中变化较大,由于它可以自由进出,具有沸石性,所以又称为沸石水。结合水指在杂多酸中,一部分质子以水合氢离子形式存在。组成水是指组成多阴离子骨架的氢和氧。对于刚从溶液中析出的杂多化合物,还存在因吸附而带来的水分子,即吸附水。

杂多酸催化剂通常需在 150 ~ 300℃ 下活化^[2],其中水的含量及其稳定性对催化性能有很大的影响,诸如 PW 的酸强度、质子位数量和催化剂的失活等,因而催化剂的预处理显得十分必要。图 6-1 是母体 PW 的 TGA 图。从图可以看出主要有三个峰:(1)在低于 100℃ 处的峰,可归属于物理吸附水的脱除;(2)在 100 ~ 280℃ 间出现的峰,可归属于 PW 结构水的脱除,每个 Keggin 单元失去大约 6 分子水,对应于 $H_3W_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ 的脱水;(3)约在 470℃ 处出现的峰,对应于酸质子的失去(1.5 分子水),这时 Keggin 结构被破坏,PW 开始分解^[7]。

6.3 SiO_2 作为载体的结果

6.3.1 PW/ SiO_2 催化剂的比表面积和孔结构

PW/ SiO_2 催化剂的比表面积、平均孔径及孔容数据如表 6-1 所示。磷钨酸(PW)的比表面积很小,仅有 $6.2m^2/g$ 。而 PW 负载在 SiO_2 载体上之后,比表面积大大增加。PW 的负载量为 20% 时,PW/ SiO_2 表面积最大;负载量由 20% 增加到 50% 时,比表面积由 $70.9m^2/g$ 减小到 $32.6m^2/g$,孔容由 $0.14cm^3/g$ 降低到



0.04 cm³/g, 孔径由 8.1 nm 减小到 4.6 nm。另外, 焙烧温度在 100 ~ 300℃ 间的增加, PW/SiO₂ 的表面积和孔结构随焙烧温度变化很小, 但在较高温度 (500℃) 下焙烧, 比表面积则有所减小, 这进一步说明了 PW 结构在 300℃ 以下有较好的热稳定性。

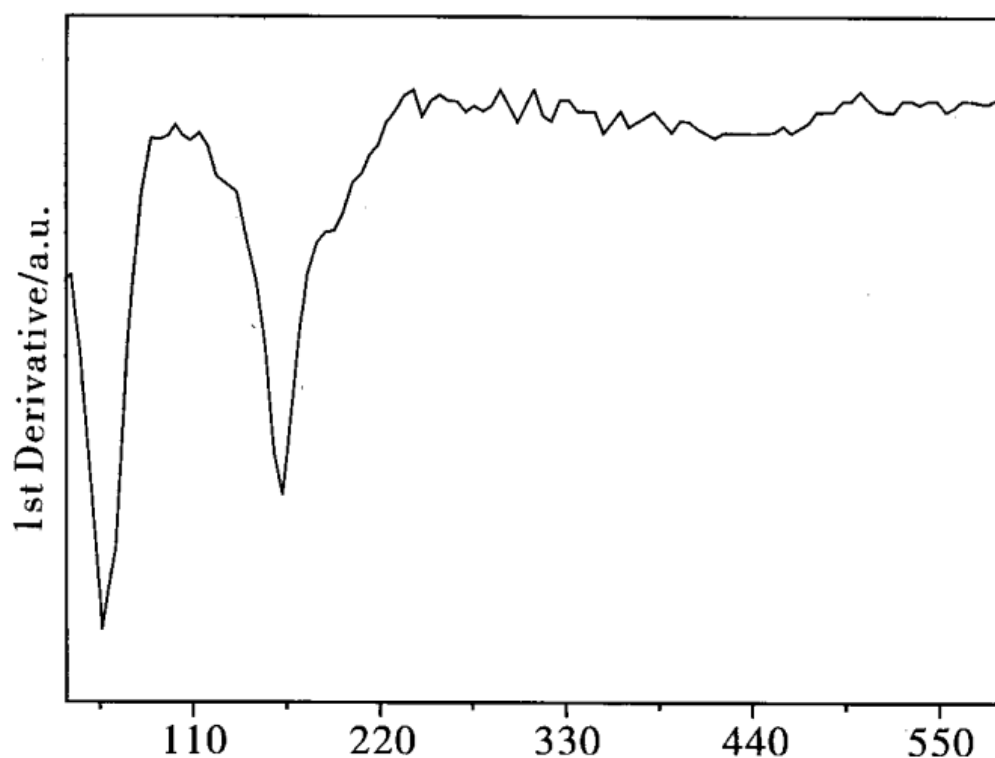


图 6-1 H₃PW₁₂O₄₀ 水合物的 TGA 谱图

Fig. 6-1 TGA of H₃PW₁₂O₄₀ hydrate

表 6-1 不同杂多酸催化剂的比表面积, 平均孔径和孔容

Table 6-1 BET Surface Area and Porosity of PW/SiO₂ Catalysts

Catalyst	Calcination - Temperature (°C)	BET Surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
PW		6.2	0.01	9.4
SiO ₂	500	107.8	0.19	7.1
PW(20%)/SiO ₂	300	70.9	0.14	8.1
PW(35%)/SiO ₂	300	41.2	0.06	6.2



续 表

Catalyst	Calcination - Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	BET Surface area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)
PW(50%)/ SiO_2	300	32.6	0.04	4.6
PW(40%)/ SiO_2	100	35.7	0.04	4.7
PW(40%)/ SiO_2	300	35.8	0.04	4.3
PW(40%)/ SiO_2	300	25.7	0.04	6.3

6.3.2 PW/ SiO_2 的 NH_3 - TPD

图 6-2 是不同负载量 PW/ SiO_2 (焙烧温度为 300°C) 的 NH_3 - TPD 谱图。主要有强酸位和弱酸位两个峰,随着负载量从 20% 增加到 40%,总酸量逐渐增加(主要是强酸位的酸量增加)。随着负载量的增加,PW 进一步扩散到 SiO_2 的孔内,最终由单层分散变为多层或堆积的状态。

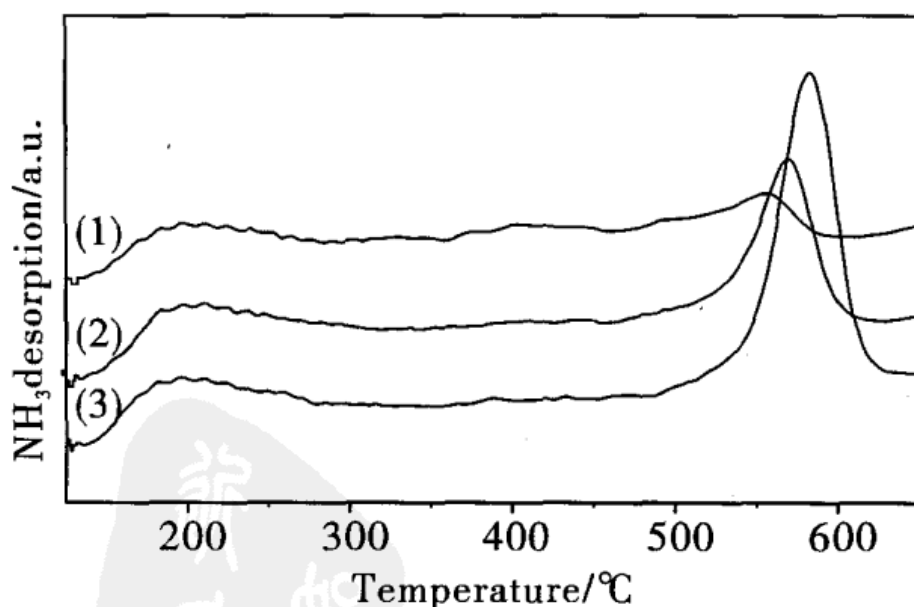


图 6-2 不同负载量的 PW/ SiO_2 在 300°C 焙烧时的 NH_3 - TPD 谱图

Fig. 6-2 NH_3 - TPD profiles of PW/ SiO_2 with different loading calnined at 300°C . (1) 20%, (2) 30%, (3) 40%.



图6-3 是不同焙烧温度 PW(40%)/SiO₂ 的 NH₃ - TPD 谱图。分别在 170℃ 和 580℃ 左右出现强弱两个峰,而且随着焙烧温度的升高,总趋势是酸量增加。随着焙烧温度的升高,杂多酸会在表面迁移,有利于其在 SiO₂ 表面上的分散。对于弱酸位来说,在 450℃ 焙烧时酸量最多;对于强酸位来说,在 150 ~ 300℃ 焙烧时酸强度基本不变,而焙烧温度为 450℃ 时酸强度有所减弱。

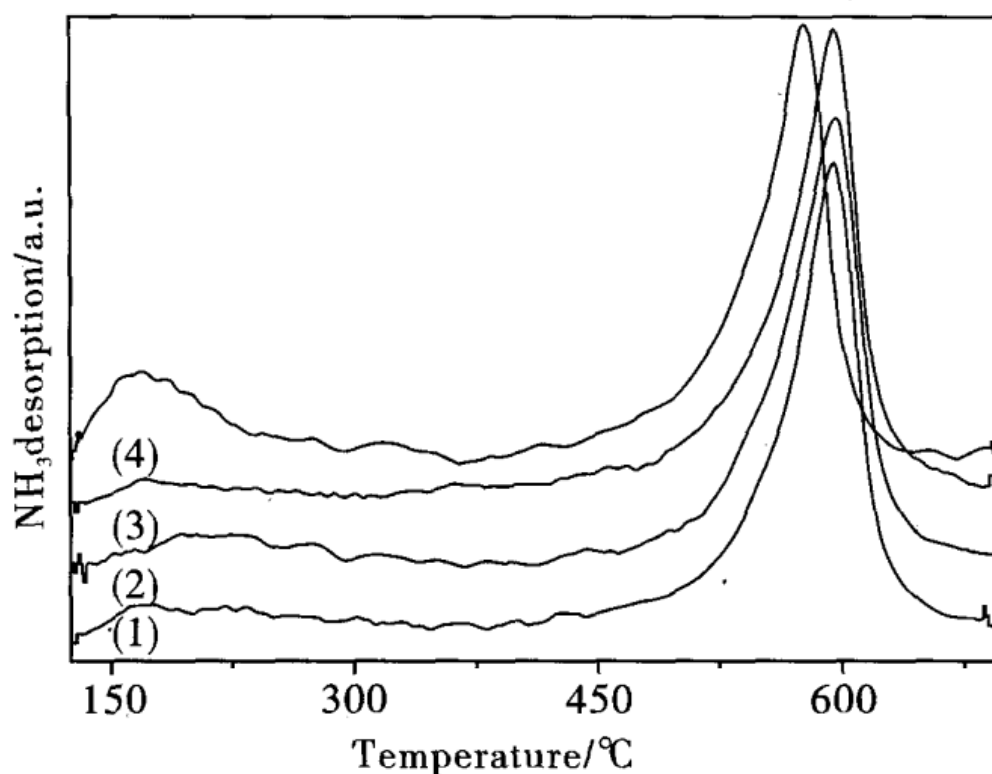


图6-3 40% PW/SiO₂ 在不同焙烧温度的 NH₃ - TPD 谱图

Fig. 6-3 NH₃ - TPD profiles of 40% PW/SiO₂ calcined at different temperatures. (1) 150℃ (2) 200℃ (3) 300℃ (4) 450℃

6.3.3 PW/SiO₂ 的 XRD 表征

图6-4 为不同负载量的 PW/SiO₂ (300℃ 焙烧) 的 XRD 谱图。从图中可以看出,随着负载量的增加, SiO₂ 在 2θ 为 26° 时的衍射峰越来越不明显,相应地, PW 在 SiO₂ 上的晶相衍射峰逐渐变强,当负载量超过 35% 后, PW 的晶相衍射峰已非常明显。这说明 PW 在 SiO₂ 的分散效果越来越差,出现了多层分散,而实用 PW/SiO₂



