

WO₃/ZrO₂ 固体酸催化剂的制备及应用研究进展

李言, 所艳华, 汪颖军

(东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

关键词: 固体酸; 三氧化钨/二氧化锆; 催化作用; 负载型氧化物

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

1979年, 日本科学家 Hino 等人首先合成出 SO₄²⁻/ZrO₂ 固体超强酸并首次将其用于催化正丁烷异构化反应^[1, 2], 发现其具有很好的异构化活性. 但因在反应和再生处理过程中 SO₄²⁻ 容易在 H₂ 和空气氛围中转变为 H₂S 和 SO₂, 造成环境污染和活性组分流失使酸强度明显降低, 限制了其工业化应用. 为此, 1988年, Hino 和 Arata 等人用钨酸、钨酸铵代替硫酸处理氧化锆^[4], 得到了负载型氧化物固体酸 WO₃/ZrO₂ 和 MoO₃/ZrO₂. 此类固体酸催化剂不仅克服了传统酸催化剂存在的难题, 同时也弥补了 SO₄²⁻/M_xO_y 催化剂热稳定性差、在 H₂、O₂ 和水蒸气氛围下活性组分易流失的缺陷, 成为 21 世纪很有应用潜力的新型绿色催化材料^[5].

我们主要对 WO₃/ZrO₂ 固体酸催化剂的制备方法、改性、影响因素、催化应用方面进行了详细综述.

1 WO₃/ZrO₂ 固体酸的制备方法

自 1988 年 Hino 和 Arata 等人首次报道 WO₃/ZrO₂ 固体酸以来^[3], 此类负载型氧化物固体酸催化剂出色的烷烃异构化活性和选择性引起了众多催化研究者的广泛关注. 常用的催化剂制备方法有: 浸渍法、沉淀法、溶胶凝胶法和水热合成法. 其中浸渍法常用于在溶液中负载活性组分固体酸催化剂的制备^[5, 6], 沉淀法和水热合成法常用于混合金属氧化物固体酸催化剂的制备.

1.1 浸渍法

浸渍法是一种被广泛采用的制备催化剂的方法. 其基本方法是将载体放在含有活性组分的溶液中浸泡, 当浸渍平衡后过滤出载体, 再进行干燥、

焙烧分解和活化. 浸渍法所用溶液要求所含的活性组分溶解度大, 结构稳定, 并且能在加热时分解成稳定的化合物^[7].

刘海燕^[8]采用浸渍法制备了 WO₃/ZrO₂ 样品作为催化剂进行异丁烷-丁烯烷基化反应, 实验表明, 浸渍法制备的催化剂虽然初活性很高, 但稳定性较差. 张存^[9]等以 Zr(OH)₄ 为载体, 采用超声浸渍法制备得到 WO₃/ZrO₂ 固体酸催化剂, 并用 BET、XRD、NH₃-TPD 和 SEM 等方法对催化剂进行表征. 结果表明, 与常规浸渍法相比, 超声浸渍法制得的催化剂比表面积较大, 载体表面容纳分散态钨活性组分较多, 高温焙烧后四方晶相 ZrO₂(t) 比例较大, 呈现出较高的总酸量和酸强度. 且超声浸渍法制得催化剂粒度较小, 疏松分散, 用于柴油催化氧化脱硫反应表现出很高的催化活性.

1.2 共沉淀法

共沉淀法是最为常用的一种制备催化剂的方法, 通常是在搅拌条件下将锆盐溶液、偏钨酸铵溶液和氨水充分混合进行共沉淀, 将所产生的沉淀洗去所吸附的杂质离子, 经过滤、干燥和焙烧分解成型. 常用于制备单组分及多组分的金属氧化物型催化剂^[7]. 而锆盐溶液、偏钨酸铵溶液和氨水三者充分混合的顺序和步骤在文献中的报道各有不同^[10-13].

Falco 等^[14]人对催化剂的制备方法进行了细致的考察, 发现共沉淀法的制备过程与 WO₃/ZrO₂ 催化剂中 ZrO₂ 的晶体形态、表面积和表面的 WO₃ 晶体形成有很大关系, 并且对固体酸催化剂的催化性能有影响. Santiesteban 等^[10]研究了不同的制备方

收稿日期: 2011-07-05; 修回日期: 2011-09-.

作者简介: 李言, 女, 生于 1984 年, 硕士研究生.

1) 通讯联系人, Tel: 0459-6503499; E-mail: wangying-jun@163.com.

