

固体超强酸催化剂改性研究进展

蒋平平^{1,2} 卢冠忠¹

(1. 华东理工大学工业催化所, 上海 200237; 2. 江南大学化学材料工程学院, 无锡 214036)

摘要: 负载型固体超强酸是近年来发展的一种新型催化材料, 对许多化学反应有较好的催化活性、选择性及重复使用性能, 并可催化许多均相反应难以进行的各种化学反应。综述了国内外此类催化剂改性研究的最新进展, 包括载体、促进剂、制备条件、酸中心结构的研究、利用纳米技术制备固体超强酸催化剂。讨论了固体超强酸催化剂理论及催化剂现代表征方法, 催化剂酸中心形成、失活机理, 固体超强酸催化剂的应用。最后指出了今后固体超强酸催化剂的发展方向。

关键词: 无机固体超强酸; 固体酸; 负载型催化剂

中图分类号: TQ426.99

文献标识码: A

Advances in modification of solid superacid catalysts

JIANG Ping-ping^{1,2}, LU Guan-zhong¹

(1. Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Chemistry and Material Engineering, Southern Yangtse University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Supported solid superacid catalyst is a new type of catalytic materials which have been developed in recent years. Solid superacid catalysts have been proved to be very effective from the viewpoint of activity, selectivity and reusability in the preparation of various important chemicals which have a number of difficulties with homogeneous catalysts. Advances in modifications of the catalysts are reviewed, including the studies on carriers, promotion agents and preparation of catalyst by nanotechnology. Catalytic theory of solid superacid catalysts and modern analysis methods for the catalysts, structure of acidic centers, mechanisms of deactivation, applications of solid superacid are discussed. Finally, development trends of solid superacid catalysts are put forward.

Key words: inorganic solid superacid; solid acid; supported catalyst

固体超强酸(酸强度指数 $H_0 < -11.9$)是近年来研究与开发的一种新型固体酸催化剂,随着人们对固体超强酸不断深入研究,催化剂的种类也从液体含卤素超强酸发展为无卤素固体超强酸、单组分固体超强酸、多组分复合固体超强酸。无论是催化剂的制备、理论探索、结构表征,还是工业应用研究都有了新的发现,固体超强酸由于其特有的优点和广阔的工业应用前景,已受到国内外学者广泛关注,成为固体酸催化剂研究中的热点^[1~4]。笔者重点对固体超强酸改性、理论研究、表征技术、失活机理及应用领域进行综述,并指出了固体超强酸催化剂今后研究和开发的主要方向。

1 固体超强酸的改性研究

固体超强酸由负载物(或称促进剂)和载体两部分组成。早期固体超强酸的负载物主要是含卤素的化合物。尽管这类催化剂对各类化学反应都有较好的催化活性,但在反应过程中有卤素析出,对反应装置腐蚀严重,污染环境。因此,随着各国对环境保护的日益重视,人们提出了开发和研究不污染环境、对生产设备无腐蚀的新一代固体超强酸催化剂。

1.1 促进剂的改性

自 1979 年日本学者 M. Hino 等人报道了用 SO_4^{2-} 作促进剂合成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂后,人们主要集中于研究这类无卤素单组分固体超

强酸催化剂的制备与应用,合成了各种含 SO_4^{2-} 负载物的催化剂,极大地丰富了催化反应与应用领域,

主要有锆系 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)、钛系 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$)、铁系 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$),并用于多种催化反应体系,见表 1。