催化剂上 PW 负载量则不宜太高。考虑到 PW 会从载体上部分溶脱,所以选取 PW 负载量为 40%。

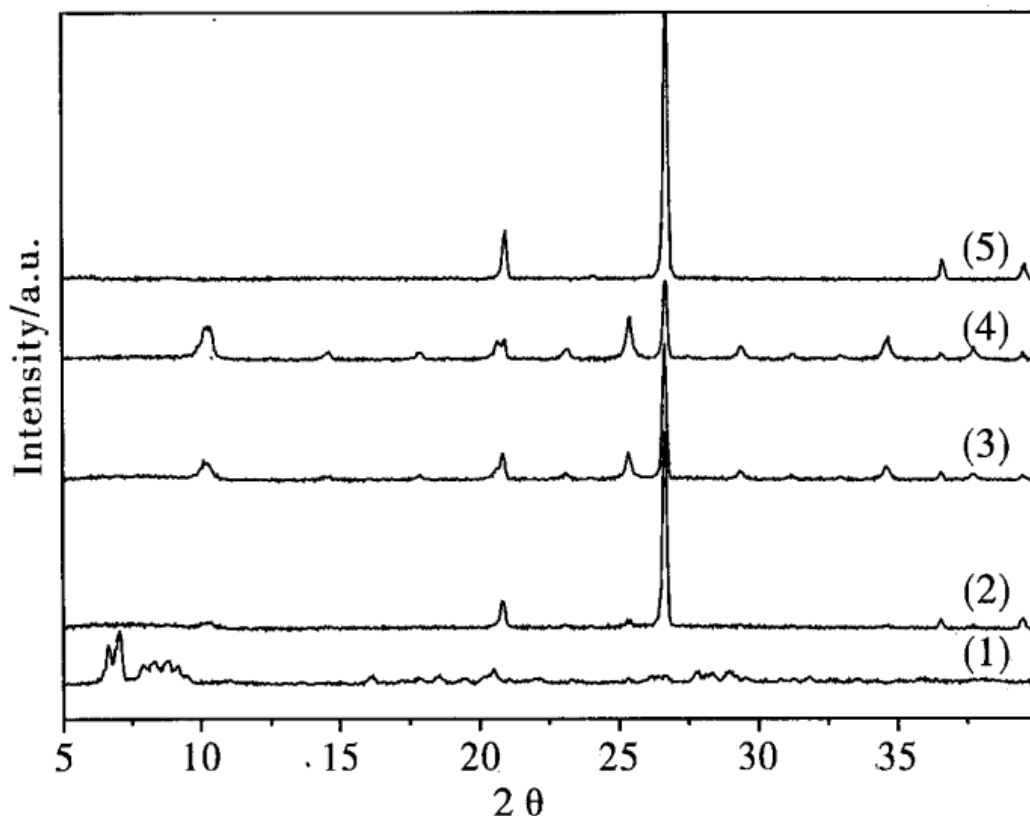


图 6-4 不同负载量的 PW/SiO₂ 在 300℃/3h 焙烧的 XRD 谱图

Fig. 6-4 XRD patterns of PW/SiO₂ catalysts with different loading calcined at 300℃/3h. (1) PW (2) PW (20%)/SiO₂ (3) PW(35%)/SiO₂ (4) PW(50%)/SiO₂ (5) SiO₂

图 6-5 是不同温度焙烧 PW(40%)/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图。PW 衍射峰的相对强度反映了 PW 在 SiO₂ 上的分散情况。尽管各种样品的 PW 负载量相同,但它们的衍射峰相差很大。随着焙烧温度的增加,PW 在 SiO₂ 载体上的晶相衍射峰逐渐变小,这说明在实验范围内焙烧温度的升高促进了 PW 在 SiO₂ 上的分散。

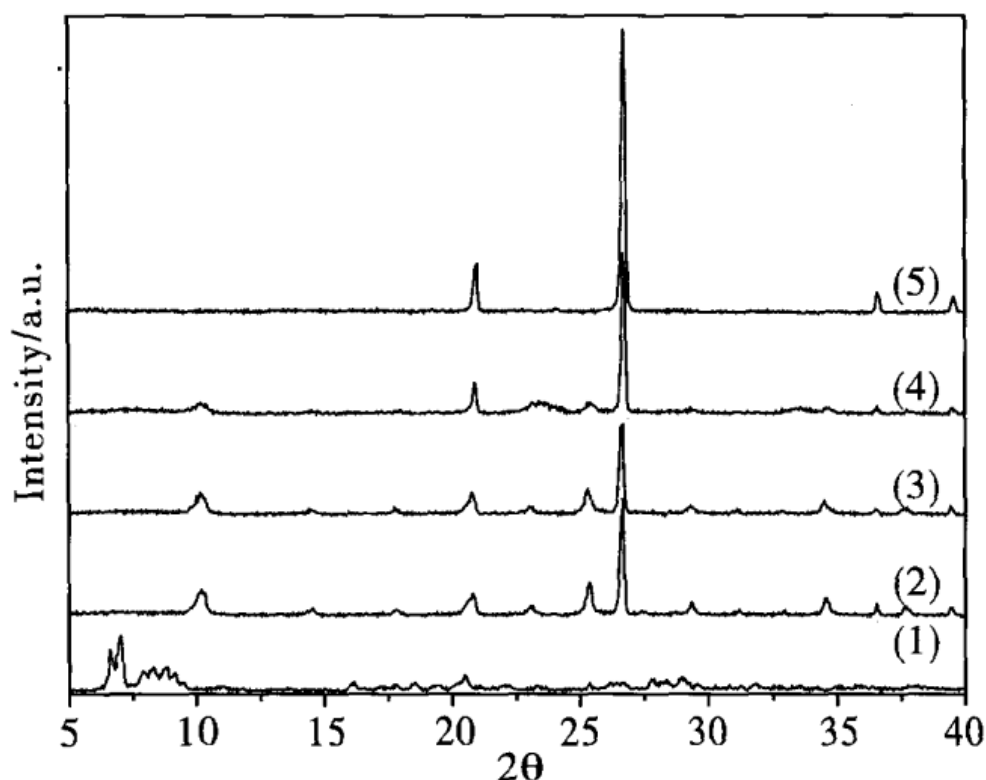


图 6-5 PW, SiO_2 和 $\text{PW}(40\%)/\text{SiO}_2$ 在不同温度焙烧的 XRD

Fig. 6-5 XRD patterns of $\text{PW}(40\%)/\text{SiO}_2$ catalysts calcined different temperatures. (1) PW (2) 100°C (3) 300°C (4) 500°C (5) SiO_2

6.3.4 酰化反应活性评价

(1) PW 负载量对 MAP 产率的影响: 图 6-6 是 PW 负载量对 MAP 产率的影响。当负载量为 20% 时, 产率很低, 这是因为在较低负载量时, 由于杂多酸与载体的相互作用, 酸性减弱了, 而且还易被载体或反应物中的杂质毒化。随着负载量的增加, 产率逐渐增加, 即随负载量的增加催化活性增加, 这是因为磷钨酸负载在 SiO_2 后, 分散在多孔载体的表面上, 增加了有效活性表面, 导致催化活性提高。

图 6-2 中不同 PW 负载量 PW/SiO_2 的 NH_3 -TPD 谱图显示催化剂的酸性随着负载量的增加而增加, 而 MAP 产率随 PW 负载量的提高则说明甲苯与乙酸酐的酰化需在较强的酸性环境下进行。



图 6-4 中的 XRD 谱图则显示 PW 负载量在 35% 时, PW 在载体上的分散度仍然较好。

反应结果表明, PW 负载量超过 40% 后, MAP 产率的增加趋于平缓。因此对于甲苯与乙酸酐酰化反应来说, PW/SiO₂ 催化剂中 PW 负载量控制在 40% 为宜。

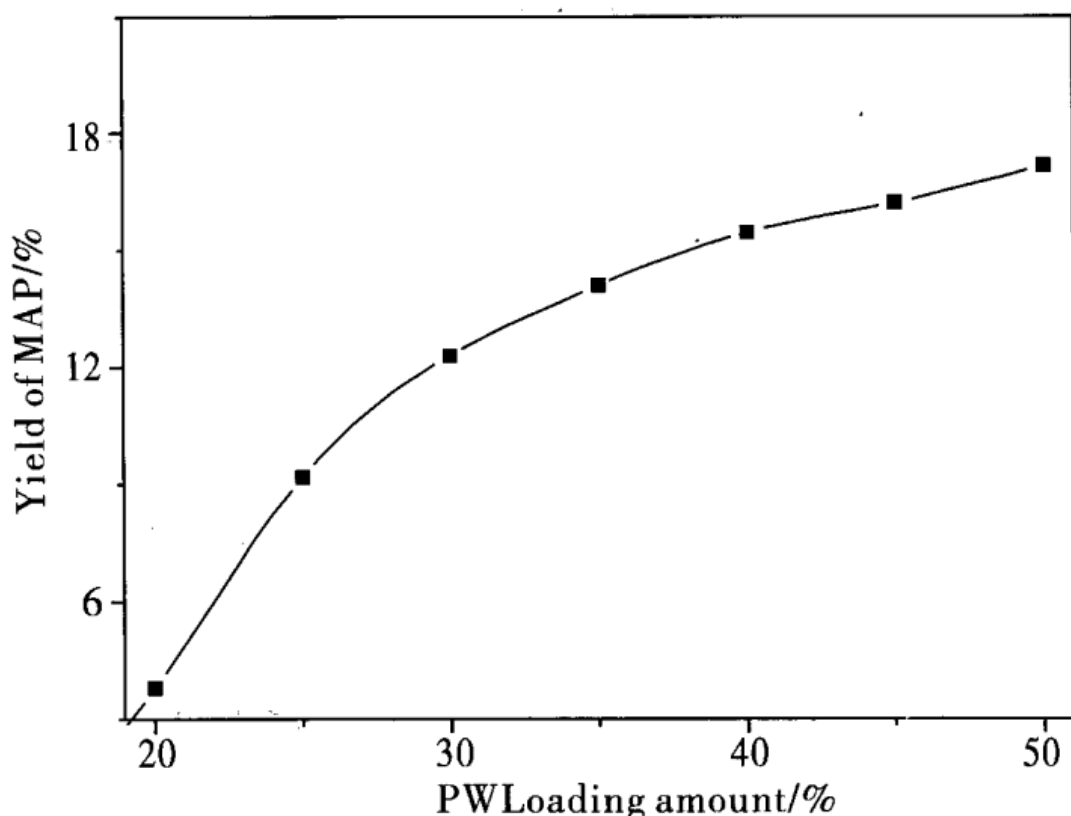


图 6-6 PW 不同负载量的 PW/SiO₂ 催化剂对 MAP 产率的影响

Fig. 6-6 Effect of PW loading on the yield of MAP:

T/AA (molar) = 20, T = 130°C, t = 5h, catalyst/AA (w/w) = 0.8

(2) 不同焙烧温度对 MAP 产率的影响: 图 6-7 是 PW (40%)/SiO₂ 催化剂焙烧温度对酰化反应 MAP 产率的影响。在焙烧温度为 200°C ~ 300°C 时, 催化活性最佳。由图 6-1 的 TGA 数据可以看出, 当焙烧温度超过 280°C 后, 每个 Keggin 单元中约失去 6 分子的水, 这时的 PW 处于中强酸性, 焙烧温度超过 300°C, 酸



强度增加会加快催化剂失活,而且杂多酸可能部分分解。图 6-3 的 NH_3 -TPD 谱图显示 300°C 焙烧的催化剂酸量适中,适宜甲苯与乙酸酐的酰化反应进行。图 6-5 的 XRD 谱图显示, 300°C 焙烧的催化剂,PW 在载体 SiO_2 上的分散最好。

以上这些都说明,PW(40%)/ SiO_2 催化剂较适宜的焙烧温度为 300°C 。

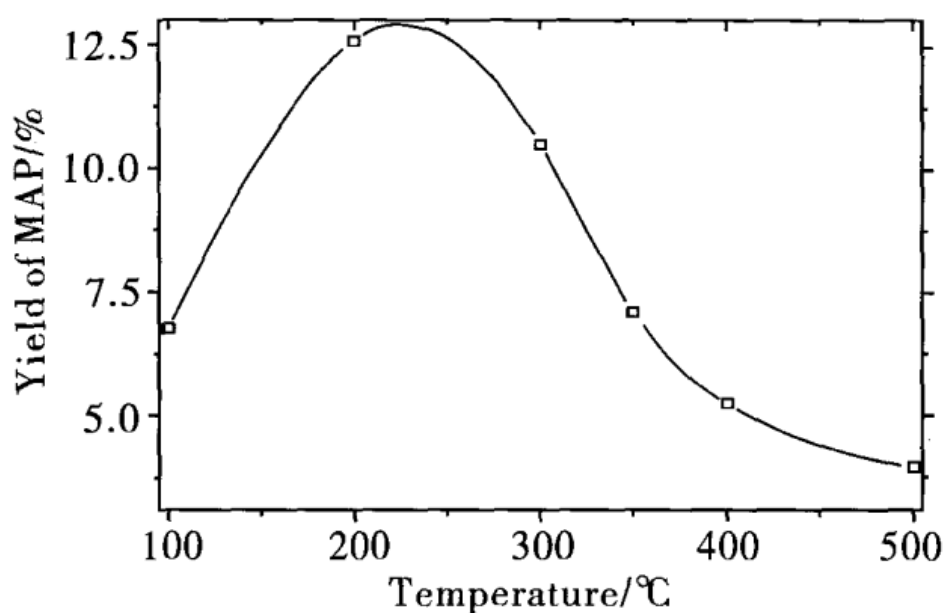


图 6-7 PW(40%)/ SiO_2 在不同焙烧温度对 MAP 产率的影响

Fig. 6-7 Effect of calcination

temperature on the yield of the acylation of toluene:

T/AA (molar) = 20, $T = 130^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$, catalyst/AA (w/w) = 0.8

(3) 催化剂与乙酸酐质量比对 MAP 产率的影响:图 6-8 考察了催化剂与乙酸酐质量比对 MAP 产率的影响,结果表明,随着质量比增加,MAP 产率起初逐渐增加,当质量比为 2.2 时,MAP 产率达到最高,随后 MAP 产率随着质量比增加而降低。这可能是由于催化剂添加量过多,酸位数量增多,反应速率加快,催化剂孔内发生二级反应或更复杂的反应,致使催化剂易失活,降低了总的催化活性。