法对催化剂的酸性和正戊烷异构化反应性能的影响。结果表明,共沉淀法制备的 WO_3/ZrO_2 催化剂酸强度、强酸位数目和反应活性都优于浸渍法制备的催化剂。Martinze 等^[11]研究结果显示在相同反应体系中,不同方法制备的催化剂有不同的适中的表面 W 原子密度,共沉淀方法制备的催化剂表面 WO_x 物种的单层容纳量较大,在表面 W 原子密度较大的催化剂上表现出最佳的催化活性。

1.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将异丙醇和水的混合溶液缓慢滴加到含有一定比例的异丙醇,正丙醇锆,正丙醇钨和硝酸的混合溶液中进行凝胶化,所得凝胶陈化后,用 CO_2 超临界干燥法除醇、真空干燥、高温焙烧。尹建军等^[15]用溶胶-凝胶法制备出一种新的复合氧化物固体超强酸催化剂 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$,以乙酸与乙醇反应的酯化率为评价指标。用流动指示剂法测定催化剂的酸强度,并用适当的方法对催化剂进行表征。结果发现所制备的催化剂呈比较规则的多孔网状结构,具有超强酸性,催化性能良好。

1.4 水热合成法

水热合成法是当今应用较广泛的催化剂制备方法。一般将要制备物质的原料组分按一定比例加入到给定浓度的溶液中,在高压釜中水热合成。反应温度和时间随制备物质的不同而不同^[7]。Cortes-Jacome 等^[13]考察了老化处理方法对催化剂的晶相结构、晶粒尺寸、比表面积和表面 WO_x 分散程度的影响,结果显示水热釜中高温处理过的样品在焙烧前就具有一定的晶化的 ZrO_2 ,且在高温焙烧后 WO_3 的晶体颗粒较小。

不同的催化剂,不同的反应体系,都有各自的最佳制备条件。刘海燕等^[7]分别以不同方法制备的样品作为催化剂进行异丁烷-丁烯烷基化反应,考察不同样品的活性和稳定性。实验表明,浸渍法制备的样品虽然活性高,但稳定性较差。溶胶-凝胶法制备的样品催化活性略高于浸渍法制备的样品,水热法制备的样品催化活性最高,而且催化剂寿命也更长。因此,在制备 WO_3/ZrO_2 型固体酸催化剂时,一定要根据所要求的催化剂的性能来选择合适的制备方法。

2 WO_3/ZrO_2 固体酸性能的影响因素

在 WO_3/ZrO_2 催化剂的制备和处理过程中,任何一步不同,都可能导致相应催化剂的晶相结构、

晶粒尺寸、比表面积和表面 WO_x 分散等物化性质发生显著变化,进而影响催化剂的酸性和在特定反应中表现出来的催化活性^[4]。近年来,催化研究者们对负载型氧化物固体酸催化性能的影响因素进行了大量研究与探讨。

2.1 载体氧化物的结晶态

在 WO_3/ZrO_2 催化剂中,载体 ZrO_2 的晶相结构对此类催化剂的酸性有着十分重要的影响,以往人们普遍认为只有先制得 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 沉淀或无定形 ZrO_2 ,才能制备出负载型氧化物固体超强酸,而用晶型 ZrO_2 制备的催化剂则无任何超强酸性^[16-18]。然而,笔者曾采用回流醇化法制备出了以 ZrO_2 为载体的 Ni- WO_3/ZrO_2 固体超强酸催化剂,并用于正庚烷临氢异构化反应。结果发现所制备的 5% Ni- WO_3/ZrO_2 对正庚烷的转化率可达 21.65%,选择性可达 97.47%。此外,黄银燕等^[19]采用超临界干燥法制备出了以超细 ZrO_2 为载体的 WO_3/ZrO_2 和 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂,且研究发现它们都具有很好的催化活性。

在负载了金属的改性 WO_3/ZrO_2 固体酸催化剂中,金属与 WO_3/ZrO_2 载体之间存在强相互作用。因而,载体氧化物的结晶态对引入的金属性能有着一定的影响。Yori 等^[20]研究了不同晶相的 ZrO_2 对金属 Pt 的影响,实验发现四方晶相的 ZrO_2 催化剂会使金属 Pt 失去一定的金属性能,而单斜晶相的 ZrO_2 催化剂会使金属 Pt 保持其金属性,四方相 ZrO_2 的 Pt/ WO_3/ZrO_2 催化剂具有较高的异构化性能。

