

多相催化剂的微波制备技术进展

任 军, 周 媛, 李 忠, 谢克昌

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:对近年来微波技术在负载型金属催化剂、金属氧化物催化剂、负载型金属氯化物催化剂和离子改性分子筛制备中的应用进行了介绍, 比较了微波加热和传统加热的实验结果。指出微波加热可以提高离子交换分子筛的交换度, 可以使活性组分在载体表面实现快速均匀分散, 并且促进金属氯化物与载体发生固态离子交换反应, 从而提高催化剂的稳定性和反应活性。

关键词:多相催化; 催化剂; 微波加热

中图分类号: O626.6; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)05-0022-04

Advances in microwave promoting technology for preparing heterogeneous catalysts

REN Jun, ZHOU Yuan, LI Zhong, XIE Ke-chang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The application of microwave promoting technology in preparing heterogeneous catalysts such as metal loading catalysts, metal oxide catalysts, metal chloride loading catalysts as well as ion modified zeolites in recent years is introduced, and the experimental results obtained from the traditional and microwave heating methods are compared. It is pointed out that the microwave heating can improve the exchange rate of ion modified zeolites, bring active components rapid and homogeneous disperse on the surface of the supporter, and result in a solid ion-exchange reaction between metal chlorides and the supporter, and accordingly enhance the stability and activity of the obtained catalysts.

Key words: heterogeneous catalysis; catalysts; microwave heating

微波化学是 20 世纪 80 年代在化学领域得以广泛应用的基础上逐步形成的一门新兴的交叉学科, 由于符合 21 世纪“绿色科技”战略中绿色化学与化工过程的技术要求, 因此越来越受到人们的重视。微波在化学中的应用已遍及到化学的许多分支, 并且已成为化学学科中非常活跃并富有创新成果的新兴领域, 已经在分子筛合成^[1]、反应促进^[2]、固液浸取^[3]、纳米材料合成^[4]以及催化剂制备^[5]中取得令人瞩目的成绩。

在载体上负载活性组分通常采用的方法有浸渍法、离子交换法及熔融法等。由于微波的频率高, 穿透能力强, 可使介质内外同时加热, 达到快速均匀加热的目的, 促进活性组分在载体上均匀分布, 微波辐射在催化中的应用为多相催化剂的制备提供了新的途径^[5]。微波辐射在加快活性组分在载体表面分散的同时, 还避免了载体骨架结构在高温下坍塌, 此外还可以将活性组分很好地负载于疏水载体上^[5]。与传统的催化剂制备方法相比, 微波技术可以使活性

组分在载体表面达到高度分散, 具有处理时间短, 可避免溶液混合、烘干与焙烧等过程引起的催化剂污染等诸多优点。近年来, 利用微波加热效应制备结构特异及性能优越的催化材料在多相催化领域中得到广泛应用。

1 负载型金属催化剂

1.1 单金属负载型催化剂

Roussy 等^[6]采用微波辐射法制备了 Li/MgO 和 BaBiO_{3-x} 催化剂并用于甲烷氧化耦联反应, 与传统加热方式相比, 微波辐射制备的催化剂在较低温度下可以获得很高的 C₂₊ 产物选择性, 尤其是 Li/MgO 催化剂, 在 650℃ 下目标产物的收率提高了 2% ~ 5%。Venugopal 等^[7]采用程序升温还原 (TPR) 法制备水煤气变换反应催化剂 Au/Fe₂O₃, 发现微波辐射制备的催化剂的耗 H₂ 峰偏小, 认为催化剂表面形成了较大的 Au 晶粒。Reubroycharoen 等^[8]采用微波辐

收稿日期: 2007-01-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2005CB221204)、国家自然科学基金 (20606022, 20576085)、长江学者和创新团队发展计划 (IRT0517)、山西省青年科学基金 (20051008) 和太原市大学生创新创业扶持项目 (06052305) 资助

作者简介: 任军 (1974-), 男, 博士生, 讲师, 从事多相催化研究; 李忠 (1965-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为一碳化学与化工、能源化工, 通讯联系人, 0351-6018526, lizhong@tyut.edu.cn。