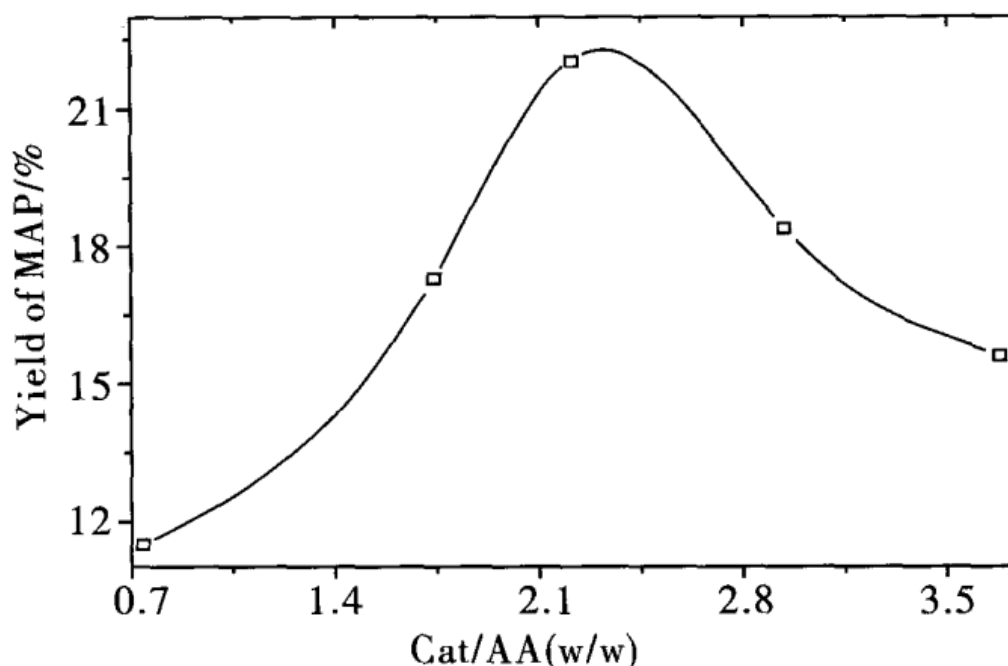


图 6-8 PW/(40%)SiO₂ 催化剂用量对 MAP 的影响

Fig. 6-8 Effect of catalyst amounts on the yield of MAP;

T/AA (molar) = 20, T = 130°C, t = 5h

6.4 AC 作为载体的结果

6.4.1 PW/AC 的比表面积和孔结构

PW/AC 催化剂的比表面积、平均孔径和孔容数据如表 6-2 所示。磷钨酸(PW)的比表面积很小,仅有 6.2m²/g。而 PW 负载在 AC 载体上之后,比表面积大大增加。PW 的负载量为 20% 时, PW/AC 表面积最大;负载量由 20% 增加到 50% 时,表面积由 587.0m²/g 减小到 373.1m²/g, 孔容由 0.30cm³/g 降低到 0.19cm³/g,孔径几乎不变。另外,在 PW 负载量相同时,随着焙烧温度从 100~400°C 升高,比表面积在 300°C 焙烧时出现一极大值,而后减小到 58.9m²/g,由此可见焙烧温度为 300°C 时最佳。

6.4.2 PW/AC 的 XRD 表征

图 6-9 是不同焙烧温度 PW(30%)/AC 催化剂的 XRD 谱图,其中 PW 衍射峰的相对强弱反映了 PW 在 AC 上的分散情况。



从图可见,在 300℃ 焙烧时,几乎看不到 PW 的衍射峰,这时 PW 在 AC 上的分散最好,因而选取 PW/AC 催化剂的焙烧温度为 300℃。

表 6-2 不同杂多酸催化剂的比表面积、平均孔径和孔容

Table 6-2 BET Surface Area and Porosity of PW/AC Catalysts

Catalyst	Calcination Temperature(℃)	BET Surface area(m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)
PW		6.2	0.01	9.4
AC		905.8	0.47	2.1
PW(40%)/AC	100	342.3	0.19	2.2
PW(40%)/AC	300	355.8	0.19	2.2
PW(40%)/AC	400	58.9	0.07	4.8
PW(20%)/AC	300	587.0	0.30	2.0
PW(35%)/AC	300	488.3	0.25	2.0
PW(50%)/AC	300	373.1	0.19	2.1

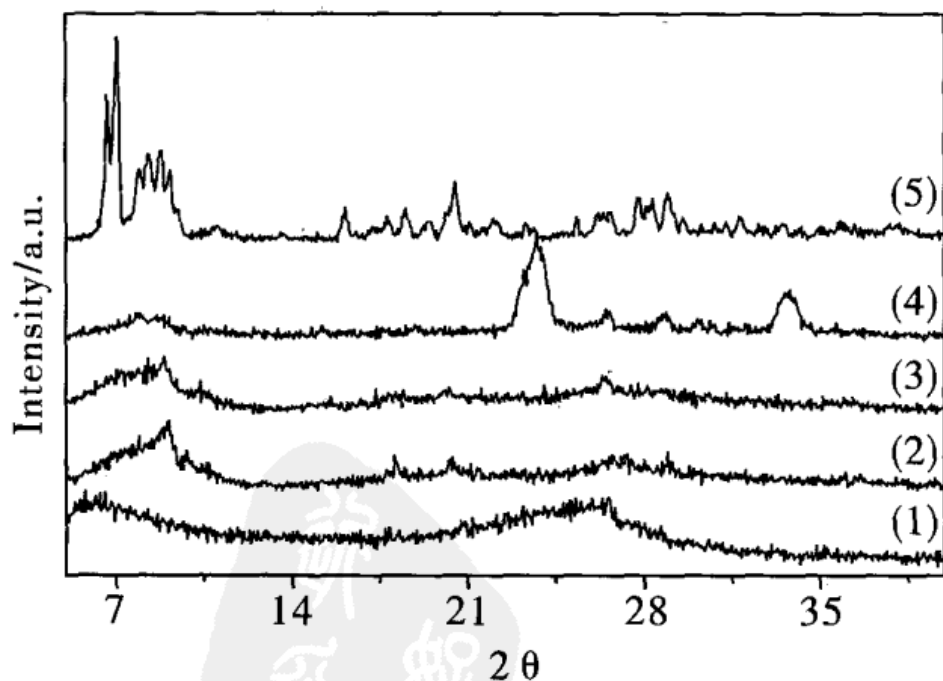


图 6-9 PW, AC 和 PW(30%)/AC 在不同温度焙烧的 XRD

Fig. 6-9 XRD patterns of 40% PW/AC catalysts calcined at different temperatures. (1) AC (2) 100℃ (3) 300℃ (4) 400℃ (5) PW



图 6-10 为不同负载量的 PW/AC(300℃焙烧)的 XRD 谱图。可以看出,随着负载量从 20% 增加到 50%,PW 在 AC 上的晶相衍射峰越来越强。当负载量为 20% 时,还基本上看不到 PW 的衍射峰,说明 PW 在 AC 上的吸附为单层吸附,而负载量超过 35% 时, PW 的衍射峰非常明显,这可能是 PW 在 AC 表面多层吸附或堆积,这也可由前面 PW/AC 比表面积随负载量的增加而减小得到进一步证明。

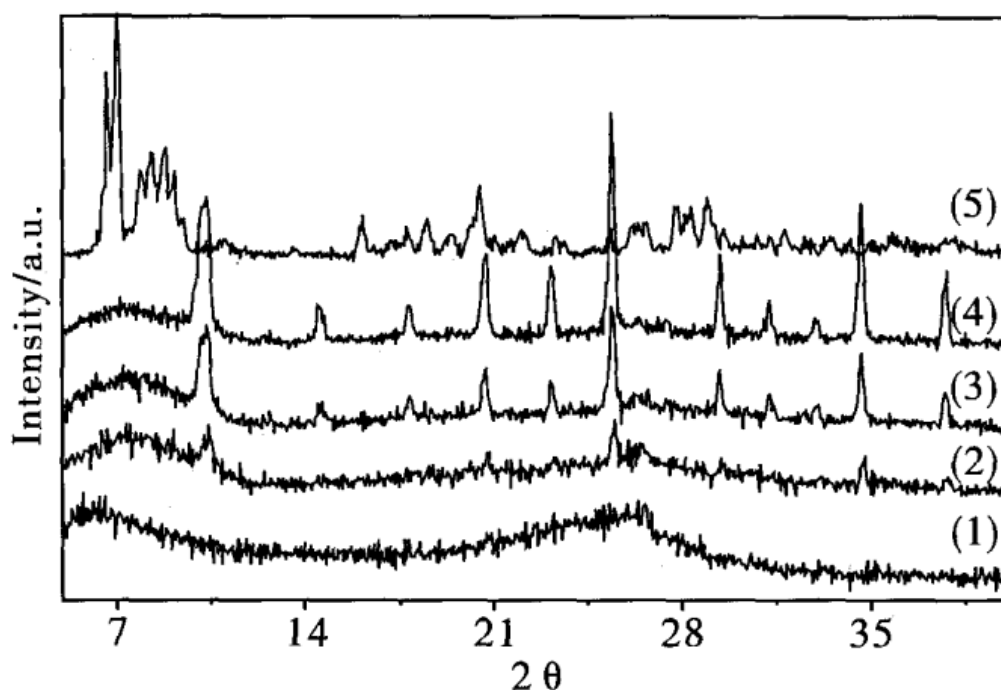


图 6-10 不同负载量的 PW/AC 在 300℃/3h 焙烧的 XRD 谱图

Fig. 6-10 XRD patterns of PW/AC catalysts with different loadings calcined at 300℃/3h. (1) AC (2) 20% (3) 35% (4) 50% (5) PW

6.4.3 酰化反应活性评价

图 6-11 是 PW 负载量对 MAP 产率的影响。从图可见,随着负载量的增加,MAP 的产率逐渐增加,当负载量为 30% 时 MAP 的产率达到最大值,而后随负载量的增加产率逐渐减小。在负载量小时,由于 PW 与 AC 之间强烈的相互作用,使得负载型催化剂的酸强度降低,而负载量较高时由于 PW 在 AC 表面的堆积使得比表面积减小,有效的活性酸中心数减少,催化性能下降。

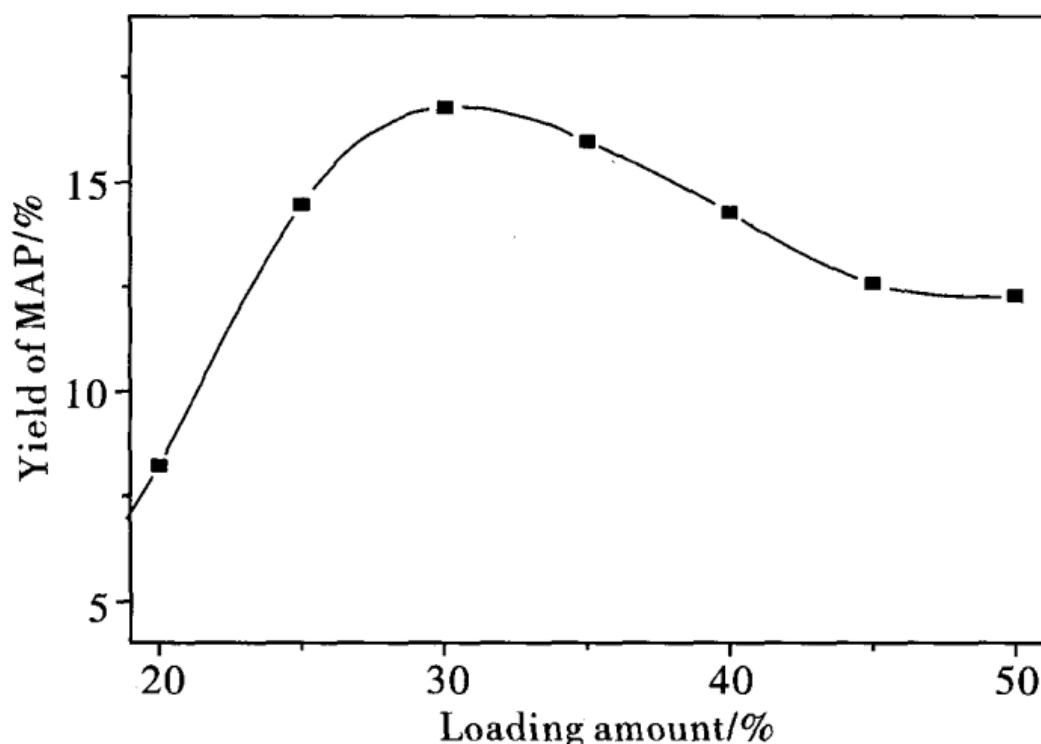


图 6-11 PW 不同负载量的 PW/AC 对 MAP 产率的影响

Fig. 6-11 Effect of PW loading on the yield of MAP:

T/AA (molar) = 20, $T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{h}$, catalyst/AA (w/w) = 0.8

(1) PW 负载量对 MAP 产率的影响: 图 6-10 中不同 PW 负载量 PW/AC 的 XRD 谱图显示在负载量为 20% 时, PW 在 AC 上的吸附为单层, 而超过 35% 时为多层。这也说明选取 PW 在 AC 上的负载量为 30% 为宜。

(2) 不同焙烧温度对 MAP 产率的影响: 催化剂的活化对催化性能有很大的影响, 即会影响 PW 杂多酸的酸强度、质子位数量和催化剂的寿命, 过量的水减弱了 HPA 的酸强度, 降低了催化活性, 但是, 脱水提高了酸强度减小了酸位数量, 同样也降低了催化活性, 因而选择适宜的焙烧温度对催化剂的催化性能是很关键的。

图 6-12 是 PW(30%)/AC 催化剂焙烧温度对酰化反应 MAP 产率和对位选择性的影响。从图可见当焙烧温度在 300°C 附近时, MAP 的产率达到最大值, 即催化活性最佳, 结合图 6-1 的



TGA 数据可以看出,当焙烧温度超过 280℃ 后,每个 Keggin 单元中约含 6 分子的水,这时的 PW 处于中强酸性。图 6-9 的 PW (30%)/AC 催化剂的 XRD 谱图显示在 300℃ 焙烧时, PW 在 AC 上的分散最好,这些都说明选取 PW (30%)/AC 的焙烧温度为 300℃ 为宜。