也有许多文献[21-23]报道,W 的存在会影响 ZrO_2 的晶相结构,这可能是由于分散在 ZrO_2 表面的 WO_3 ,会抑制单斜相 ZrO_2 的增长,维持 ZrO_2 的亚稳态四方晶相的原因。所以,采用浸渍法制备 WO_3/ZrO_2 催化剂时一般都先制备出氢氧化物沉淀后再浸渍。对于具有较强酸性的 WO_3/ZrO_2 型催化剂,载体 ZrO_2 以四方结构为主。

2.2 金属盐的种类

金属盐的种类影响其生成的凝胶粒子的粒径及金属氧化物粒子的比表面积。这是由于金属氧化物在载体表面分布不均造成的。制备 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 前驱体通常使用 ZrCl_4 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 或异丙醇锆,引入 W 前驱体时通常使用偏钨酸铵。Yori^[24,25]等也曾用钨酸作为 W 前驱体做对比实验,研究发现,由于 WO_3 在载体表面分布不均使得以钨

酸为前驱体的催化剂正丁烷异构化活性低于用偏钨酸铵制备的 WO_3/ZrO_2 催化剂. 他们认为, 这一现象可能是由 WO_3 在载体表面分布均匀程度的不同造成的.

2.3 沉淀剂及 pH 值

沉淀剂影响金属氢氧化物的性能同时还起着调节溶液 pH 的作用. 制备 WO_3/ZrO_2 催化剂多是用氨水作为沉淀剂. Yamaguchi^[26] 等选择尿素作为沉淀剂. 结果表明, 两种沉淀剂对催化剂的晶相结构和酸性影响不大, 但通过氨水制备的催化剂比表面积较大. Ji 等^[27] 研究了利用 NaOH 作为沉淀剂时的情况, 结果发现 Na^+ 严重阻碍强酸位的形成. 生成金属氧化物的颗粒及超强酸性与沉淀溶液的 pH 有关, 但文献中对于 pH 的最佳值众说不一, 一般控制在 9 ~ 11. Corma 等^[28] 研究发现当 pH 值在 6.0 ~ 9.4 的范围调节时, pH 值较高的催化剂在正丁烷异构化反应中表现出较好的催化活性. 然而, Arata^[29] 等却发现当 pH = 8 时催化剂在正戊烷异构化反应中的活性最佳.

2.4 WO_3 的引入方式及含量

在 WO_3/ZrO_2 催化剂中, WO_3 的引入方式和含量对载体 ZrO_2 的晶相结构及催化剂的性能有着较大的影响. WO_3 会抑制高温焙烧下 ZrO_2 单斜晶相的增长, 稳定其亚稳态的四方晶相^[4].

$\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的孔径小于 3 nm, W 物种的直径约为 2 nm, 均属微孔结构. 当用含 W 的溶液直接浸渍 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 时, 在 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的孔内会发生 W 物种的扩散和吸附. W 物种的扩散过程则会因受 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 孔径的影响而产生扩散阻碍, 从而导致 WO_3 在载体表面分布不均^[30]. W 物种的吸附过程受 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 等电点的影响, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 等电点为 6 ~ 7. 当 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的等电点高于含 W 溶液的 pH 值时, 其表面的羟基发生质子化所得到的正电荷与 W 物种所带的负电荷间的静电作用有利于 W 物种吸附. 当含 W 溶液的 pH 值大于 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的等电点时, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 表面所带的负电荷与 WO_4^{2-} 中的负电荷相互排斥, 不利于 WO_4^{2-} 的吸附, 从而使 WO_3 在载体表面的分布不均. 因而将含 W 溶液的 pH 值调至一合适值并放置一定时间后, 既不存在扩散阻碍又有利于静电作用, 此时 WO_3 的分布最均匀^[30].

WO_3 的含量对催化剂的活性影响较大, Barton^[31] 等研究发现, 催化剂的比表面积随着 WO_3 含

量的增加而增加, 因为 WO_3 含量的增加会使四方晶相的 ZrO_2 含量增加, 而四方晶相的 ZrO_2 要比单斜晶相的 ZrO_2 比表面积大. 当 WO_3 含量达到单层分散时比表面积最大. 若 WO_3 含量大于单层分散容量时, 比表面积会随 WO_3 含量的增加而减小, 这是因为 WO_3 含量较高时, WO_3 在催化剂表面聚集, 多余的 WO_3 与载体发生体相反应, 从而使比表面积下降.