表 1 锆系、钛系、铁系超强酸催化剂的模型反应

模型反应及用量	催化剂活化温度/时间	催化剂用量	反应温度/时间	反应结果	文献
锆系超强酸催化剂 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)					
苯酚(1 mol)、辛醇(3 mol)	570℃/3 h	0.2%	180℃/3.5 h	酯产率 99.1%	[4]
冰醋酸(0.4 mol)、正丁醇(0.8 mol)	570℃/3 h	1.5 g	117℃/4 h	酸转化率 98.5%	[5]
n (苯酚): n (丁醇)=0.5	600℃/3 h	1 g	300℃/8 h	苯酚转化率 57.8%	[6]
烷基化	600℃/3 h	固定床	60℃	产品选择性 98%	[7]
合成 MTBE(甲醇+丁醇)	600℃/3 h	固定床	140℃	产品选择性 100%	[7]
钛系超强酸催化剂 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$)					
氯甲基硫杂内环	600℃/3 h	0.1 g	120℃	相对分子质量(4~5)×10 ⁴	[8]
n (丙烯酸): n (丁醇)=1:1.2	550℃/3 h	4%	125℃/2.5 h	酯产率 83.9%	[9]
铁系超强酸催化剂 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$)					
葡萄糖苷化(0.5 mol)	500℃/3 h	3%	108~110℃/2 h	葡萄糖转化率 99%	[10]
n (乳酸): n (丁醇)=1:3	500℃/3 h	3.5%	回流/2 h	乳酸转化率 92.7%	[11]
乙酸(0.125 mol)、正丁醇(0.125 mol)	600℃/5 h	1.0 g	100℃/2 h	酯收率 70.15%	[12]
丁酸(10.6 g)、橙花醇(0.1 mol)	600℃/3 h	0.3 g	回流/3 h	酯收率 96.7%	[13]

Ayyamperuma 等人^[6]用锆系超强酸催化剂制备了用于高分子材料助剂的对叔丁基苯酚,发现这种催化剂具有很高的催化选择性,特别是对于邻、对位的反应有很好的位置选择,催化剂可再生和重复使用,克服了传统工业均相生产法采用硫酸或氟磺酸产生环境污染问题,并与各种其他催化剂进行比较,见表 2。

表 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂与其他固体催化剂合成

烷基苯酚结果

	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ^[6]	AlMCM-41 ^[14]	FeMCM-41 ^[15]	SAPO-11 ^[16]	Zeolite
n (苯酚): n (叔丁基醇)	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2
空速/h ⁻¹	5.2	4.8	4.8	2.0	2.0
酚转化率/%	57.9	35.9	21.1	59.0	25.4
反应选择性/%					
邻叔丁基酚	6.8	8.1	9.5	8.7	3.3
间叔丁基酚	—	4.7	—	—	58.1
对叔丁基酚	86.5	83.4	87.0	76.3	38.2
2,4-二叔丁基酚	6.7	6.7	3.9	15.0	0.4

此外,还对以金属氧化物为促进剂制备超强酸进行了新的探索,至今有报道的负载氧化物有 WO_3 、 MoO_3 和 B_2O_3 ,它们对酰化、烷烃异构、烯烃齐聚及氧化反应都有较高催化活性。有报道 $H_0 < -11.9$ 的

固体超强酸体系有: $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 WO_3/SnO_2 、 WO_3/TiO_2 、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 。制备这类催化剂的主要方法有浸渍法、机械混合法、共沉淀法和凝胶法。

1.2 载体的改性

在单组分固体超强酸催化剂的应用中,人们发现主要活性组分 SO_4^{2-} 在反应中较易流失,特别是在较高温度条件下容易失活,这类单组分固体催化剂虽然有较好的起始催化活性,但单程寿命较短。通过改性催化剂的载体使催化剂能提供合适的比表面积、增加酸中心密度、酸种类型、增加抗毒物能力、提高机械强度等作用。目前改性研究的方向主要有:以金属氧化物 ZrO_2 、 TiO_2 和 Fe_2O_3 为母体,加入其他金属或氧化物形成多组元固体超强酸;引入稀土元素改性;引入特定的分子筛及纳米级金属氧化物等。