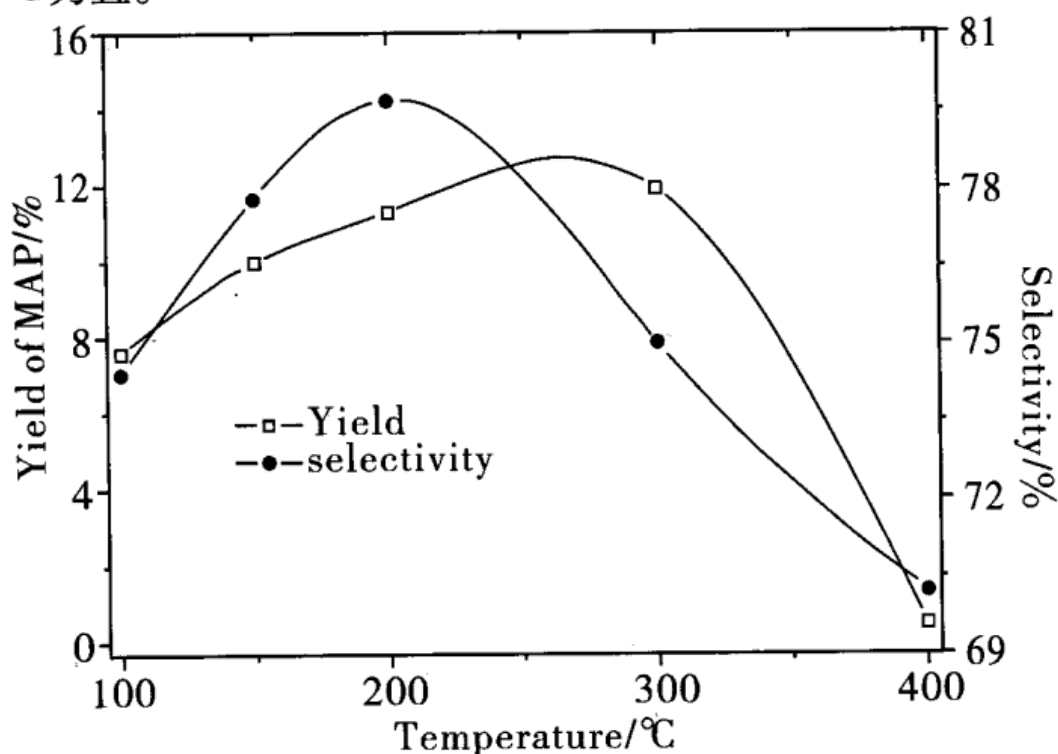


图 6-12 PW(30%)/AC 在不同焙烧温度对 MAP 产率的影响

Fig. 6-12 Effect of calcinations temperature on the yield of toluene:

$T/AA(\text{molar}) = 20$, $T = 130^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$, $\text{catalyst}/AA(\text{w/w}) = 0.8$

(3) 催化剂与乙酸酐质量比对 MAP 产率的影响:图 6-13 考察了催化剂与乙酸酐质量比对 MAP 产率和选择性的影响。结果表明,随着质量比增加,当质量比为 2.1 时,产率和选择性达到最大,但质量比超过 2.1 后,MAP 产率急剧下降,这是由于催化剂浓度增大,反应速率加快,加快了催化剂的失活,降低了催化活性。

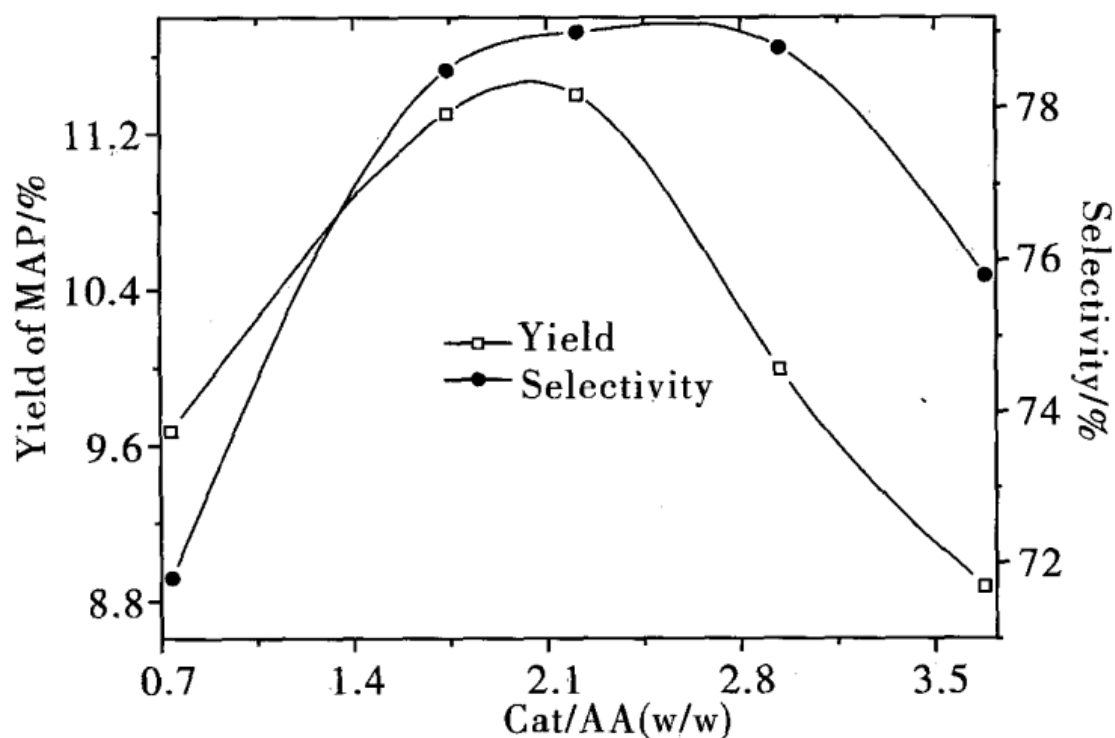


图 6-13 PW(30%)/AC 为催化剂的用量对 MAP 产率和选择性的影响

Fig. 6-13 Effect of catalyst amounts on the yield and selectivity of MAP: T/AA (molar) = 20, T = 130°C, t = 5 h

6.5 HZSM-5 作为载体的结果

6.5.1 PW/HZSM-5 的比表面积和孔结构

PW/HZSM-5(25) 催化剂的比表面积、平均孔径及孔容数据如表 6-3 所示。从表可见, PW 负载在 HZSM-5 载体上之后, 比表面积大大增加了, 但是随着负载量的增加, 比表面积逐渐减小, 这是由于随着负载量的增加, 载体的微孔结构被堵塞, 这可从随负载量从 10% 增加到 50%, 微孔体积从 $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ 减小到 $0.11\text{cm}^3/\text{g}$ 得到证实。



表 6-3 不同杂多酸催化剂的比表面积和平均孔径

Table 6-3 BET Surface Area and Porosity of HPA Catalysts

Catalyst	Calcination - Temperature (°C)	BET Surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
HZSM-5	550	362.44	-	2.09
PW		6.2	0.01	9.4
PW(10%)/HZSM-5	300	314.8	0.17	2.2
PW(30%)/HZSM-5	300	259.1	0.14	2.1
PW(50%)/HZSM-5	300	189.3	0.11	2.3

6.5.2 PW/HZSM-5 的 NH₃-TPD

图 6-14 是不同负载量 PW/HZSM-5 (焙烧温度为 200°C) 的 NH₃-TPD 谱图。从图中可以看出,随着负载量从 10% 增加到 40%,总酸量是逐渐减小的,这说明随着负载量的增加,比表面积减小的同时酸量也减少。另外,由于载体 HZSM-5 的孔径比杂多

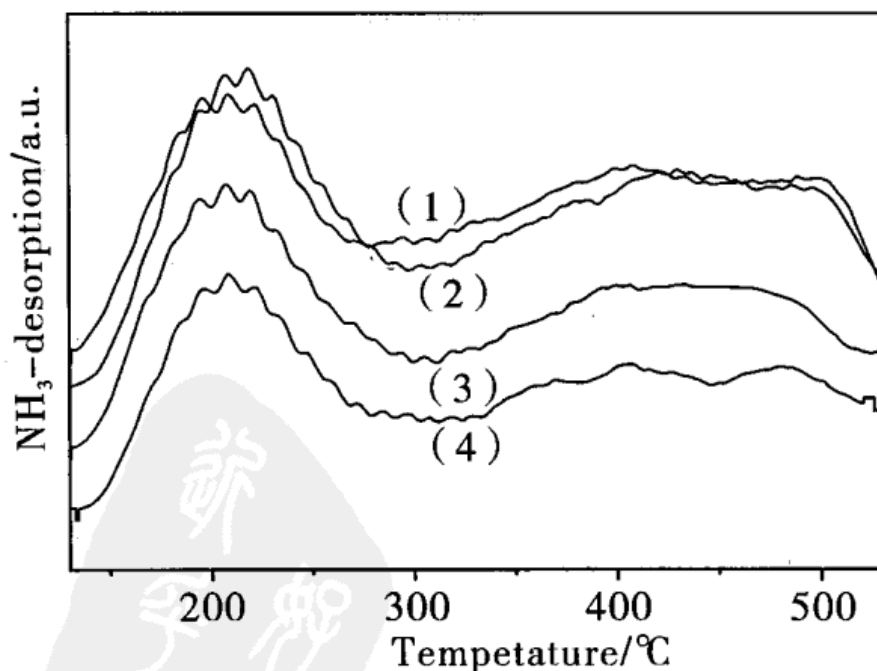


图 6-14 不同负载量的 PW/HZSM-5 在 200°C 焙烧时的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 6-14 NH₃-TPD profiles of PW/HZSM-5 with different loading calcined at 200°C. (1) 10% (2) 20% (3) 30% (4) 40%



酸阴离子要小得多,因而杂多酸分子不能扩散到孔内,只能在外表面分散,因而随着负载量的增加表面积和酸量同时减小。

图 6-15 是 PW(40%)/HZSM-5 在不同焙烧温度的 NH_3 -TPD 谱图。从图可见,在 300℃ 焙烧时酸性适中,而在 550℃ 焙烧时酸性最强,这是因为随着焙烧温度的升高,PW 与载体的相互作用减弱。

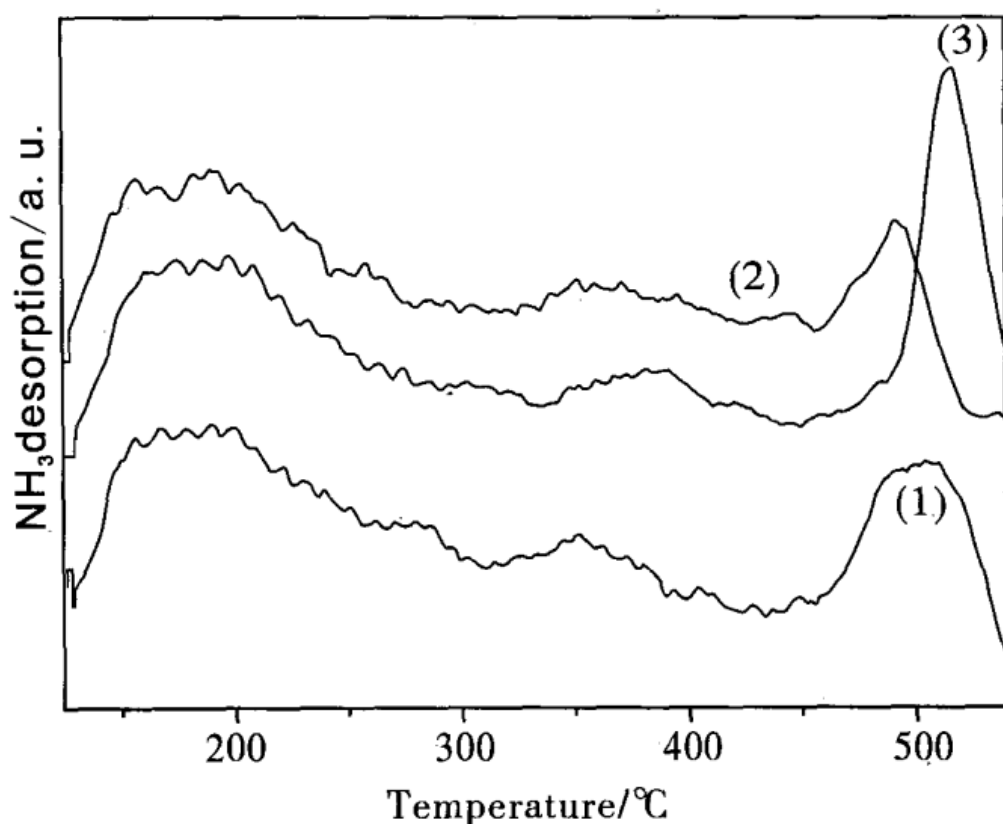


图 6-15 PW(40%)/HZSM-5 在不同温度焙烧的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 6-15 NH_3 -TPD profiles of PW(40%)/HZSM-5 calcined at different temperature. (1) 100℃ (2) 300℃ (3) 550℃

6.5.3 PW/HZSM-5 的 XRD 表征

图 6-16 为不同负载量的 PW/HZSM-5 (25) (300℃/3h 焙烧) 的 XRD 谱图。从图可见,随着负载量从 10% 增加到 50%,PW 在 HZSM-5 上的晶体衍射峰越来越强,这说明 PW 在 HZSM-5 上的分散由单层变为多层或堆积的状态,超过 30% 已为多层吸附,考虑到 PW 在 HZSM-5 表面上的溶脱和结合试验结果,选取