射法制备的 Co/SiO_2 催化剂在 F-T 合成反应中表现出极高的催化活性,明显高于传统加热方式制得的催化剂的活性,X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和 X 射线能谱(EDX)分析显示,微波辐射可以使 Co 晶粒更均匀地分散在载体表面,优化的微波辐射时间为 14 min。

1.2 双金属负载型催化剂

Lingaiah 等^[9]研究发现,微波能与一些金属离子直接发生相互作用,改变其空间结构或破坏其化学键,从而使其催化性能显著提高。与传统加热法相比,采用微波辐射法制备的 Pd-Fe/MgO 催化剂在氯苯水解脱氯反应中表现出更高的反应活性,因为微波辐射可使双金属催化剂以一种特殊的形态存在。用微波辐射法制备的 Pd-Fe/ Al_2O_3 催化剂同样表现出了对氯苯水解脱氯良好的催化性能。郑晓玲等^[10]以活性炭(AC)为载体制备了系列 Ru-Ba/AC 和 Ru-Ba-Cs/AC 催化剂,研究发现,将活性炭在 N_2 保护气氛下进行微波处理,能够快速有效地脱除活性炭载体中的非碳成分,提高载体的稳定性,而载体的比表面积及孔体积不会发生明显变化,这在一定的温度范围内防止了金属颗粒的烧结,从而提高了催化剂在合成氨反应中的催化性能。

2 金属氧化物催化剂

2.1 负载型金属氧化物催化剂

通过微波辐射可以将 MgO 分散在沸石上得到强碱性分子筛。王英等^[11]将微波辐射法制备的 MgO/沸石催化剂应用于异丙醇脱氢制丙酮反应中,其催化活性远高于常规浸渍法制备的催化剂,并且具有较好的耐水冲刷性能。而 MgO/NaY 催化剂不仅具有较好的耐水冲刷性,而且在异丙醇分解、丙酮缩合和顺式-2-丁烯异构化反应中显示出较高的活性^[12]。He 等^[13]采用微波辐射法制备的纳米级 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ 催化剂可使甲烷氧化耦联反应在较低温度下进行,而且甲烷转化率较高,但是积炭现象比较严重。Dittmar 等^[14]采用微波等离子技术将 Cr_2O_3 分散到 ZrO_2 和 $\text{La}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 载体上,发现短时间的微波辐射不会造成载体表面化学性质的改变,而长时间辐射会导致载体表面-OH 基团的永久性脱除。刘学芬等^[15]采用超声波-微波法制备了 NiW/ Al_2O_3 催化剂,WS₂ 微晶在该催化剂表面均匀分散,促进了活性相的生成,从而使催化剂具有较高的加氢脱硫性能。刘百军等^[16]研究了 NiW/ $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的加氢脱硫活性,发现微波处理可以改变催

化剂的孔径分布和表面酸性,提高 WO_3 、NiO 和 TiO_2 在 Al_2O_3 表面的分散性,削弱 WO_3 和 NiO 同载体的强相互作用,改善催化剂的硫化性能,在经微波处理的催化剂上噻吩转化率比在常规催化剂上提高了约 5%。张新荣等^[17]采用微波辐射法制备了甲醇水蒸气重整制氢 Cu/ZnO/ Al_2O_3 催化剂,研究发现,由于微波独特的“选择加热”效应,使得三元氧化物中 Cu、Zn 活性组分进一步改组及重构,显著改善了 Cu/Zn 界面的微观结构,并对金属 Cu 晶胞参数和晶格微观应变微结构性质起到了显著的调控作用。