2.5 焙烧温度

适宜的焙烧温度是形成酸结构的关键, 对于超强酸性的形成有着重要的影响. 对于载体 ZrO_2 来说, 焙烧温度过高会导致 ZrO_2 全部转变为单斜相, 不易得到超强酸. 而对于 WO_3 , 温度太低既不利于多聚钨酸盐的分解也不利于在 ZrO_2 表面分散; 温度太高又会使已分散的 WO_3 和 MoO_3 再次聚集成 WO_3 和 ZrMo_2O_8 晶体. 此外, 催化剂的比表面积会随着焙烧温度的升高而减小, 使催化剂总酸量降低, 影响催化剂的催化活性. 所以, 在 WO_3/ZrO_2 催化剂的制备过程中存在着最佳的焙烧温度^[32]. 一般认为其最佳焙烧温度在 650 ~ 900 °C 范围内. Vauadagna 等^[33, 34] 考察了焙烧温度和 W 含量对催化剂性能的影响. 结果表明, 当焙烧温度在 830 °C 时, WO_3 晶相稳定并且催化活性最高. Lopez 等人^[35] 研究了焙烧温度对 WO_3/ZrO_2 催化剂在酯化反应中催化活性的影响. 结果发现, 载体 ZrO_2 在焙烧温度低于 500 °C 时仍处于无定型状态, 高于 800 °C 时其单斜晶相增加, 四方晶相减少. 此反应的最佳焙烧温度是 700 °C.

催化剂的最佳焙烧温度不仅与载体有关还与活性组分的含量有关^[36-38], 例如在进行乙醇脱水反应时, 采用 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 和 Fe_2O_3 作载体制备负载型 WO_3 超强酸, 其最佳焙烧温度分别为 1073、1273、973 和 973 K^[13]. 前面已提到, 当活性组分在载体上呈单层分散容量时催化剂具有最高的活性, 不同的 WO_3 含量在达到单层分散时其比表面积不同. 焙烧温度越高, 催化剂的比表面积越小. 在等含量的 WO_3 时, 表面的 W 原子密度也就越高. 焙烧温度较低时, 催化剂的表面积较大, 但其性能较差^[14]. 在制备 WO_3/ZrO_2 型催化剂时要根据实际的反应体系和催化剂上 WO_3 的含量选择焙烧温度.

除了上述影响因素外, 干燥温度、沉淀温度、焙烧时的气氛和升温速率、活化时间等也会影响催化剂的性能. 因此在制备和处理 WO_3/ZrO_2 型催化剂

时,任何一步的不同,都有可能导致相应催化剂的酸性和催化性能发生显著变化。

3 改性

随着对固体酸研究的不断深入,如何进一步提高 WO_3/ZrO_2 型固体酸催化剂的催化活性是当前国际上催化研究的热点。为此,国内外研究者们对此类型催化剂进行了大量的改性研究。其中较为引人关注的改性工作主要包括两个方面:一是赋予 WO_3/ZrO_2 更高的比表面积和大小均匀的介孔孔道;二是向其中添加第二至第三金属组分构成复合金属氧化物^[4]。

3.1 制备方法的改进

传统上制备 WO_3/ZrO_2 型固体酸催化剂的方法是采用浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法和水热法。由于反应活性与催化剂表面的强酸中心有关,而催化剂的强酸活性中心仅产生于催化剂的表面。因此,提高催化剂的比表面积以增加酸性中心是改进性能的方法之一。为了制备高活性固体酸催化剂,张存等^[39]改进了 WO_3/ZrO_2 固体超强酸的浸渍制备过程;将载体 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 进行醇化处理,结果发现醇化处理形成的醇凝胶干燥后可得到粒度均匀,疏松多孔的载体小颗粒,从而使 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 载体其比表面积和比孔容均明显增大,有利于活性组分钨更好的负载。宋月芹等^[40]通过水热法改性氢氧化锆,并以其为载体采用浸渍法制备了 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂,考察了氢氧化锆的水热温度对 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 异构化活性的影响。结果表明,水热改性氢氧化锆所制备的催化剂的比表面积和孔体积均有显著提高。具有一定晶相结构的水和氧化锆为载体的催化剂具有较无定形氢氧化锆为载体的催化剂更多的强酸中心和更高的异构化催化活性。

笔者采用普通浸渍法和浸渍回流法合成 WO_3/ZrO_2 催化剂做对比实验。结果发现,回流处理有利于稳定催化剂中 ZrO_2 四方晶相,抑制 ZrO_2 晶粒长大。在浸渍回流法制备的催化剂表面, ZrO_2 稳定的畸变的 WO_3 纳米小颗粒较多。使得催化剂具有较大的比表面积和较多的酸性中心,浸渍回流法制备的催化剂具有更高的催化活性。