PW 在 HZSM-5 上的负载量为 40%。

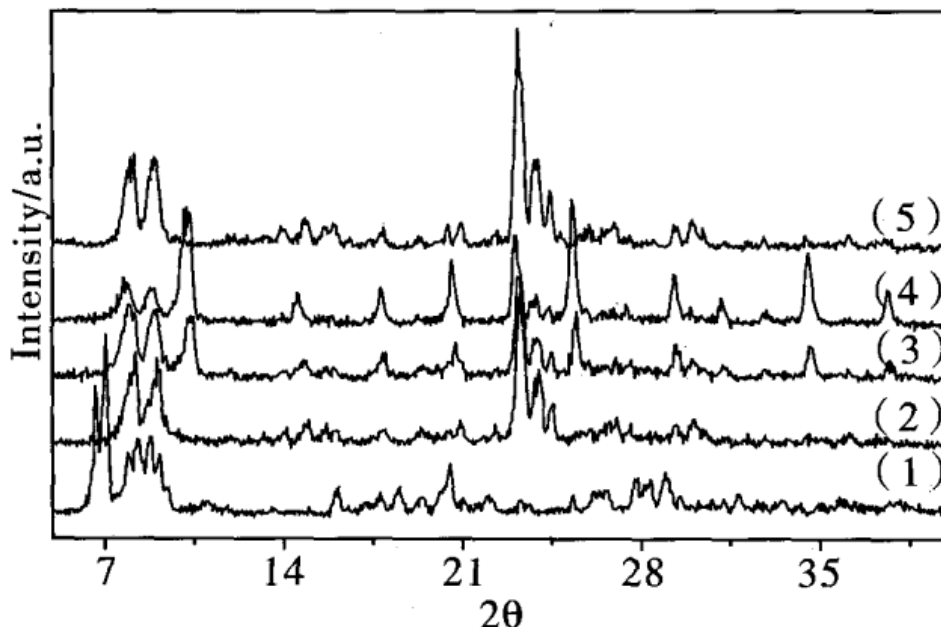


图 6-16 不同负载量的 PW/HZSM-5(25) 在 300℃/3h 焙烧的 XRD 谱图

Fig. 6-16 XRD patterns of PW/HZSM-5(25) catalysts prepared by different loading amounts at 300℃/3h calcinations. (1) PW, (2) 10% (3) 30% (4) 50% (5) HZSM-5(25)

6.5.4 酰化反应活性评价

(1) PW 不同负载量的 PW/HZSM-5 催化剂对 MAP 产率的影响:图 6-17 为 PW 不同负载量的 PW/HZSM-5 催化剂对 MAP 产率和对位选择性的影响。从图中可以看出,负载量小于 20% 时,催化活性很低,原因可能是:一方面由于杂多酸与载体的相互作用,酸性减弱;另一方面是由于载体的孔径小于杂多酸阴离子,因而大部分杂多酸分子主要是在外表面,这样,表面积和酸位都减小。

图 6-16 的 XRD 显示负载量超过 30% 时 PW 在载体上的分散已为多层,考虑到 PW 会从载体溶脱,再结合实验结果看,产率随负载量的增加而增加,但当超过 40% 后增加不明显,且这时对位选择性最高,因而选取 PW 的负载量为 40%。

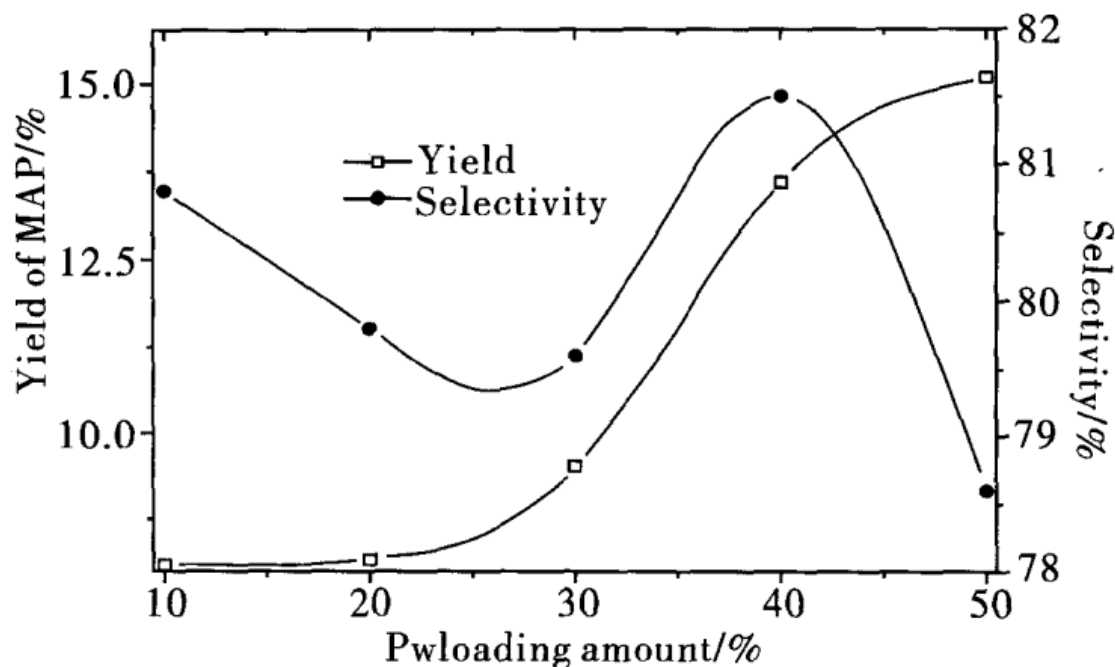


图 6-17 PW 不同负载量的 PW/HZSM-5 催化剂对 MAP 产率的影响

Fig. 6-17 Effect of PW loading amounts on the yield and selectivity of MAP: Conditions: T/AA (molar) = 20, T = 130°C, t = 5h, catalyst/AA (w/w) = 0.8

(2) 不同焙烧温度对 MAP 产率的影响: 由于甲苯的酰化反应是酸催化的, 酸性质对催化剂的催化活性起着重要的作用, 而负载型杂多酸对催化活性产生影响的是杂多酸反离子和结合水。负载杂多酸催化剂中结合水的多少直接与焙烧温度有关, 因而催化剂的焙烧是很必要的。图 6-18 是 PW(40%)/HZSM-5 催化剂焙烧温度对 MAP 产率的影响。焙烧温度为 200°C 左右时, 催化活性最佳。当焙烧温度超过 200°C 后, 产率和选择性都下降了。再结合图 6-1 的 TGA 数据知, 当焙烧温度在 100 ~ 280°C 时 PW 处于中强酸性。图 6-15 的 NH_3 -TPD 谱图显示, 在较低温焙烧的催化剂酸性适中, 综上所述, PW(40%)/HZSM-5 催化剂的焙烧温度为 200°C 为宜。

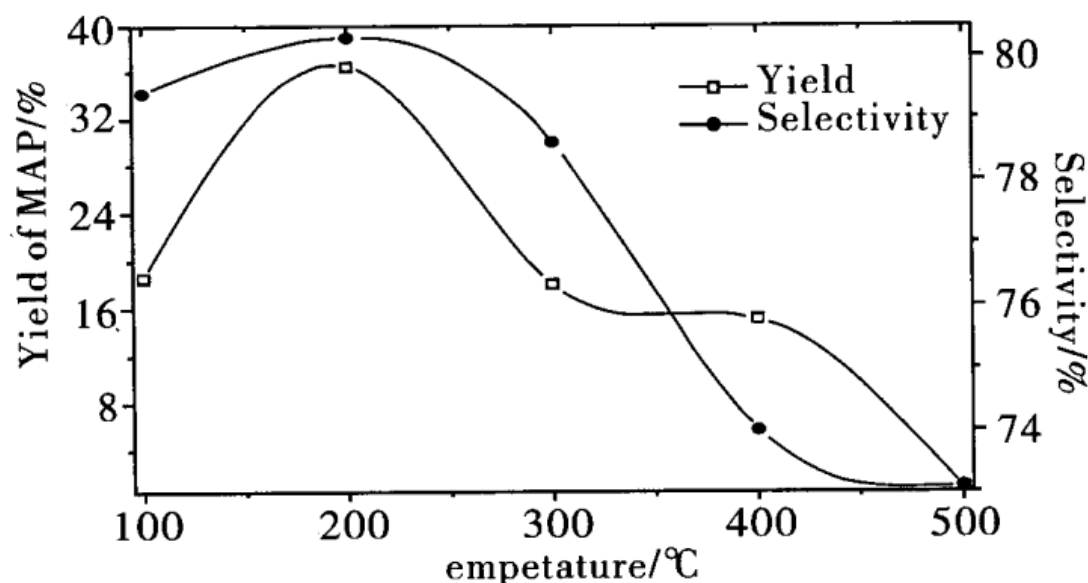


图 6-18 PW(40%)/HZSM-5 在不同焙烧温度对 MAP 产率的影响

Fig. 6-18 Effect of calcinations temperature on the yield and selectivity of MAP: T/AA (molar) = 20, T = 130°C, t = 5h, catalyst/AA(w/w) = 0.8

6.6 TiO₂ 作为载体的结果

6.6.1 PW/TiO₂ 的比表面积和孔结构

表 6-4 为 PW/TiO₂ 催化剂的比表面积、平均孔径及孔容数据。由表可见,当 PW 负载于 TiO₂ 载体后,比表面积大大增加,在负载量相同时随着焙烧温度的升高,比表面积逐渐减小,孔体积和平均孔径变化不大。另外,在焙烧温度相同时,随着负载量从 20% 增加到 50% 时表面积由 65.8 m²/g 降低到 37.2 m²/g,孔径也相应变小,说明孔逐渐被 PW 堵塞。

6.6.2 PW/TiO₂ 的 NH₃-TPD

图 6-19 是不同负载量 PW/TiO₂ (焙烧温度为 300°C) 的 NH₃-TPD 谱图,主要有强弱两个脱附峰,约在 160°C 和 600°C 左右,随着负载量从 20% 增加 50%,强酸位和弱酸位的酸量都增加,这是由于载体 TiO₂ 的孔径较大,PW 可充分地扩散到孔内使得酸量有



所增加。

表 6-4 不同杂多酸催化剂的比表面积和平均孔径

Table 6-4 BET Surface Area and Porosity of HPA Catalysts

Catalyst	Calcination - Temperature (°C)	BET Surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
PW		6.2	0.01	9.4
TiO ₂	500	86.3	0.03	20.7
PW(40%)/TiO ₂	150	48.3	0.02	8.5
PW(40%)/TiO ₂	350	34.0	0.02	8.4
PW(40%)/TiO ₂	450	22.1	0.01	7.2
PW(20%)/TiO ₂	300	65.8	0.02	14.7
PW(30%)/TiO ₂	300	57.9	0.02	9.0
PW(50%)/TiO ₂	300	37.2	0.02	8.9

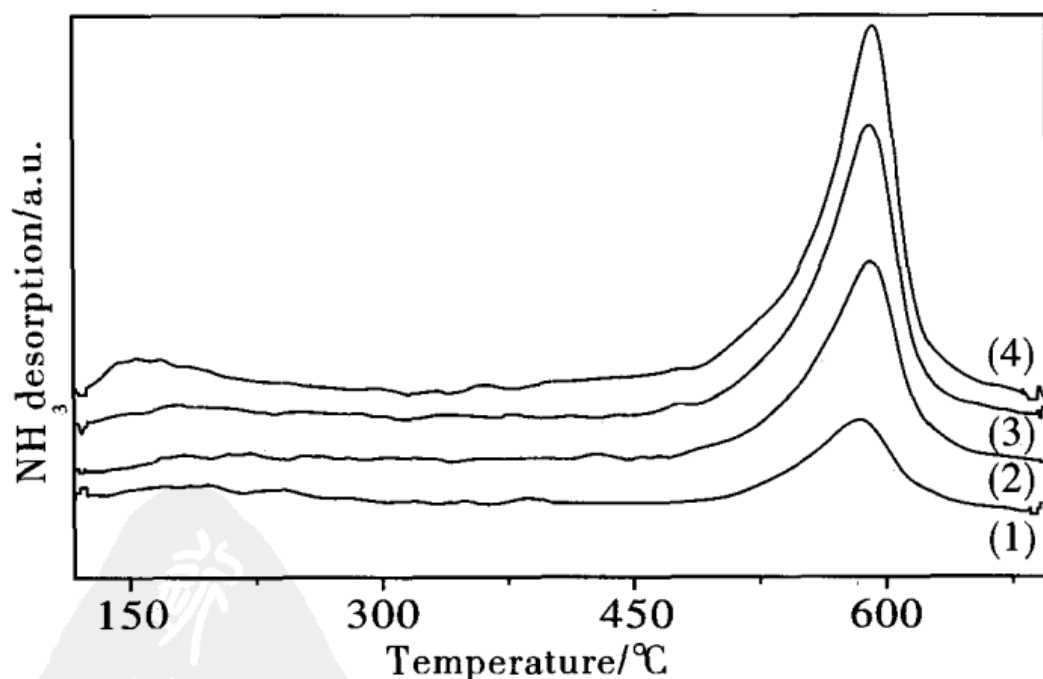


图 6-19 不同负载量的 PW/TiO₂ 在 300°C 焙烧时的 NH₃ - TPD 谱图

Fig. 6-19 NH₃ - TPD profiles of PW/TiO₂ with different loading amounts calcined at 300°C. (1) 20% (2) 30% (3) 40% (4) 50%