2.2 复合氧化物催化剂

微波加热制备的尖晶石型催化剂 MnCo_2O_4 在强碱性燃料电池反应中的催化活性要好于采用常规加热方式于 900℃ 下制备的催化剂,常规加热方式制备的催化剂颗粒粒径在 0.2~3.0 μm ,而微波加热可使颗粒粒径达到纳米级^[18]。石晓波等^[19]采用溶胶-凝胶法和微波加热法制备了 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 超微粒子催化剂并考察了其在甲苯选择性氧化制苯甲醛反应中的催化性能,发现溶胶-凝胶法制备的催化剂中 Fe 和 Mo 的相互作用更强,催化活性比共沉淀法制得的催化剂活性更高。用微波加热法制备的 NiFe_2O_4 催化剂对 CO_2 氧化乙苯脱氢制苯乙烯表现出较好的反应活性,研究发现, NiFe_2O_4 吸热后可以在部分表面离解出 O^- (吸附),生成氧缺位的复合氧化物 $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\sigma}$ ($\sigma < 1$),有利于表面吸附 CO_2 的离解。Zeng 等^[20]制备了一系列 Ce 或 La 掺杂的复合钒、磷、氧(VPO)催化剂,并考察了其在丙烷部分氧化反应中的催化性能,结果表明,丙烯酸收率可达 43.0%,选择性为 85.4%。微波加热法制备的催化剂比表面积明显高于传统加热法,Ce-VPO 催化剂中有 $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ 相出现,对改善催化剂的活性非常关键。Chen 等^[21]采用微波加热法合成了 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$,将其固溶体作为载体制备的负载型催化剂 CuO/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 在 CO 低温氧化反应中表现出良好的反应活性,当 100 m^2 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 表面上 CuO 的负载量达到 1.2 mmol 时活性达到最佳。Kaddouri 等^[22]采用微波辅助加热方法快速(约 15 min)合成出了钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_{3.15}$ ($\text{B} = \text{Sr}, \text{Ag}; x = 0$ 或 0.2)催化剂,该催化剂在甲烷催化燃烧反应中的催化性能优异。胡勇等^[23]采用微波加热法制备了钙钛矿型复合氧化物载体及钡负载钙钛矿型催化剂,并考察了催化剂在一步氧化羰基化合成碳酸二苯酯反应中的催化活性。研究发现,与沉淀法相比,微波加热法

制备的催化剂具有比较均匀的尺寸和形状,活性组分在载体上的分布较好,催化活性较高,碳酸二苯酯的收率接近 7%。

3 负载型金属氯化物催化剂

湖南师范大学银董红教授等^[24-26]在将 $ZnCl_2$ 分散于分子筛表面制备高分散 Lewis 酸催化剂方面开展了较多的研究,成功制备了一系列催化剂并应用于一些精细有机合成反应中,如传统的 Friedel-Crafts 酰化反应采用 $AlCl_3$ 等 Lewis 酸作催化剂,所需催化剂用量大(几乎与反应物等摩尔量),给产物分离和催化剂的回收利用带来困难,还存在环境污染等问题。将用微波辐射法制备的 $ZnCl_2$ 改性分子筛催化剂应用于苯甲醚与乙酐氧的酰化反应,发现这种催化剂具有良好的活性,且可从反应体系中回收再利用^[24]。在对该催化剂的进一步表征研究中发现,利用微波辐射促进 $ZnCl_2$ 与 Y 型分子筛发生固态离子交换制备出改性 $ZnCl_2/Y$ 催化剂,微波作用只需 15 min 就可使 $ZnCl_2$ 完全分散于 Y 型分子筛上,而常规方法在 200℃ 下加热 1 h 还达不到完全分散。对产品结构进行分析表明,微波辐射不会破坏分子筛的骨架结构,且固体离子的交换量随 $ZnCl_2$ 的负载量增加而增大;另外,固体离子的交换量还受分子筛表面酸性的影响,在微波条件下,Na-型分子筛比 H-型分子筛更容易发生固态离子交换反应。他们采用 XRD 和原子吸收光谱研究了 $ZnCl_2$ 与具有不同表面酸性的 Y 分子筛在微波辐射下的固态相互作用,并考察了微波固相法制备的 $ZnCl_2/Y$ 催化剂在苯甲醚乙酰化反应中的催化性能。研究发现,分子筛的表面酸性会影响 $ZnCl_2$ 在分子筛表面的存在状态,随着分子筛表面酸性的增加, $ZnCl_2$ 参与固态离子交换的量逐渐减少,而分散态的 $ZnCl_2$ 在苯甲醚乙酰化反应中表现出较高的催化活性。将微波固相法制备的 $ZnCl_2/NaY$ 催化剂应用于月桂烯与丙烯醛的 Diels-Alder 反应中,研究发现,与普通加热法制备的催化剂相比,微波固相法与溶剂分散法制备的催化剂具有更好的催化活性和选择性。在微波作用下,通过 $ZnCl_2$ 与 MCM-41 介孔分子筛之间的固态相互作用制备 $ZnCl_2/MCM-41$ 催化剂,可使 $ZnCl_2$ 完全分散于分子筛表面,分散的 $ZnCl_2$ 与分子筛表面羟基相互作用形成 O—Zn—Cl 键活性位,经过 $ZnCl_2$ 修饰的 MCM-41 表面具有更加温和的 Lewis 酸性,在月桂烯与丙烯醛的 Diels-Alder 反应中表现出更加优异的催化活性和对柑菁醛的区域选择性^[25]。