3.2 引入纳米材料

HaiyanLiu 等^[41]在阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)存在的条件下,水解锆的异丙醇氧化物合成了纳米结构多空 WO_3/ZrO_2 固体超强酸

催化剂。将该催化剂在固定床反应器中催化丙烯发生烷基化反应,实验结果表明由表面活性剂辅助合成的上述催化剂有很好的结构性能和适合烷基化的酸性。蔡建岩等^[42]研究了微乳法与溶剂热法制备 WO_3/ZrO_2 及其在异丁烷/丁烯烷基化反应中的应用。实验发现 ZrO_2 纳米粒子呈方形, WO_3/ZrO_2 纳米粒子呈球形,样品在负载 WO_3 后经过焙烧酸量大大增强,烷基化产物中 C_8 的质量分数在 70% 左右。孙闻东等^[43]利用 AOT/异辛烷反胶束体系制备了 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米粒子,用反胶束法制得的纳米固体酸催化剂其粒子的粒径均匀,且 95% 以上处于 38 ~ 60 nm 之间。将此纳米粒子负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,呈现高度分散状态, $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和烷基化反应的测定结果表明:其酸量大,酸强度分布相对集中,可以提高烷基化反应的选择性,延长催化剂的寿命。

3.3 引入分子筛

引入分子筛可提高催化剂的热稳定性和比表面积,且能提供大小均匀的介孔孔道。Li 等^[44]研究了 WO_3/ZrO_2 催化剂负载在多孔的 SiO_2 材料(SBA-15、MCM-41 和硅凝胶)上的正戊烷异构化性能。结果发现 W 和 Zr 在 SBA-15 中孔孔道里分散,并且随着浸渍含量的增加,催化剂的比表面积和孔体积都随之减小,表现出了很高的催化活性,而负载在 MCM-41 和硅胶上的催化剂异构化性能很低。邵晖^[45]采用不同改性工艺制备了 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ 催化剂,与未改性的 WO_3/ZrO_2 催化剂相比,改性后的 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ 催化剂的总酸量和 B 酸量明显增加, L 酸量略有增加; $\text{B}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ 的总酸量和 B 酸量明显降低, L 酸量明显增加。以乙酸戊酯合成反应对样品的酸催化性能进行评价,以未改性 ZSM-5 分子筛为催化剂时,酯化率为 71.6%,不同工艺制得的改性催化剂,酯化率均有增加。

3.4 引入其他组分

WO_3/ZrO_2 固体超强酸的改性研究,除了在制备方法上不断改进以外,常用的方法是添加金属及金属氧化物助催化剂,调节表面酸中心强度和密度,开发出很多多组分的复合型固体超强酸^[46]。汪颖军等^[47]以非贵金属 Co 替代贵金属制备了 $\text{Co}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂,并在连续流动固定床反应器上考察了 $\text{Co}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化正辛烷临氢异构化反应性能。结果表明,当 $w(\text{W}) = 15\%$ 、 $w(\text{Co}) = 2\%$, WO_3/ZrO_2 焙烧温度为 800 °C 时,所制备的 $\text{Co}/$

WO₃/ZrO₂ 催化剂在还原温度 500 °C、反应温度 250 °C、质量空速为 3.52 h⁻¹、氢气与正辛烷摩尔比为 12 时,对正辛烷异构化反应表现出最大催化活性,此时正辛烷转化率可达 21.98%,异辛烷选择性可达 93.96%。Hua 等^[48]研究了向催化剂 Pt/WO₃/ZrO₂ 中掺入少量的 Al₂O₃,在 200 °C 下进行临氢正庚烷异构化反应,可明显提高催化剂的催化活性。陈晓蓉等^[49]制备了 Al₂O₃/WO₃/ZrO₂ 催化剂,结果表明,在 WO₃/ZrO₂ 中引入适量的 Al₂O₃ 对其表面酸强度及酸量无显著影响,但可使催化剂中的 ZrO₂ 组分以稳定的四方相形式存在,并能有效地抑制催化剂中 WO₃ 的聚集长大,从而提高催化剂的稳定性和正丁烷异构化的转化率和选择性。