图 6-20 是不同焙烧温度 PW(40%)/TiO₂ 的 NH₃ - TPD 谱



图。图中主要有强弱两个脱附峰,随着焙烧温度的升高,总酸量逐渐增多。对于弱酸位来说,在 450℃ 焙烧时酸量最多;对于强酸位来说,在 150 ~ 300℃ 焙烧时酸强度基本不变,而焙烧温度为 450℃ 时酸强度有所减弱,这可能是由于焙烧温度较高时 PW 部分分解造成的。

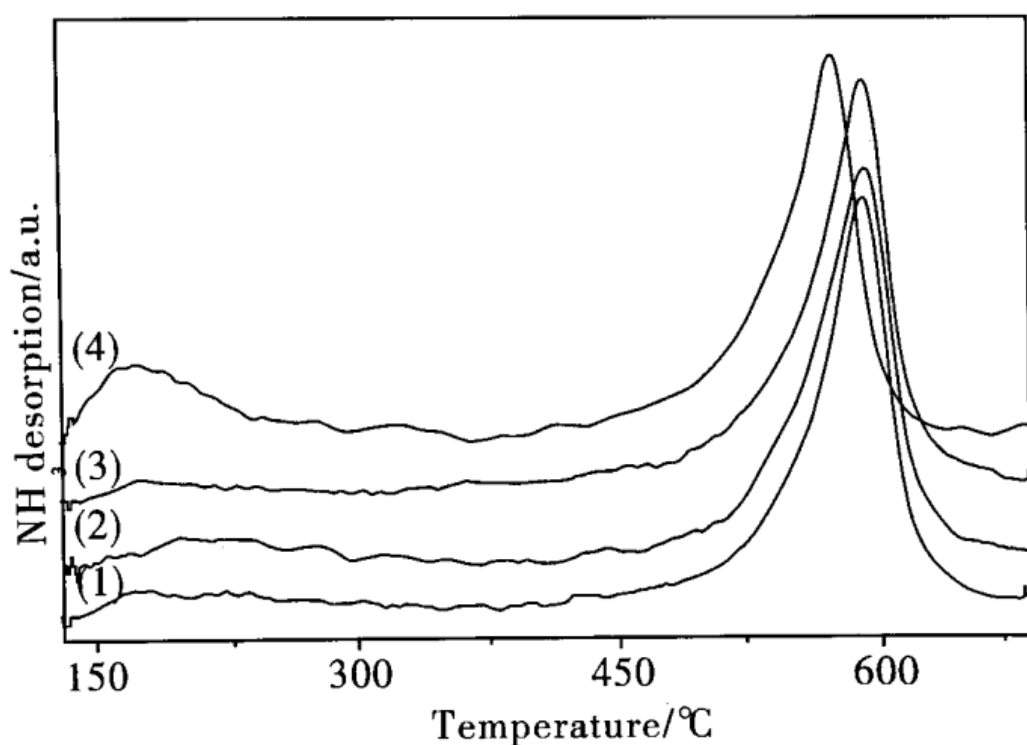


图 6-20 PW (40%)/TiO₂ 在不同温度焙烧的 NH₃ - TPD 谱图

Fig. 6-20 NH₃ - TPD profiles of 40% PW/TiO₂ calcined at different temperatures. (1)150℃ (2)200℃ (3)300℃ (4)450℃

6.6.3 PW/TiO₂ 的 XRD 表征

图 6-21 为不同负载量的 PW/TiO₂ (300℃/3h 焙烧) 的 XRD 谱图。PW 衍射峰的相对强度反映了 PW 在 TiO₂ 载体上的分散情况,从图可见 PW 的衍射峰随负载量从 20% 增加到 50% 而增加,当负载量超过 30% 后, PW 的衍射峰很强,说明 PW 在 TiO₂ 上的分散效果越来越差,出现了多层分散,所以负载量不宜太高。

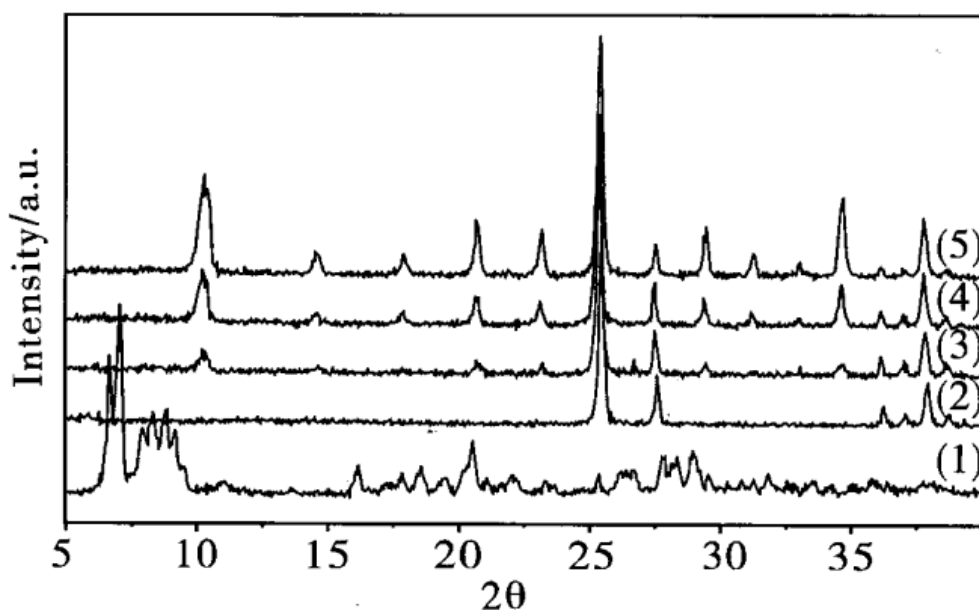


图 6-21 不同负载量的 PW/TiO₂ 在 300℃/3h 焙烧的 XRD 谱图

Fig. 6-21 XRD patterns of PW/TiO₂ catalysts with different loading calcined at 300℃/3h. (1) PW (2) TiO₂ (3) 20% (4) 30% (5) 50%

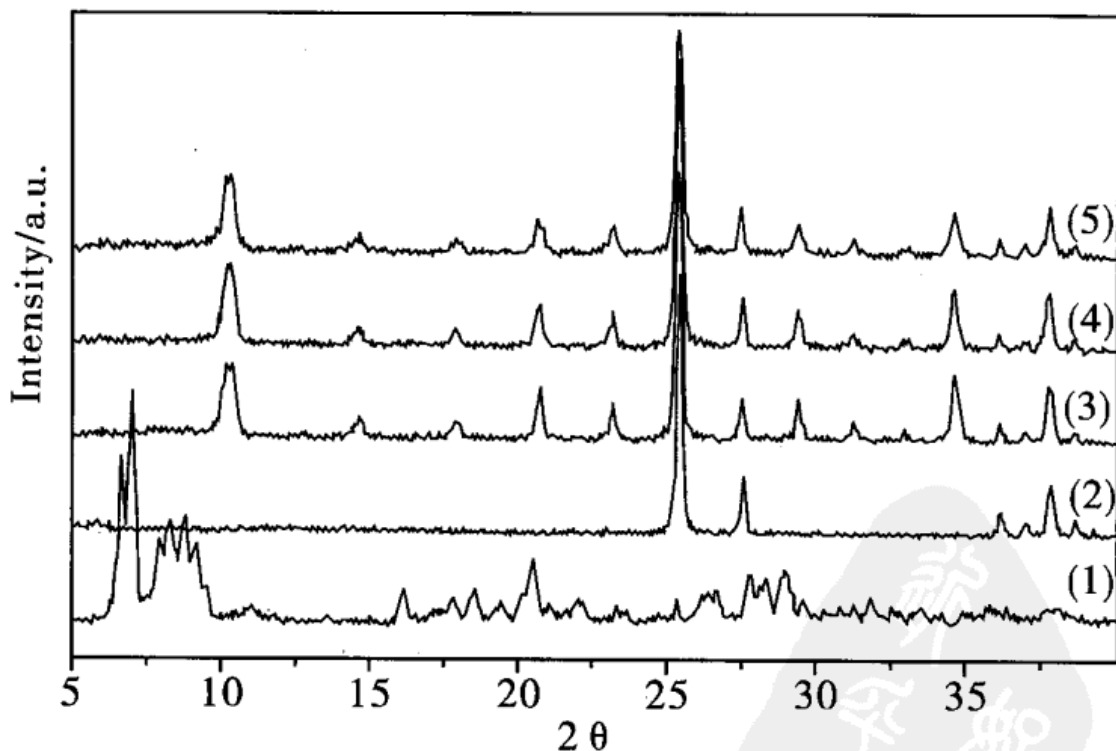


图 6-22 PW, TiO₂ 和 PW(40%)/TiO₂ 在不同温度焙烧的 XRD

Fig. 6-22 XRD patterns of 40% PW/TiO₂ catalysts calcined at different temperatures. (1) PW (2) TiO₂ (3) 150℃ (4) 350℃ (5) 450℃



图 6-22 是不同焙烧温度 PW(40%)/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图。从图可见,在实验所选的焙烧温度范围内,PW 在 TiO₂ 上的衍射峰都比较强,这从上面不同负载量的 PW/TiO₂ 的 XRD 谱图知,负载量超过 30% 后 PW 已经是多层分散,更何况这儿的负载量为 40%,但从总体看,随焙烧温度的增加,PW 在 TiO₂ 载体上的晶相衍射峰逐渐变小,这可能是两个原因:一是实验范围内随焙烧温度的升高,PW 在 TiO₂ 上的分散效果越好,二是可能 PW 的分解所致,但文献^[8]报道的 PW 的分解温度为 465℃。

6.6.4 酰化反应活性评价

(1)PW 负载量对 MAP 产率的影响:图 6-23 是 PW 负载量对 MAP 产率的影响。从图可见,MAP 的产率随 PW 的负载量增加而增加,当负载量为 40% 时,催化活性最佳,MAP 的产率达到最大。当负载量超过 40% 后,MAP 产率急剧下降,是由于负载量越大比表面积越小,有效酸位数量减小,催化活性大大下降。

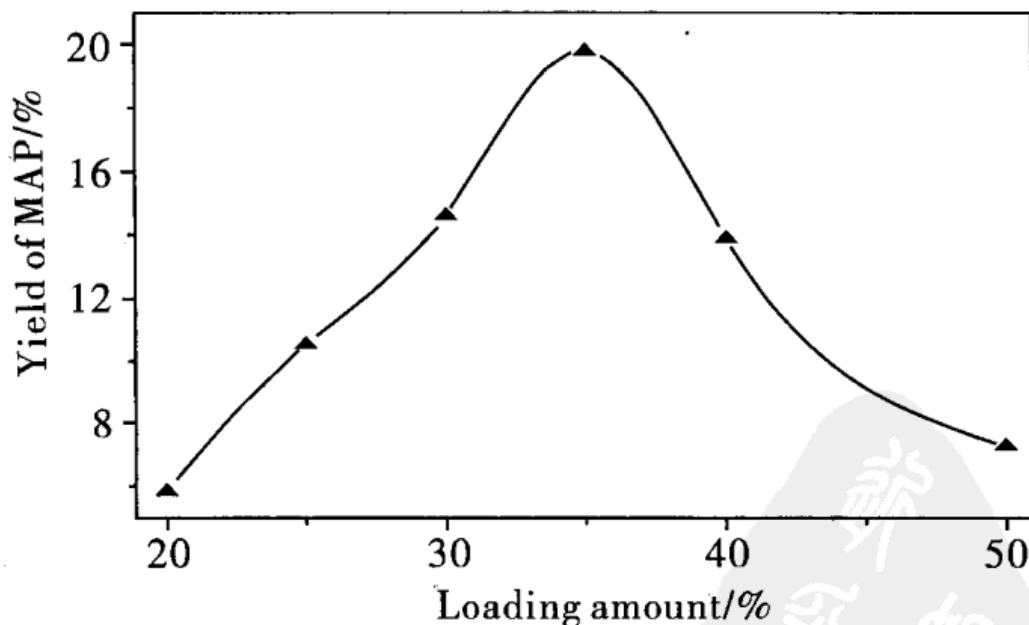


图 6-23 PW 不同负载量的 PW/TiO₂ 催化剂对 MAP 产率的影响

Fig. 6-23 Effect of the PW loading on the yield of MAP: Conditions:

T/AA (molar) = 20, T = 130℃, t = 5h, catalyst/AA (w/w) = 0.8



图 6-19 中不同 PW 负载量 PW/TiO₂ 的 NH₃-TPD 谱图显示催化剂的酸性随负载量的增加而增加, MAP 的产率在负载量为 40% 时最大, 这说明甲苯的酰化需在较强酸性条件下进行。图 6-21 PW/TiO₂ 的 XRD 图表明 PW 负载量在 30% 时, PW 在载体上的分散仍然较好。

从以上分析和实验结果出发, 本实验选取 PW 在 TiO₂ 的负载量为 40%。

(2) 不同焙烧温度对 MAP 产率的影响: 图 6-24 是 PW (40%)/TiO₂ 催化剂焙烧温度对 MAP 产率的影响。随着焙烧温度的增加, 产率和选择性都在增加, 当 300℃ 时 P-MAP 的选择性最高, 而在 400℃ 焙烧产率最高。