1.2.1 引入其他金属或金属氧化物

固体超强酸催化剂的制备对金属氧化物有特殊要求。有些氧化物如 MgO 、 CaO 、 CuO 、 ZnO 、 CdO 、 La_2O_3 、 MaO 和 ThO_2 等,用一定浓度的 SO_4^{2-} 进行处理后,其酸催化活性并没有提高,说明并不是所有的金属氧化物都具有合成固体超强酸的条件,因为这不仅与氧化物的电子构成有关,而且还和金属离子的电负性及配位数的大小密切相关。金属氧化物

的电负性和配位数严重影响着与促进剂 SO_4^{2-} 离子形成配位结构,因而有的得不到超强酸,或者生成相应的硫酸盐而只能得到表面酸性较小的固体酸。此外,还与氧化物的晶态有关,金属氧化物与 SO_4^{2-} 离子结合主要有3种配位方式:单配位、螯合双配位和桥式配位(见图1)。红外光谱(IR)分析表明:这3种结构能在固体表面产生较强的L酸或B酸中心。

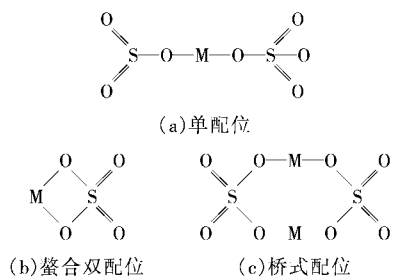


图1 金属氧化物与促进剂配位图

卢冠忠等人^[2]在催化剂组分中引入Al制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-Al-O}$ 型固体超强酸, Ti/Al 原子比为2时催化性能优于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 并用于合成邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 对催化剂表征结果证实: 在钛基固体超强酸中, 引入一定量的铝可使催化剂的比表面积明显增大, 能在表面产生弱酸、中等强酸与超强酸中心, 并认为对于合成DOP模型反应, 起作用的可能是催化剂表面的中等强度酸位。

夏勇德等人^[17]以铁基催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为基体, 在制备过程中引入 Al_2O_3 合成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型固体超强酸。用于甲苯苯甲酰化反应表明, Al_2O_3 的加入有利于延迟基体氧化物的晶化, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15%) 的比表面积为 $115.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 远大于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $63.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 提高了催化表面的硫含量, 不仅使催化剂表面酸性增加, 而且催化剂的强酸位中心增加, 催化活性高于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。抚顺石油学院刘林等人合成了复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 用于催化尼泊金酯。在 700°C 活化2h, 尼泊金丙酯收率为85.2%, 尼泊金丁酯收率为86.0%, 尼泊金异丙酯收率为83.5%。

雷霆等人^[18]将 $\text{Cr-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上, 制成 $\text{Cr-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 系列固体超强酸, 利用丁烷低温异构化为探针反应考察了超强酸性、中强酸性和弱酸性的变化情况, 发现负载后的催化剂的活性有显著提高。廖德仲等人^[19]用 MoO_3 对钛系超强酸进行改性, 所得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ 型固体催化剂使用寿命长、活性好, 促进剂与 MoO_3 共存时有较为

明显的协同效应, 是乙酸与异戊醇适宜的催化剂。而在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型催化剂中引入铂、镍等金属可提高催化剂使用寿命。

1.2.2 引入稀土元素

研究表明, 加入稀土 Dy_2O_3 可改善 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 型铁基固体催化剂的活性, 对合成反应的稳定性有一定的提高^[20], 也有人将稀土元素Th引入铁基固体超强酸催化剂的改性研究中。

陈里等人^[21]用稀土La对钛基催化剂进行改性, 制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-La-O}$ 型催化剂并研究了它在催化方面的应用; 徐景士等人^[22]制备了含稀土的固体超强酸催化剂并将其用于合成羟基苯甲酸醚及酯化反应, 发现含稀土固体超强酸催化剂显示出较高的催化活性, 并具有较好的稳定性, 催化剂可重复使用; 林进等人^[23]报道了稀土固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 的制备及其催化酯化作用, 用改性后的催化剂用于癸二酸与无水乙醇的反应, 考察了影响反应的主要因素。