4 WO₃/ZrO₂ 固体酸的应用

4.1 烷烃异构化反应

烷烃异构化反应作为提高汽油辛烷值最有效的途径而受到众多研究者的广泛关注。与 SO₄²⁻/M_xO_y 催化剂相比,虽然 WO₃/ZrO₂ 固体酸热稳定性好,在高温或氧化还原气氛中活性组分不易流失。但是,WO₃/ZrO₂ 固体酸催化剂对烷烃异构化活性较低,一般通过添加合适的助剂提高其对 C₅/C₆ 烷烃异构化活性^[14, 50, 51]。陈晓蓉等^[52]向 WO₃/ZrO₂ 固体酸催化剂中引入 Al 和 Ga 并用于催化正丁烷的异构化反应。实验结果表明,用 Al 和 Ga 改进的 WO₃/ZrO₂ 催化剂提高了其在异构化反应中的效率和稳定性,并且加入 Ga 的反应的转化率和选择性高于加入 Al 的。徐平等^[53]考察了 Pd/WO₃/ZrO₂ 催化剂对正庚烷异构化反应的催化性能,所制备的 0.5% Pd/WO₃/ZrO₂ 对正庚烷异构化反应的催化活性可达到 70.4%,选择性可达到 81.0%。WO₃/ZrO₂ 固体酸还应用于甲基环戊烷的开环异构化^[54]及邻二甲苯的异构化反应中^[55]。

4.2 烷基化和烷基转移反应

酸催化剂在烃类异构化、烷基化等的反应中有着十分广泛的应用,其中异丁烷与低碳烯烃的烷基化反应尤为重要^[56]。孙闻东^[57]等研究了 WO₃/ZrO₂ 在异丁烷-丁烯的烷基化反应,并与其它固体酸相比,发现 WO₃/ZrO₂ 固体强酸具有较高的起始活性和 C₈ 选择性,且与酸强度和酸量有较好的对应关系。A. Bordoloi 等^[58]和 S. Sarish 等^[59]考察了 WO_x/ZrO₂ 固体酸催化甲苯和十二碳烯的烷基化反应,A. Bordoloi 发现反应在 100 °C 下,甲苯和十二碳烯

的比为 10,反应 1 h,十二碳烯的转化率为 99%,对甲苯十二烷烃的选择性为 99%。S. Sarish 等在上述反应中发现 15WZ-800(钨的百分含量为 15,焙烧温度为 800 °C)的活性比 SO₄²⁻/ZrO₂ 和 H β 分子筛的活性高,在反应温度 120 °C,苯与十二碳烯的比例为 2,反应 2 h,反应的转化率大于 99%,选择性为 90%。另外 S. Sarish 等还用 WO_x/ZrO₂ 催化叔丁醇和对甲酚的烷基化反应,在反应温度为 130 °C,叔丁醇和对甲酚的比例为 3,流速为 10 ml/h,对甲酚的转化率为 69.8%,2-叔丁基对甲酚的选择性为 92.4%,2,6-二叔丁基对甲酚的选择性和对甲酚叔丁酯的选择性分别为 6.3%、1.3%^[60]。

此外,WO₃/ZrO₂ 催化剂对烷基转移反应也具有很高的活性和选择性^[61]。例如:苯与二异丙苯液相烷基转移制异丙苯反应,当反应温度为 180 °C、 n (苯): n (二异丙苯)=5 时,二异丙苯和苯的转化率分别为 72.4% 和 15.7%,异丙苯选择性为 98.9%。

4.3 酯化反应和酯交换反应

酯化反应是酸催化的可逆亲核取代反应,其核心是催化剂,催化剂的使用将直接影响酯化反应的速率和酯收率,决定酯化反应是否有工业应用价值。酯交换反应是一种重要的有机转换反应,提供了许多复杂自然产物和涂料的信息素和添加剂的基本合成^[62]。S. Ramu 等^[63]在钨百分含量为 5%,焙烧温度为 500 °C 时用浸渍法合成 WO₃/ZrO₂ 催化剂并用于催化甲醇和棕榈酸的酯化反应,转化率可达到 98%,即使在较短的反应时间内,活性也和浓硫酸相当。王琳^[64]等研究了 WO₃/ZrO₂ 催化剂对葵花籽油酯交换反应制备生物柴油的催化性能,结果表明通过共沉淀法所制备的催化剂具有较好的催化活性。在反应温度 150 °C、醇油物质的量比 12:1 及催化剂用量为葵花籽油质量分数的 3% 的条件下,反应 8 h 后,葵花籽油的转化率可以达到 60% 以上。