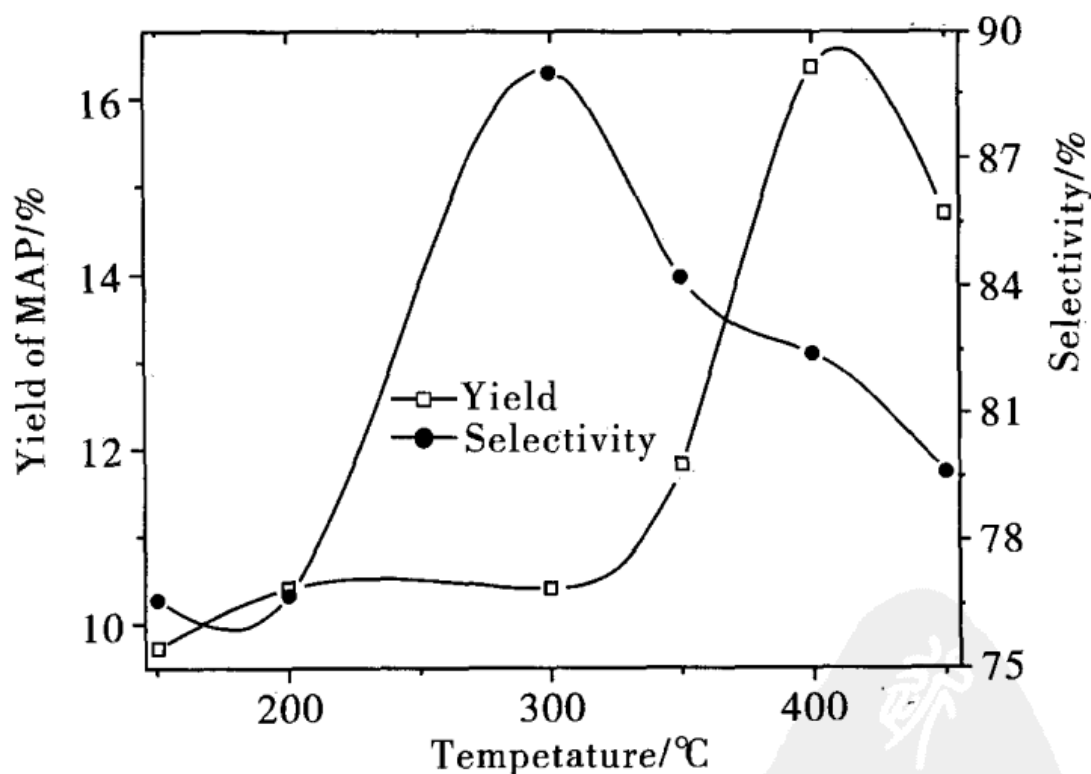


图 6-24 PW(40%)/TiO₂ 在不同焙烧温度对 MAP 产率的影响

Fig. 6-24 Effect of the calcinations temperature on the yield and selectivity of MAP; Conditions: T/AA (molar) = 20, T = 130℃, t = 5h, catalyst/AA (w/w) = 0.8



图 6-20 $\text{PW}(40\%)/\text{TiO}_2$ 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图表明随着焙烧温度的增加酸量逐渐增加,但是焙烧温度在 450°C 时酸强度减弱,所以焙烧温度不宜太高。图 6-22 $\text{PW}(40\%)/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图表明随着焙烧温度的增加 PW 在载体 TiO_2 上的分散越好,但是从 NH_3 -TPD 谱图看焙烧温度不宜太高。

由上面分析和从提高选择性角度出发,本实验选取 PW/TiO_2 的焙烧温度为 300°C 。

(3) 催化剂与乙酸酐质量比对 MAP 产率的影响:图 6-25 考察了 $\text{PW}(40\%)/\text{TiO}_2$ 催化剂与乙酸酐质量比对 MAP 产率的影响。从图可见,随着质量比的增加,选择性单调减小,而产率出现一极大值,选择性下降是由于随着质量比的增加,反应速率加快,二级或更复杂的反应发生使得孔堵塞,催化剂活性下降。

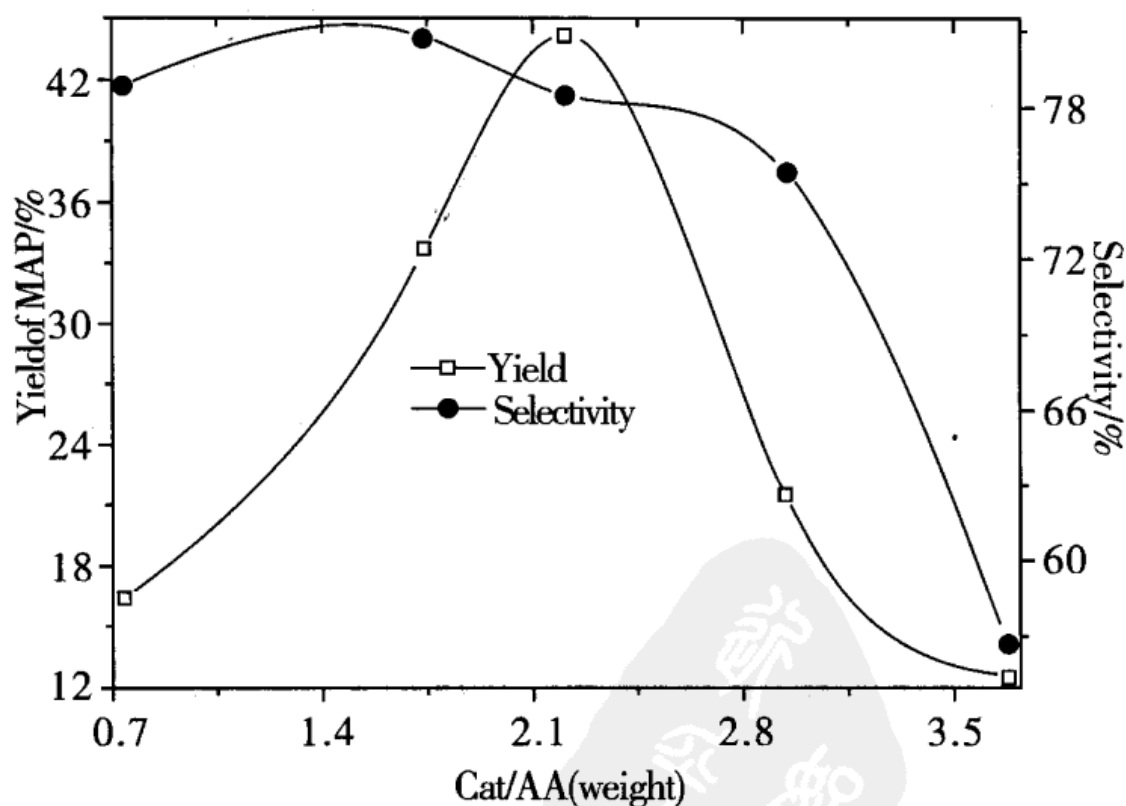


图 6-25 PW/TiO_2 (40%) 催化剂用量对 MAP 产率的影响

Fig. 6-25 Effect of the catalyst amounts on the yield of MAP:

T/AA (molar) = 20, $\text{T} = 130^\circ\text{C}$, $\text{t} = 5\text{h}$



6.7 γ - Al_2O_3 作为载体的结果

6.7.1 PW/ γ - Al_2O_3 的比表面积和孔结构

表6-5是PW/ γ - Al_2O_3 催化剂的比表面积、平均孔径及孔容数据。从表可见,当PW负载于 γ - Al_2O_3 后,比表面积大大增加了,但是PW/ γ - Al_2O_3 催化剂的比表面积随负载量的增加,由 $142.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低到 $107.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外,孔体积和平均孔径都需负载量的增加而减小。

表6-5 不同杂多酸催化剂的比表面积和平均孔径

Table 6-5 BET Surface Area and Porosity of HPA Catalysts

Catalyst	Calcination - Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	BET Surface area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)
PW	-	6.2	0.01	9.4
γ - Al_2O_3	550	152.6	0.64	16.9
PW(10%)/ γ - Al_2O_3	300	142.9	0.60	16.9
PW(30%)/ γ - Al_2O_3	300	129.4	0.45	14.1
PW(50%)/ γ - Al_2O_3	300	107.9	0.28	10.3

6.7.2 PW/ γ - Al_2O_3 的 NH_3 -TPD

图6-26为PW(50%)/ γ - Al_2O_3 在不同温度焙烧的 NH_3 -TPD谱图。由图可见,随焙烧温度的增加,总酸量逐渐减小,这可能是由于在较高温度下的焙烧使得PW与 γ - Al_2O_3 相互作用增强了,更易使PW分解。

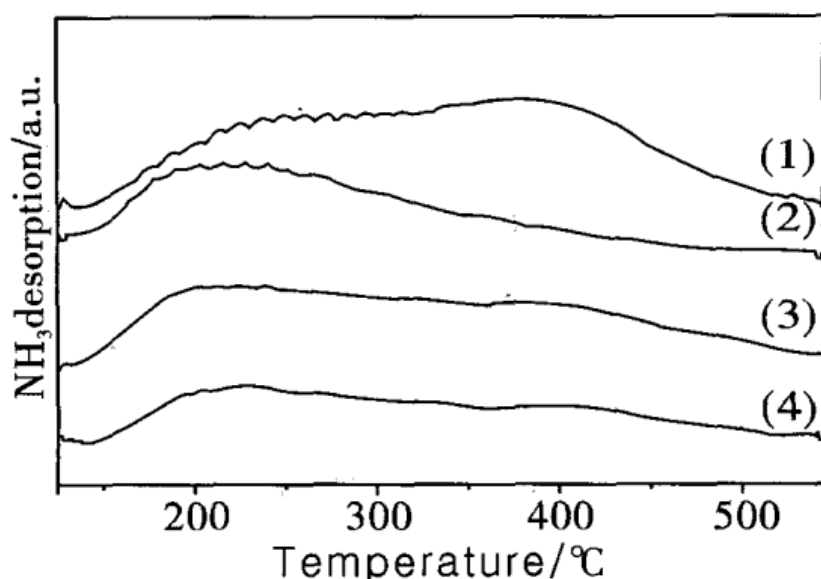


图 6-26 PW(50%)/ γ - Al_2O_3 在不同温度焙烧的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 6-26 NH_3 -TPD profiles of PW(50%)/ γ - Al_2O_3 calcined at different temperatures. (1) 100°C (2) 200°C (3) 400°C (4) 500°C

6.7.3 PW/ γ - Al_2O_3 的 XRD 表征

图 6-27 是不同负载量的 PW/ γ - Al_2O_3 (300°C/3 h 焙烧) 的 XRD 谱图。由图可见,当负载量为 30% 时,在载体上还看不到 PW 的晶体衍射峰,一方面说明 PW 在 γ - Al_2O_3 上的分散为单层,另一方面可能是载体的碱性中和了部分 PW,从而在表观负载量较大时在载体上还看不到 PW 的衍射峰。当负载量超过 50% 时, PW 晶体的衍射峰较强,这时 PW 在 γ - Al_2O_3 上的分散已经为多层分散或堆积状态。

6.7.4 酰化反应活性评价

图 6-28 是 PW 负载量对 MAP 产率和选择性的影响。从图可见,当 PW 负载量为 40% 时,MAP 的产率还很低,接近 4% 左右,这是因为在较低负载量时,一方面由于杂多酸与载体的相互作用,另一方面由于载体的碱性中和了部分的 PW,这样催化剂的酸性就减弱了。但是,在实验范围内 MAP 的产率随负载量的增加而增加。与前面使用的载体 (SiO_2 , TiO_2 , AC 和 HZSM-5) 相比,在负



载量相同时活性很差,可能是由于载体的酸碱性质对 $\text{PW}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性影响的结果^[9]。具有较高碱性的载体 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 可能使 PW 的酸强度减弱和部分分解 PW ^[10]。

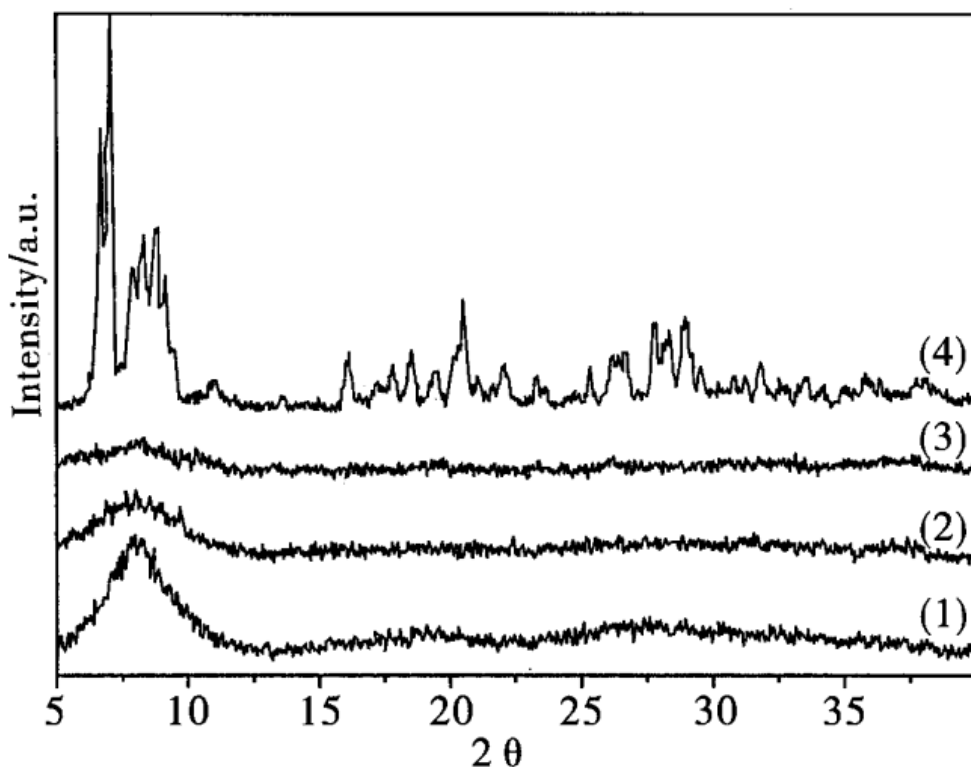


图 6-27 不同负载量的 $\text{PW}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $300^\circ\text{C}/3\text{h}$ 焙烧的 XRD 谱图