郭锡坤等人^[24]在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 制备过程中加入 Dy_2O_3 进行改性, 并用于柠檬酸与正丁醇合成柠檬酸三正丁酯, 考察了稀土加入后对催化剂的影响, 用俄歇电子能谱(AES)分析重复使用后催化剂表层的组成, 认为稀土 Dy_2O_3 对固体超强酸中的 SO_4^{2-} 具有稳定化作用, 反复使用后的 SO_4^{2-} 不易流失, 而活性下降的主要原因是积碳所致。

浙江大学在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 基础上, 将 Ln^{3+} 改性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Ln}^{3+}$ 催化剂用于氯甲基杂硫丙烷的开环聚合反应, 合成了高分子聚合物 ploy(CMT), 其相对分子质量为3万~4万, 实验证明这种改性后的固体超强酸表面的B酸对开环聚合起着决定性作用。另外, J.Sommer等人^[25]对固体超强酸用于碳正离子型有机合成也进行了研究。

1.2.3 引入分子筛

对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型超强酸催化剂改性使其具有一定的孔结构的研究工作, 近年来受到了许多研究者的重视, 并在这方面做了许多有意义的探索工作。如将锆系或钛系氧化物负载于分子筛上, 然后用硫酸处理以制备具有高比表面积和一定孔结构的催化剂, 有人合成了具有中孔结构的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ^[26-28]。季山等人^[29]将分子筛的多孔性、结构规整性以及高比表面积与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的强酸性结合起来, 制得了具有 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-ZSM-11}$ 分子筛结构特征的超强酸催化剂。

新加坡国立大学在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 基础上改性引入 MCM-41, 合成了 $H_0 < -13.8$ 的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 。此催化剂表面上含有比改性前更多的 B 酸和 L 酸中心, 将其用于固定床反应器中, 合成甲基叔丁基醚 (MTBE) 和正戊烷异构化反应, 具有极好的反应选择性, 见表 3。

表 3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 的
固体催化剂活性

反应物	反应时间/min	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$		$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$	
		摩尔 转化数	选择性/ %	摩尔 转化数	选择性/ %
正戊烷	60	0.27	98	0.81	100
	200	0.41	98	1.19	99
	360	0.50	98	1.36	99
	600	0.54	98	1.42	99
甲醇 + 丁醇	60	4.11	100	10.10	100
	180	4.13	100	10.13	100
	360	4.11	100	10.12	100
	600	4.12	100	10.10	100

用分子筛和稀土同时引入以制备改性的 $\text{ZrO}_2-\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}\text{HZSM-5}$ 固体超强酸催化剂, 其中的 ZrO_2 以四方晶体存在, 具有较大的比表面积 (BET 法) 和较强的表面酸性, 用于进行酯化反应时的催化剂有较好的催化反应活性。研究证明: 这种催化剂失活的原因主要是表面积碳, 而不是 SO_4^{2-} 流失。

1.2.4 引入纳米粒子

为了进一步提高固体超强酸的活性和使用寿命, 人们开始探索用超细纳米氧化物作为载体, 进行固体超强酸制备的研究^[30,31], 以原料 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为 Co 源, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作沉淀剂, 在 400°C 下焙烧 3 h, 合成了新型的纳米复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 其 $H_0 < -14.5$, 催化剂的粒径小于 50 nm。铁系纳米固体超强酸与普通粒子的比表面积和粒径比较见表 4。

表 4 不同催化剂的比表面积和粒径比较

	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	CoFe_2O_4	$\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	43	124	48.5	157
粒径/nm	< 50	< 20	≤ 50	≤ 35

纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 IR 特征谱图呈现出多重分裂群带, 分裂与峰宽大的现象与酯产率

成正比, 具有高的表面原子密度和高的比表面积, 显示出纳米级催化材料的特殊优越性。另外, 复旦大学还合成了锆系 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超细粒子的超强酸催化剂。