在对微波固相法制备的 $ZnCl_2/Y$ 分子筛催化剂在 α 蒎烯环氧化物重排反应中的催化性能的研究中发现, $ZnCl_2$ 在微波作用下均匀分散于分子筛表面且可与分子筛中的阳离子发生固态离子交换反应,催化剂活性及对产物的选择性与分子筛表面的酸性有关,固态离子交换生成的 ZnY (弱 L 酸)有利于 α 蒎烯环氧化物重排生成松蒎酮。微波加热法可成功地将 $Mn(\text{Salen})$ 络合物固载或包埋在介孔 Al-MCM-41 分子筛中,而且得到的催化剂具有较高的催化活性和很高的环氧化物选择性^[26]。

陈兴权等^[27]采用微波加热法将铜盐分散到改性的分子筛载体上,制得的催化剂在甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应中表现出优良的反应活性。

4 离子改性分子筛

常春等^[28]在对稀土沸石分子筛研究中发现,采用微波加热可以有效提高 La^{3+} 与分子筛孔道内 Na^+ 的交换度,改变沸石表面的酸度分布,改善其催化裂解反应性能。田一光等^[29]研究发现,在微波加热作用下,L 沸石对稀土离子 La^{3+} 的选择性大于 Sm^{3+} ,在相同的实验条件下,微波加热所用的时间仅为传统加热方式的 1/40 ~ 1/30,而交换度明显高于后者,也不会影响沸石的晶体结构。舒玉瑛等^[30]研究发现,采用微波加热法可以快速均匀地将 Mo 分散到 HZSM-5 载体的表面,得到的催化剂在芳构化反应中表现出很高的芳烃选择性,并且能够明显减少积炭量。Qi 等^[31]比较了传统加热法和微波辐射法制备的 Mo/HZSM-5 和 Cu-Mo/HZSM-5 催化剂在甲烷无氧芳构化反应中的活性,与传统加热方式相比,微波辐射法制备的催化剂的 Mo 物种更多地分散在催化剂的外表面,因此表现出更好的催化性能,产生的积炭量也更低。

5 其他催化剂

李旦振等^[32]研究发现,微波不仅能促进水在催化剂表面的脱附,使更多的表面活性中心参与反应,还能活化催化剂表面羟基生成自由基。微波法制备的 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂的光催化氧化性能得到明显改善,对 C_2H_4 转化率为 80%,而混合加热法和常规加热法制备的样品 C_2H_4 转化率分别为 58% 和 41%。

微波加热法制备的 Pt/C 和 Pd/C 是重要的电极材料,在直接甲醇燃料电池中得到应用。碳纳米管(CNT)作为新型催化剂载体已得到广泛的研究,利用微波加热法快速合成的 Pt/CNT 催化剂表面金属

铂纳米粒子的尺寸均匀,对甲醇的电催化性能比商业化的 E-TEK Pt/C 催化剂更高^[33]。溶液的 pH 对制备的催化剂金属铂粒子的粒度和催化活性影响较大^[34],pH 为 3.4~9.2 时铂粒子的粒度较小,pH 为 7.4 时催化剂的活性最佳。