4.4 酰化反应

通常的固体酸对酰化反应没有催化活性。但 WO₃/ZrO₂ 固体超强酸催化剂对甲苯与苯甲酸酐的酰化反应具有很高的催化性能^[16, 18],经 800 °C 焙烧后活性最大,其转化率分别达到 83% 和 50%。A. Bordoloi 等^[58]用 WO_x/ZrO₂ 催化藜芦醚和乙酐的液相酰基化反应。实验得出在反应温度为 70 °C,藜芦醚和乙酐的比为 2,反应 4 h,乙酐有 67% 的转化率。WO₃/ZrO₂、WO₃/TiO₂、WO₃/SnO₂ 和 MoO₃/

ZrO_2 用于甲苯与安息香酸酐的酰化反应, 产率分别为 55%, 26%, 16% 和 15%, 而 $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 产率为零^[65].

4.5 醇脱水反应

负载型氧化物固体酸对乙醇脱水反应有很高的催化活性^[66]. 龚磊峰^[67]等考察了 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化甘油选择性脱羟基制 1, 3-丙二醇反应的溶剂效应. 结果表明, 质子溶剂乙醇和水有利于甘油转化为 1, 3-丙二醇. 含有乙醇或水的二元混合溶剂表现出明显的溶剂组分协同效应, 使用混合溶剂时 1, 3-丙二醇选择性超过使用单一溶剂, 而且混合溶剂的组成对反应性能影响很大. WO_3/ZrO_2 超强酸用于丙醇、2-丙醇和特丁醇脱水反应时, 其活性与分子筛(Y 沸石、丝光沸石)相当, 但积炭量较分子筛要少的多, 且积炭更易除去^[68, 69].

4.6 裂解反应

Arata 等^[16]考察了异丙苯在 WO_3/ZrO_2 上催化裂化苯和丙烯的反应. 结果发现, 在 160 °C 的温度下此反应就可以达到 11.8% 的转化率, 催化活性明显优于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 邵晖^[45]将 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZSM-5}$ 与 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2/\text{ZSM}$ 催化剂用于重油(大庆油料)的催化裂化反应. 结果显示, 汽油收率有所降低, 柴油收率有所增加. 黄银燕等^[19]采用脉冲反应研究了 WO_3/ZrO_2 催化异丙苯裂化反应. 第一次脉冲时 WO_3/ZrO_2 催化剂(均在 800 °C 焙烧)的转化率高达 92%.

4.7 烯烃齐聚反应

Soled 等^[70]对 WO_3/ZrO_2 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂上催化丁烯二聚反应进行了对比实验, 结果发现 WO_3/ZrO_2 催化剂的转化率低于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, 而选择性却明显高于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. WO_3/ZrO_2 超强酸还可以用于丙烯齐聚反应^[71]中, 在反应温度为 160 °C 时, 丙烯的转化率和选择性分别为 94.14% 和 94.19%.

此外, WO_3/ZrO_2 固体酸还可应用于其它类型的反应, 如脱硫脱氮反应^[72]、 NO_x 的还原反应^[73]、苯酚的溴化反应^[74]、甲基叔丁基醚的合成反应等等.

5 结 语

21 世纪是绿色化学的时代, 采用环境友好型催化剂实现生产过程“零排放”是化学工作者追求

的目标, 也是当前催化领域研究的热点. WO_3/ZrO_2 型固体酸在多相催化反应中热稳定性好, 活性组分不易流失, 可重复利用, 比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸具有更好的应用前景. 但存在催化剂的比表面积和比孔容偏小、酸强度相对较弱的问题, 从而限制了其工业化应用. 因此, 今后研究的重点是提高 WO_3/ZrO_2 催化剂比表面积和增大比孔容, 改进其催化性能. WO_3/ZrO_2 固体酸以其特有的优点和广阔的工业应用前景将成为固体酸催化剂研究的热点.