2 固体超强酸理论及表征研究

固体超强酸的理论研究主要集中在超强酸催化剂的酸中心的形成及失活的机理方面; 对催化剂的表征主要针对固体催化剂的组成、表面酸性、酸性种类、酸性分布、固体晶体类型及 BET 表面积等进行研究, 并将催化剂结构与各类合成反应机理进行关联。

2.1 超强酸催化剂酸中心的形成机理

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的酸中心的形成主要是由于 SO_4^{2-} 在表面配位吸附, 使 $\text{M}-\text{O}$ 键上的电子云强度偏移, 增加了 L 酸中心的产生; 在干燥与焙烧时, 催化剂中的结构水发生离解吸附产生质子酸中心。一般认为: 焙烧的低温阶段是催化剂表面的游离硫酸的脱水过程; 高温有利于促进剂与固体氧化物发生固相反应形成超强酸; 而在超高温条件下则会导致促进剂 SO_4^{2-} 以气态二氧化硫的形式流失。固体超强酸表面上 B 酸、L 酸形成的理论模型见图 2。

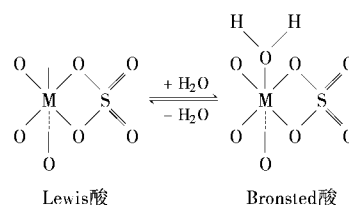


图 2 L 酸与 B 酸形成机理

2.2 固体超强酸失活机理

固体超强酸的失活机理有以下几方面: ①在催化合成反应中, 如酯化、脱水、醚化反应等, 系统内的水或水蒸气与表面的促进剂如 SO_4^{2-} 接触, 使其表面上的 SO_4^{2-} 流失, 使催化剂表面的酸中心数减少, 导致酸强度减弱, 催化剂活性下降; ②在有机反应中, 由于反应物、产物在催化剂表面吸附、脱附及表面反应, 碳及体系杂质会吸附、沉积在催化剂活性部位上造成积碳, 而使催化剂的活性下降; ③在反应过程中, 由于体系中毒物的存在, 使固体超强酸中毒; 促进剂 SO_4^{2-} 在有些溶剂和产物中会被还原, S 从 +6 价还原为 +4 价, 使硫与金属结合的电负性显著下降, 硫与金属氧化物的配位方式发生变化, 导致表面

酸强度减小,失去催化活性。

上述3种失活是暂时失活,可通过重新洗涤、干燥、酸化、焙烧和补充催化剂所失去的酸性位,烧去积炭,恢复催化剂的活性。

2.3 固体超强酸的主要表征技术

固体超强酸催化剂的主要表征技术有红外光谱(FT-IR)、热分析(TG-DTA)、X射线衍射(XRD)、程序升温脱附(TPD)、比表面分析(BET)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)、俄歇电子能谱(AES)和光电子能谱(XPS)等。借助上述技术对固体超强酸催化剂的结构、比表面积、表面酸类型、酸强度、酸性分布、晶型与粒径等进行定性或定量测定,并与探针反应机理、反应条件相关联,从而确定结构与固体超强酸性能的关系。

如图1中的螯合双配位IR指纹区:1 240~1 230,1 125~1 090,1 035~995和960~940 cm^{-1} 可分别归属为结构中的S=O双键与S—O单键;桥式配位IR指纹区:1 195~1 160,1 110~1 105,1 035~1 030和990~960 cm^{-1} 。除了各指纹区不同外,螯合双配位比桥式配位在最高频区可区别于硫酸盐。此外,利用原位IR吡啶还可定性测定超强酸催化剂表面酸的种类,B酸位在1 540 cm^{-1} 、L酸在1 450 cm^{-1} 有特征吸收指纹。与IR-DTA结合,可以定性、定量分析固体催化剂表面的酸量。

利用碱性气体程序升温脱附、TG-DTA可以得到催化剂表面酸性分布的信息,特别是TPD-NH₃或TPD-Py的脱附谱图可提供众多的固体超强酸催化剂表面的重要信息,如通过解析程序升温脱附图可以确定固体超强酸表面的酸中心数、酸强度、酸强度的分布,可对催化剂的制备及催化反应起指导作用。