宋伟明等^[35]采用微波法制备了 CaX-Mg(ClO₄)₂ 催化剂,并考察了其催化乙氧基化反应的活性,发现负载 Mg(ClO₄)₂ 后分子筛的酸量明显增大。王仲南等^[36-37]采用微波辐射法在 KX 分子筛内原位合成了以 CeO₂ 和 La₂O₃ 为助剂的钴酞菁,发现 CeO₂ 和 La₂O₃ 在分子筛内与 CoPc 发生了协同作用,提高了催化活性,并且表现出良好的稳定性。赵卿飞等^[38]采用微波辐射法制备了 Ni-B/SiO₂ 非晶体催化剂,在液相硝基苯加氢反应中对苯胺的选择性达 100%,因此微波加热增强了 Ni²⁺ 与载体 SiO₂ 的相互作用,提高了分散度,减少了活性相的流失。

6 结语

微波促进多相催化剂制备技术可以在较短的时间内使活性组分均匀地分散在载体表面上,有效控制活性组分的落位,而且不会引起载体结构发生变化,易于快速制备性能优异的负载型金属或者金属氧化物催化剂。微波与一些金属离子直接发生相互作用,可以改变其空间结构或破坏其化学键,通过微波辅助的水热交换反应可以制备离子改性分子筛,并且获得比常规加热方式更高的交换度。某些活性组分(如金属氯化物)在微波作用下可以与载体发生固态离子交换反应,从而改善催化剂的物理性能和化学性能,提高稳定性和反应活性。因此,利用微波加热效应制备结构特异及性能优越的催化材料具有光明的发展前景。

参考文献

- [1] Occelli M L, Robson H. Synthesis of microporous materials [M]. New York: van Nostrand Reinhold, 1992: 507 - 511.
- [2] 杨伯伦, 贺拥军. 微波加热在化学反应中的应用进展 [J]. 现代化工, 2001, 21(4): 8 - 12.
- [3] 李巧玲, 李琳, 蔡妙颜, 等. 微波辐射在固液浸取中的应用 [J]. 现代化工, 2000, 20(8): 60 - 61.
- [4] Tu W X, Liu H F. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(9): 2207 - 2211.
- [5] 杨霞, 王胜平, 马新宾. 微波技术在催化剂中的应用 [J]. 化学通报, 2004, 9: 641 - 647.
- [6] Roussy G, Marchal E, Thiebaut J M, *et al.* C₂⁺ selectivity enhancement in oxidative coupling of methane over microwave-irradiated catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 50: 261 - 274.
- [7] Venugopal A, Scurrell M S. Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe₂O₃ catalysts, TPR/TPO studies and behavior in the water-gas shift reaction [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 258: 241 - 249.
- [8] Reubroycharoen P, Vitidsant T, Liu Y, *et al.* Highly active Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from microwave irradiation [J]. Catalysis Communications, 2007(8): 375 - 378.
- [9] Lingaiah N, Sai Prasad P S, Kanta Rao P, *et al.* Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd-Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene [J]. Catalysis Communication, 2002(3): 391 - 397.
- [10] 郑晓玲, 傅武俊, 俞裕斌, 等. 活性炭载体的微波处理对氨合成催化剂 Ru/C 催化性能的影响 [J]. 催化学报, 2002, 23(6): 562 - 566.
- [11] 王英, 朱建华, 邢志, 等. MgO/KL: 微波辐射分散法研制的强碱性沸石催化剂 [J]. 科学通报, 1998, 43(17): 1840 - 1842.
- [12] 王英, 淳远, 朱建华, 等. MgO 在 NaY 沸石上的分散及其催化性能 [J]. 催化学报, 1999, 20(4): 409 - 414.
- [13] He Y J, Yang B L, Chen G X, *et al.* Synthesis of La₂O₃/BaCO₃ nanocatalysts and their catalytic performance [J]. Power Technology, 2003, 134: 52 - 57.
- [14] Dittmar A, Kosslick H, Herein D. Microwave plasma assisted preparation of disperse chromium oxide supported catalysts: Influence of the microwave plasma treatment on the properties of the supports [J]. Catalysis Today, 2004, 89: 169 - 176.
- [15] 刘学芬, 张乐, 石亚华, 等. 超声波-微波法制备 NiW/Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂 [J]. 催化学报, 2004, 25(9): 748 - 752.
- [16] 刘百军, 查显俊, 侯辉娟, 等. 用微波辐射法制备 NiW/TiO₂-Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂 [J]. 催化学报, 2005, 26(6): 458 - 462.
- [17] 张新荣, 姚成璋, 王路存, 等. 微波辐射促进的甲醇水蒸气重整制氢 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(6): 1137 - 1139.
- [18] Nissinen T, Valo T, Gasik M, *et al.* Microwave synthesis of catalyst spinel MnCo₂O₄ for alkaline fuel cell [J]. Journal of Power Source, 2002, 106: 109 - 115.
- [19] 石晓波, 汪德先. 溶胶凝胶法制备 Fe₂(MoO₄)₃ 超微粒子催化剂 [J]. 合成化学, 2002, 10(1): 77 - 80.
- [20] Zeng L, Jiang H C, Niu J F. The study of L-VPO catalysts prepared by microwave methods [J]. Journal of Molecular Catalysis A: General, 2005, 232: 119 - 122.
- [21] Chen H L, Zhu H Y, Wu Y, *et al.* Dispersion, reduction and catalytic properties of copper oxide supported on Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ solid solution [J]. Journal of Molecular Catalysis A: General, 2006, 255: 254 - 259.
- [22] Kaddouri A, Ifrah S. Microwave-assisted synthesis of La_{1-x}B_xMnO_{3.15} (B = Sr, Ag; x = 0 or 0.2) via manganese oxides susceptors and their activity in methane combustion [J]. Catalysis Communications, 2006(7): 109 - 113.
- [23] 胡勇, 吴元欣, 袁华, 等. 非均相氧化羰基化合成碳酸二苯酯的研究: 载体和催化剂的微波制备与表征 [J]. 光谱实验室, 2006, 23(2): 204 - 207.