Fig. 6-27 XRD patterns of $\text{PW}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different loading calcined at $300^\circ\text{C}/3\text{h}$. (1) PW (2) 10% (3) 30% (4) 50%

图 6-27 $\text{PW}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 表明,当 PW 在载体上的负载量为 50% 时,才可以看到 PW 的衍射峰。这说明碱性的载体要求负载量要大一些来弥补中和的部分 PW 。由此也说明碱性载体不适宜作酸性催化剂的载体。

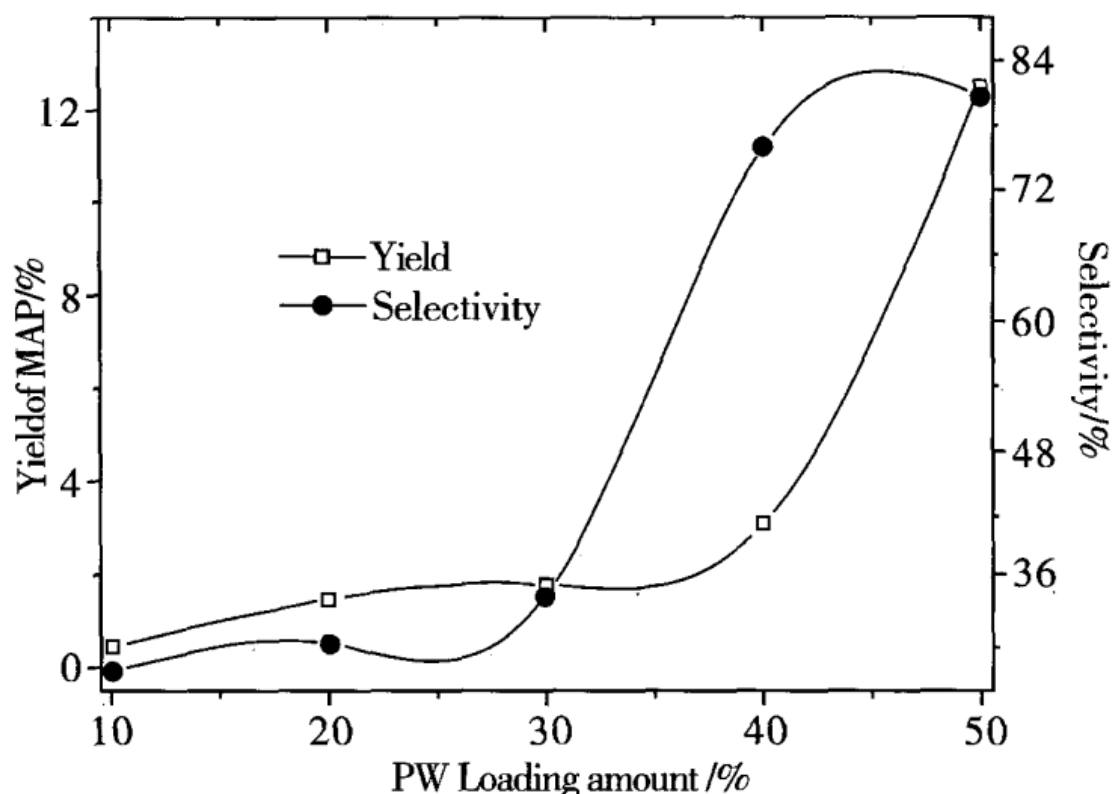


图 6-28 PW 不同负载量的 PW/ γ - Al_2O_3 催化剂对 MAP 产率的影响

Fig. 6-28 Effect of PW loading on the yield and selectivity of MAP:

T/AA (molar) = 20, $\text{T} = 130^\circ\text{C}$, $\text{t} = 5\text{h}$, catalyst/AA (w/w) = 0.8

6.8 本章小结

以几种负载型磷钨酸(PW)为催化剂,对甲苯与乙酸酐酰化做了研究,结果如下:

(1)考察了 SiO_2 , AC, HZSM-5, TiO_2 和 γ - Al_2O_3 等五种载体负载的磷钨酸催化剂的性能,活性顺序为: $\text{PW/HZSM-5} > \text{PW/SiO}_2 > \text{PW/TiO}_2 > \text{PW/AC} > \text{PW/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(2)分别对上述五种载体负载 PW 催化剂进行了 BET、 NH_3 -TPD 和 XRD 表征,表征结果表明:PW 负载于载体后比表面积大大提高,但是负载型催化剂的比表面积随着负载量的增加而减小;



一定温度范围内的焙烧有利于 PW 在载体上的分散;焙烧对负载型催化剂的酸量和酸强度均有影响,但结果与载体的本性有关;XRD 表征结果表明在负载量低于 30% 时,PW 在载体上的分散为单层,超过 30% 后为多层分散或堆积状态。

参考文献

1. 胡拖平,秦张峰,王建国. H β 分子筛催化的甲苯与乙酸酐(AA)酰化反应研究. 燃料化学学报,2003,31(6):624 ~ 627.
2. I. V. Kozhevnikov. Catalysis by Heteropoly Acids and Multi-component Polyoxometalates in Liquid - Phase Reactions, *Chem Rev*,1998,98:171 ~ 198.
3. Okuhara T, Mizuno N, Misono M, *Adv Catal*,1996,41:114 ~ 117.
4. 温朗友,沈师孔,闵恩泽. 二氧化硅负载磷钨杂多酸催化的表征及催化性质. 催化学报,2000,21(6):524 ~ 528.
5. Pizzio L R, Caceres C V, Blanco M N. Acid Catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports, *Appl Catal A*,1998,167(2):283 ~ 294.
6. 胡拖平,秦张峰,王建国. SiO₂ 负载磷钨杂多酸催化甲苯与乙酸酐的酰化反应. 燃料化学学报,2005,33(5):622 ~ 625.
7. Moffat, J. B. , "Metal - Oxygen Clusters. The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates. " Kluwer, New York,2001,204 ~ 208.



第 7 章 结论与展望

7.1 结论

7.1.1 酯化反应

以 HY 型沸石分子筛为催化剂,仅使用二氧化碳作为反应介质,结果在 60 °C、乙酸/乙醇摩尔比为 1、二氧化碳分压为 4.0 MPa 下,反应的平衡转化率可由无 CO₂ 时的 63.0% 提高到 72.5%。

通过分析气相(CO₂ 为主)和液相的组成,认为 CO₂ 推动酯化反应平衡的本质在于:1)反应物和产物在气相和液相中的溶解度不同,乙酸乙酯被富集到 CO₂ 为主的气相;2)CO₂ 的存在改变了各反应物和产物的逸度系数。

反应混合物的临界性质随着反应进程(乙酸或乙醇的转化)的变化而变化。当二氧化碳存在的条件下进行酯化反应时,反应混合物的临界性质大大取决于二氧化碳的摩尔分数。为了确保酯化反应在近临界点的超临界条件下进行,反应条件应依据不同反应进程的反应混合物的临界性质来决定。

在一定的温度和压力下,适量二氧化碳的加入可提高酯化反应的平衡转化率,这可能通过两个方面的作用得到:一方面,可通过使用大量的二氧化碳,在临界点附近的超临界条件下进行反应操作;另一方面,通过使用适量二氧化碳,使得产品之一乙酸乙酯富集在富含二氧化碳的气相中而实现。



7.1.2 酰化反应

(1) 分子筛催化的酰化结果:

1) 通过三种分子筛对甲苯酰化生成甲基苯乙酮(MAP)产率和对位选择性的比较,结果表明三种分子筛的催化活性顺序依次为 H β 、HY 和 HZSM-5(25)分子筛,MAP 的产率高达 50% 以上,对位选择性约 98%。

2) 以 H β 分子筛为催化剂,通过正交实验确定了甲苯与乙酸酐酰化的较优小试条件:温度 130 °C、甲苯/乙酸酐摩尔比 20、催化剂/乙酸酐(重量)比 0.8、采用硝基苯作为溶剂时,硝基苯/乙酸酐为 3.8 ml/g,以二氧化碳为溶剂时,二氧化碳的压力应为 6.0 MPa。

3) 溶剂效应:a. 极性溶剂硝基苯和 1,2-二氯乙烷同为极性溶剂都使反应速率加快和选择性下降,但是硝基苯使 MAP 的产率提高,而 1,2-二氯乙烷使 MAP 的产率下降。极性溶剂有利于酰基正离子的形成,对酰化反应有一定的促进作用,但对位选择性下降;b. 非极性溶剂正己烷、正十六烷和二氧化碳,前二者都使 MAP 的产率下降,但是正己烷使选择性提高,而 CO₂ 虽然对产率和选择性影响不大,却可延缓催化剂结焦失活。

4) 同是在 550°C 焙烧,但是高热速率条件下的焙烧使得转化率有所提高,这是因为在高热速率条件下的焙烧增强了内表面的催化活性,是由于在微孔中形成了骨架外铝物种^[4]。是由于具有催化活性的骨架外铝物种迁移到 H β 分子筛的外表面,因而增强了反应物的可接触性。另外,高热速率焙烧后再经酸处理的分子筛催化剂使得产率和对位选择性有所下降,酸处理提高了外表面的催化活性,是由于把具有催化活性的铝物种从微孔中溶解出来和硅羟基的形成,选择性差别主要是形成骨架外物种。

5) 无机酸硼酸和磷酸交换 H β 的分子筛都使甲基苯乙酮(MAP)的产率下降,而对位选择性都是增加的,这表明酸处理脱



除了骨架外铝物种,减小外表面酸位,虽然降低了催化活性,但提高了对位选择性。有机酸草酸处理的 H β 分子筛对 MAP 产率和选择性的影响不大,用酒石酸处理的结果中甲基苯乙酮(MAP)的产率随交换次数的增多而逐渐减小,选择性逐渐增大。

6)分子筛催化的甲苯与乙酸酐的酰化与传统的酰化不同质子酸催化更有利。负载硝酸镧的 H β 分子筛催化剂的酸性都比 H β 分子筛的强,且强酸位的酸量也大得多,相应地,弱酸位的强度增加和酸量增多。虽然酸量和强度都多于和强于 H β 分子筛,但催化活性差于 H β ,这一方面说明甲苯的酰化需在中强酸条件下进行,另一方面结合试验结果看酸量不能太多。HB 分子筛负载硝酸铝、硝酸锌、硝酸铁和硼酸催化剂酸强度都强于 HB 分子筛,强弱酸位的酸量都多于 HB 分子筛,但甲苯的酰化结果都不如 HB 分子筛。原因是随着负载量的增加,分子筛的孔道逐渐被堵塞,表面积下降,酸位越来越少,剩余的大部分酸位也是有金属元素产生的 L 酸酸位。

(2)负载 PW 催化剂催化的酰化结果:

1)考察了 SiO₂, AC, HZSM-5, TiO₂ 和 γ -Al₂O₃ 等五种载体负载磷钨酸的催化剂的催化性能,结果表明活性顺序为:PW/HZSM-5 > PW/SiO₂ > PW/TiO₂ > PW/AC > PW/ γ -Al₂O₃。

2)分别对上述五种载体负载 PW 催化剂进行了 BET、NH₃-TPD 和 XRD 表征,表明:PW 负载于载体后比表面积大大提高,但是负载型催化剂的比表面积随着负载量的增加而减小;一定温度范围内的焙烧有利于 PW 在载体上的分散;焙烧对负载型催化剂的酸量和酸强度均有影响,与载体的本性有关;XRD 表明在负载量低于 30% 时,PW 的分散为单层,超过 30% 后为多层分散或堆积状态。



7.2 研究展望

(1) 进一步考察使用非极性二氧化碳,可抑制分子筛催化剂失活的机理。

(2) 采用固定床考察催化剂的寿命和建立动力学模型,讨论分子筛催化的酰化与传统的酰化机理的异同。





结束语

21 世纪催化学科的发展是突飞猛进的,在理论上和实践上都取得极其丰硕的成果。

分子轨道理论、半导体能带理论和密度泛函数法,同近代物理方法与计算机相结合,开拓了原子-分子水平的学科发展的新时代。尤其 DF 法和 *ab initio* 分子轨道法的 hybrid。对半导体氧化物晶格杂质能级、配位络合机理、Kaminsky 催化反应模型、固体表面化学吸附,以及金属催化等方面的研究,解决问题的能力必将超过单纯的分子轨道法。

展望未来,在可以预见的时间内,以下几个方面将是催化领域特别关注的问题。

1. 进一步发展 Hartree - Fork 法与 DF 法相结合的 hybrid 计算。
2. 环境问题是人类面临的严重而深刻的挑战。催化工作者应克尽自己的本分,注意解决:三废的治理;温室效应;保护臭氧层;在能源转换技术中应十分重视太阳能和燃料电池的研究。
3. 纳米级材料的研究主要包括纳米级和微米级 mesoporous 分子筛以及纳米级金属原子簇的研究。
4. 在高分子催化聚合方面,高分子合成的新时代即将到来。



责任编辑/段立新 封面设计/飞扬

ISBN 978-7-5377-2963-5



9 787537 729635 >

定价：18.00元