3 今后研究方向

固体超强酸催化剂应重点研究工业化的关键问题,如制备出活性更高、选择性更好、成本低的催化剂;研究解决固体催化剂与产物的工业分离、回收、重复利用和再生等工程中存在的问题。

加强将新技术、边缘学科技术等引入固体超强酸的制备,如利用微波技术进行催化剂制备及载体改性,诱导固体超强酸的催化反应;利用微乳技术制备超细纳米催化剂等。

重点开展表面酸与制备方法、促进剂、载体的关系以及酸性分布与制备方法、催化反应活性的关系的研究,进一步提高固体超强酸的制备方法。

加强固体酸催化剂失活机理、再生方法的研究,为工业化提供必要条件。

参考文献

- [1] 毛东森,卢冠忠,陈庆龄,等.负载型氧化物固体超强酸催化剂的制备及应用[J].化学通报,2000(5):278~284
- [2] 卢冠忠,江娴,王筠松. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-Ai-O}$ 固体超强酸的酸度及催化性能[J].催化学报,1995,16(1):21~24
- [3] 蒋平平,季娴,王琪.固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 动态行为及催化酯化活性[J].石油化工高等学校学报,1998,11(3):11~14
- [4] Throat T S, Yadav V M, Yadav G D. Esterification phthalic anhydride with 2-ethylhexanol by solid superacidic catalysts[J]. Appl Catal, 1992, 90: 73~96
- [5] 蒋平平,王琪.固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化合成醋酸丁酯[J].香精香料化妆品,1995(4):28~30
- [6] Ayyamperumal Sakhivel, Nellutla Saritha, Parasuraman Selvam. Vapor phase tertiary butylation of phenol over sulfated zirconia catalyst[J]. Catalysis Letters, 2001, 72(3/4): 225~228
- [7] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. Synthesis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ as a new superacid catalyst[J]. Chem Commun, 2000, 22: 2229~2230
- [8] Li Weihi, Shen Zhiquan, Zhang Yifeng. Activity and mechanism of rare earth solid for initiating ring-opening polymerization of chloromethyl thirane[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(6): 1185~1190
- [9] 杨师棣,汤发有.固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化合成丙烯酸丁酯[J].精细石油化工,2001(1):6~8
- [10] 罗飏,辛小燕.固体超强酸催化合成烷基糖苷[J].林产化学与工业,2000,20(1):11~14
- [11] 刘榕芳,肖秀峰,翁家宝,等.固体超强酸使用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化合成乳酸丁酯[J].化学试剂,2000,22(1):52~55
- [12] 胡建平,储伟,邱发礼.固体超强酸催化乙酸丁醇酯化反应的研究[J].精细化工,2000,17(5):269~273
- [13] 尹显洪,史华红.固体超强酸催化合成丁酸橙花酯和丁酸香叶酯的研究[J].化学试剂,1996,20(6):378~379,352
- [14] Sakhivel A, Badamali S K, Selvam P. Para-selective t-butylation of phenol over mesoporous[J]. Micropor Mater, 2000, 39: 457~436
- [15] Badamaol S K, Sakhivel A, Selvam P. Tertiary butylation of phenol over mesopores H-FeMCM-41[J]. Catal Lett, 2000, 65: 152~15
- [16] Subramanian S, Mitra A, Satyanarayana C V V, et al. Para-selective butylation of phenol over silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-11 catalyst[J]. Appl Catal A, 1997, 159: 229~240
- [17] 夏勇德,华伟明,高滋. Al 促进 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ (M = Zr, Ti, Fe) 固体超强酸的研究[J].化学学报,2000,58(1):86~91
- [18] 雷霆,华伟明. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Cr 促进 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸研究[J].高等学校化学学报,2000,21(11):1697~1702
- [19] 廖德仲,何肖玉.固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ 的制备及其催化酯化性能[J].化学研究与应用,2001,13(3):290~291
- [20] 吴少林,李来生. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化 α -萘乙酸甲酯[J].化学世界,1997(4):184~185
- [21] 陈里,丁来欣,崔立燕.固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti-La-O}$ 的制备及催化酯化活性研究[J].化学物理学报,1997,10(1):84~88