1 以无机酸为催化剂

目前工业上主要采用浓硫酸和氢氟酸等无机酸为催化剂合成烷基化油。以美国 Stratco 公司专利技术为代表的致冷式硫酸法烷基化生产工艺,反应可以在较低的温度(8~12℃)下进行,烷基化油的能耗可降至 3 266 MJ/t,现已建成年产超过 24 万 t 的烷基化油生产装置。此外,采用硫酸法烷基化生产工艺还可降低对原料纯度的要求,同时具有安全可靠、控制稳定等特点^[4]。以浓硫酸为催化剂的突出缺点是对设备腐蚀严重,而且可溶于硫酸的产物“红油”的生成会最终导致催化剂活性降低,大量失活的废酸排放不仅增大了酸耗,提高了产品的生产成本,而且也会严重污染环境。

与硫酸法相比,氢氟酸法制烷基化油所得产品中 TMP/DMH 比略高,但是反应过程中易生成副产物酸溶性油(ASO)。ASO 是一种黏稠的含氟重质油,能溶解在 HF 中,从而导致循环酸浓度下降、活性降低。为了保持良好的催化活性必须对循环酸定期进行再生,以脱除 ASO 并使循环酸浓度保持在适当的水平,这样不仅增大了生产成本,而且会对环境造成严重污染。尽管美国 UOP 公司通过在 HF 中添加助剂,生成蒸汽压较低的液态聚氟化氢络合物,减少了 HF 分子因生成气溶胶而挥发的倾向,且可将 RON 提高 1.5 左右,但是仍然没有从根本上解决环境污染问题。因此,开发高活性、环境友好的酸催化剂是生产烷基化油的关键。