化学工业公司也建成 10 万 t/a 乙酸生产线,四川维尼纶厂正打算扩建其乙酸生产装置到 20 万 t/a 以上,而扬-巴公司也在筹建乙酸装置,此外还有以乙醇为原料的十几个生产厂。同时,我国石油和石化工业也在迅速发展,烯烃的来源越来越丰富,价格越来越低廉。因此利用乙酸和烯烃直接酯化合成乙酸酯,不仅提高了烯烃的利用价值,而且生产了市场需求的乙酸酯。所以从原料和工艺的经济性及市场等方面考虑,乙酸和烯烃直接合成乙酸酯在我国将具有诱人的发展前景。

参考文献

- [1] 周邦荣. 醋酸与乙烯加成制取醋酸乙酯的新工艺[J]. 石油化工动态, 2000, 8(2): 46 ~ 50
- [2] 刘业成, 王德成, 韩祖. 乙醛缩合制乙酸乙酯[J]. 化学与粘合, 1993(3): 160 ~ 163
- [3] 朱继芳, 廖世军, 陈煥钦, 等. 羧酸/烯烃酯化合成羧酸酯工艺及催化剂研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 1999, 15(3): 314 ~ 321
- [4] Wang L, Tsuda M, Eguchi K, et al. The active species of Sb-Mo-O catalyst for the oxidative esterification for the oxidative esterification of ethanol[J]. Chem Lett, 1987, 10: 1889 ~ 1892
- [5] Furuta M, Kung M C, Kung H H. One-step synthesis of ethyl acetate from ethane and oxygen[J]. Appl Catal, 2000, 201(1): L9 ~ L11
- [6] 潘伟雄. 乙醇脱氢歧化酯化一步合成乙酸乙酯[J]. 石油化工, 1991, 20(5): 330 ~ 337
- [7] Ballantine J A, Davies M, Robert M, et al. Organic reaction catalyzed by sheet silicates: Ester production by the direct addition of carboxylic acids to alkenes[J]. J Mol Catal, 1984, 26(1): 57 ~ 77
- [8] Dockner T, Platz R. Carboxylates[P]. DE, 2511978A1. 1976-09-30
- [9] Nakashima K. Acetate esters[P]. JP, 5718373. 1982-11-12
- [10] Ballantine J A, Davies M, Purnell H, et al. Chemical conversions using sheet silicates: Facile ester synthesis by direct addition of acids to alkenes[J]. J Chem Soc Commun, 1981(1): 8 ~ 9
- [11] Takamiya N. Fatty acid esters[P]. JP, 74100016. 1974-09-20
- [12] Gruffaz M, Micaelli O. Catalytic preparation of ethyl acetate[P]. EP, 5680. 1979-11-28
- [13] Izumi Yusuke, Maekawa Junji, Suzuki Katsumi. Ethylesters of aliphatic carboxylic acids[P]. DE, 2842265. 1979-04-05
- [14] Inoue Kaoru, Iwasaki Masao, Matsui Kazuaki. Production of ethyl acetate[P]. JP, 05255185. 1993-10-05
- [15] 佐野健一, 铃木俊郎, 宫原邦明, 等. 低级脂肪酸酯的制备方法[P]. CN, 1099381. 1995-03-01
- [16] 阿特金斯 M P, 沙马 B. 酯合成[P]. CN, 1150585. 1997-05-28
- [17] Sano Kenichi, Nishiyama Masaaki, Suzuki Toshiro, et al. Process for preparation of lower fatty acid ester[P]. EP, 562139. 1993-09-29
- [18] Inoue Kaoru, Iwasaki Masao, Matsui Kazuaki. Production of ethyl acetate[P]. JP, 05112490. 1993-05-07
- [19] Sano Kenichi, Nishiyama Masaaki, Suzuki Toshiro, et al. Process for preparation of lower fatty acid ester[P]. US, 5189201. 1993-02-23