2 以固体酸为催化剂

2.1 沸石分子筛催化剂

合成烷基化油常用的沸石分子筛催化剂主要有 ZSM-12、H β 、HM、USY 等大孔沸石。K. Yoo 等^[5]研究了以上分子筛的结构对异丁烷与丁烯烷基化反应的影响,结果发现,沸石分子筛的孔道结构和尺寸对丁烯的转化率和选择性均有显著影响。H β 和 ZSM-12 分子筛在反应初期(5 min),2-丁烯转化率均达到 100%,TMP 的相对选择性较高,2,2,4-/2,2,3-TMP 和 2,3,3-/2,3,4-TMP 的比值分别达到 1.54 和 1.26,这是由于这 2 种分子筛具有特殊的孔道结构,没有超笼和交叉的孔道,使生成的多支链产物在孔道内的扩散不受限制。这 4 种分子筛对 TMP 的相对选择性依次为:H β ≥ZSM-12>HM>USY。特别应该指出的是,ZSM-12 独特的孔道结构限制了可以导致堵孔的含碳物种的生成,该催化剂比 USY 等三维孔道沸石表现出更好的抑制积碳的作用,这一结论打破了具有三维孔道结构的沸石比具有一维和二维孔道结构的沸石抗失活能力强的传统观点。A. Corma 等^[6]在研究脱铝改性前后 H β 分子筛对异丁烷与丁烯烷基化反应性能时发现,未进行脱铝的 H β 分子筛活性最好,当 2-丁烯的转化率为 90%时,TMP/DMH 比可达 4.1,脱铝后由于外骨架铝转移到分子筛表面阻碍了反应物接近酸性中心,从而降低了反应活性。

(上接第 25 页)

[24] 银董红,尹笃林,伏再辉,等.分子筛表面酸性对微波固相法制备的 ZnCl₂/HY 催化剂的影响[J].催化学报,2002,23(6):567-570.

[25] 银董红,秦亮生,刘建福,等.微波固相法制备 ZnCl₂/MCM-41 催化剂及其催化性能[J].物理化学学报,2004,20(9):1150-1154.

[26] 张岩,银董红,伏再辉,等.Mn(Salen)/Al-MCM-41 催化剂的制备及其对苯乙烯环氧化反应的催化性能[J].催化学报,2003,24(12):942-946.

[27] 陈兴权,薛冰,赵春香,等.气相甲醇直接氧化羰基合成碳酸二甲酯:Ⅲ.复合载体铜基催化剂的表征[J].石油化工,2005,34(11):1041-1045.

[28] 常春,张武阳,张丽华,等.微波辐射下稀土交换 ZSM-5 分子筛的制备及裂解反应研究[J].高等学校化学学报,1996,17(12):1914-1917.

[29] 田一光,孙剑飞,李广君,等.微波加热离子交换制备 La, Sm/L 分子筛催化剂[J].沈阳化工学院学报,2000,14(1):5-9.

[30] 舒玉瑛,田丙伦,马丁,等.不同方法制备的 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷的芳构化反应[J].催化学报,2001,22(2):109-112.

[31] Qi S T, Yang B L. Methane aromatization using Mo-based catalysts pre-

pared by microwave heating[J]. Catalysis Today, 2004, 98: 639-645.

[32] 李旦振,郑宜,傅贤智,等.微波法制备 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂及其光催化氧化性能[J].物理化学学报,2001,17(3):270-272.

[33] 陈卫祥,韩贵, Yang L J, 等. Pt/CNT 纳米催化剂的微波快速合成及其对甲醇电化学氧化的电催化性能[J].高等学校化学学报,2003,24(12):2285-2287.

[34] Li X, Chen W X, Zhao J, et al. Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: Effects of pH on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation[J]. Carbon, 2005, 43: 2168-2174.

[35] 宋伟明,邓启刚,赵德丰,等. CaX 分子筛负载过氧酸镁催化剂的制备及其催化性能[J].应用化学,2003,20(8):740-743.

[36] 王仲南,祝建中,钟宏.含 CeO₂ 助催化剂的钴酞菁分子筛的微波合成及催化 H₂O₂ 分解的研究[J].稀有金属与硬质合金,2004,32(3):5-8.

[37] 王仲南,祝建中,奚长生.含 La₂O₃ 助催化剂的铁酞菁分子筛的微波合成及催化性能的研究[J].化学工程师,2004(7):3-5.

[38] 赵卿飞,王明辉,李辉,等.微波辅助 Ni-B/SiO₂ 非晶态催化剂的制备及其在硝基苯加氢中催化性能的研究[J].分子催化,2006,20(3):230-234. ■