- [20] Pacynko W F, Froom S F T, Hodge S R. Ester synthesis[P]. WO, 0003967. 2001-10-11
- [21] Becker S J, Byrne G, Froom S F T, et al. Ester synthesis[P]. EP, 926126. 1999-06-30
- [22] Nishino Hiroshi, Sasaki Takaharu, Yamada Kenji. Production of ethyl acetate and apparatus for producing the same[P]. JP, 07017907. 1995-01-20
- [23] 贝克尔 S J, 伯恩 G, 弗鲁姆 S F T, et al. 酯合成[P]. CN, 1223999. 1999-07-28
- [24] Sharma B, Atkins M P. Ester synthesis[P]. EP, 757027. 1997-02-05
- [25] 弗鲁姆 S F T, 霍德格 S R, 沙尔马 B. 酯合成[P]. CN, 1232019. 1999-10-20
- [26] Sharma B, Froom S F T, Hodge S R. Ester synthesis[P]. EP, 936210. 1999-08-18
- [27] Higoshi T, Oguchi W, Kadowaki E, et al. Process for producing esters[P]. WO, 01030738. 2001-05-03
- [28] Smith W J, Froom S F T, Coker E N. Ester synthesis[P]. WO, 0003966. 2001-11-29
- [29] Nishino Hiroshi, Sasaki Takaharu, Myanari Takashige. Refining of ethyl acetate by extractive distillation[P]. JP, 6336455. 1994-12-06
- [30] 蔡天锡, 黄河, 刘金龙, 等. 杂多酸催化剂作用下丙烯与醋酸的加成酯化反应[J]. 催化学报 1988, 9(4): 404 ~ 410
- [22] 徐景上, 陈慧宗. 稀土固体超强酸催化合成羧基苯甲酸酯研究[J]. 江西师范大学学报, 2000, 24(4): 144 ~ 146
- [23] 林进, 刘华亭, 王兰芝. 稀土固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 制备及其催化酯化作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(1): 77 ~ 19
- [24] 郭锡坤, 林绮纯, 林维明. 固体超强酸催化剂 $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ -HZSM-5 的制备及结构性能关系的研究[J]. 分子催化, 2000, 14(5): 369 ~ 372
- [25] Sommer J, Jost R. Carbenium and carbonium ions in liquid- and solid-superacid-catalyzed activation of small alkanes[J]. Pur Appl Chem, 2000, 72(12): 2309 ~ 2318
- [26] Reddy J S, Sayari A. Nanoporous zirconium oxide prepared using the supramolecular templating approach[J]. Catal Lett, 1996, 38: 219 ~ 223
- [27] Huang Y, Sachtler W M H. Preparation of mesostructured lamellar zirconia[J]. Chem Commun, 1977, 1: 181 ~ 184
- [28] Debra J M, Ronaald A K. Tailoring the pore size of mesoporous sulfated zirconia[J]. Microp Mesop Mater, 2000, 37: 281 ~ 289
- [29] 季山, 廖世军, 王乐夫. 具有 MSM-11 结构的分子筛型 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-ZSM-11}$ 超强酸的制备[J]. 分子催化, 2001, 15(3): 228 ~ 230
- [30] 廖长喜, 陈庆龄, 高滋. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超细粒子固体超强酸的研究[J]. 工业催化, 1997(4): 26 ~ 30
- [31] 林德娟, 沈水发, 潘海波, 等. 纳米复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的制备和表征[J]. 无机化学学报, 2000, 16(5): 758 ~ 762

(上接第 17 页)