参考文献:

- [1] Arata K, Hino M. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* [J], 1980, **121**: 851–852
- [2] Hino M S K, Arata K. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1979, **101**: 6 349–6 441
- [3] Hino M, Arata K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* [J], 1988, (18): 1 259–1 260
- [4] Tu Xing-jun(涂兴珺). Master thesis of Shanghai Fudan Univ(上海复旦大学硕士论文)[D], 2009
- [5] Zhao Ji(赵 骥). *Catalysts (催化剂)* [M], Beijing: China mate press(北京: 中国物资出版社), 2001
- [6] Huang Zhong-tao(黄仲涛). *Industrial catalytic(工业催化)* [M]. Beijing: Chem Ind press(北京: 化学工业出版社), 2000
- [7] Zeng Shu-wei(曾书伟). Master thesis of Lanzhou Univ Tech(兰州理工大学硕士论文)[D], 2007
- [8] Liu Hai-yan(刘海燕). Master thesis of Dongbei Normal Univ of Jilin(吉林东北师范大学硕士论文)[D], 2005
- [9] Zhang Cun, (张 存), Ma Chun-yan(马春艳), Liu Xiao-qin(刘晓勤). *Sichuan Univ. J.* (四川大学学报[J]), 2009, **41**(6): 84–96
- [10] Santiesteban J G, Vartuli J C, Han S, et al. *J. Catal.* [J], 1997, **168**(2): 431–441
- [11] Sakthivel R, Prescott H, Kemnitz E. *J. Mole. Catal. A Chem.* [J], 2004, **223**(1–2): 13–7 142
- [12] Wong S T, Hwang C C, Mou C Y. *Appl. Catal. B, Envi.* [J], 2006, **63**(1–2): 1–8
- [13] Cortes-Jaome M A, Toledo J A, Angeles-Chavez C, et al. *J. Phys. Chem. B* [J], 2005, **109**(48): 22 730–22 739
- [14] Wong S T, Li T, Cheng S F, et al. *J. Catal.* [J], 2003, **215**(1): 45–56
- [15] Yin Jian-jun(尹建军), Zeng Shu-wei(曾书伟), Xie Xiao-hong(谢小红). *J. Lanzhou Univ. Tech.* (兰州理工大学学报)[J], 2007, **33**(5): 67–72

- [16] Arata K, Hino M. In: Proc 9th Int. Cong Catal, Ottawa: Chem. Institute of Canada[M], 1988. 1 727 – 1 734
- [17] Hino M, Arata K. *Bull. Chem. Soc. Jpn* [J], 1994, **67** (5): 1 472 – 1 474
- [18] Hino M, Arata K. *Chem. Lett.* [J], 1989, 971 – 972
- [19] Huang Y Y, Zhao B Y, Xie Y C. *Appl. Catal. A: General* [J] 1998, **172**: 327 – 331
- [20] Yori J C, Parera J M. *Catal. Lett.* [J], 2000, **65**: 205 – 208
- [21] Boyse R A, Edmond I K. *J. Catal.* [J], 1997, **171**: 191 – 207
- [22] Scheithauer M, Grasselli R K, Knozinger H. *Langmuir* [J] 1998, **14**: 3 019 – 3 029
- [23] Vaudagna S R, Canavese S A, Comelli R A, *et al. Appl. Catal. A: General* [J], 1998, **168**(1): 93 – 111
- [24] Comelli R A, Vera C R, Parera J M. *J. Catal.* [J], 1995, **15**(1): 96 – 101
- [25] Yori J C, Pieck C L, Parera J M. *Appl. Catal. A: General* [J], 1999, **181**(1): 5 – 14
- [26] Yamaguchi T, Tanabe K, Kung Y C. *Mater. Chem. Phys.* [J], 1986, **16**: 67 – 77
- [27] Ji W J, Hu J Q, i Chen Y. *Catal. Lett.* [J], 1998, **53** (1): 15
- [28] Corma A, Fornes V, Rajadell J M I, *et al. Appl. Catal. A: General* [J], 1994, **116**: 151 – 163
- [29] Arata K. *Appl. Catal. A: General*[J], 1996, **146**: 3 – 32
- [30] Mao Dong-seng(毛东森), Lu Guan-Zhong(卢冠忠), Chen Qing-ling(陈庆龄), *et al. Chemistry* (化学通报)[J], 2000, (5): 278 – 284
- [31] Barton D G, Soled S L, Meitzner G D, *et al. J. Catal.* [J], 1999, **181**(1): 57 – 72
- [32] Gao Zi(高 兹), Chen Jian-min(陈建民), Yao Yu-ning(姚宇宁), *et al. Chem. Jour. Chin. Univ.* (高等学校化学学报)[J], 1995, **16**(1): 111 – 115
- [33] Lopez D E, Suwannakarn K, Bruce D A, *et al. J. Catal.* [J], 2007, **247**(1): 43 – 50
- [34] Barton D G, Soled S L, Meitzner G D, *et al. J. catal.* [J], 1999, **181**(1): 57 – 72
- [35] Baertsh C D, Komala K T, Chua Y H, *et al. J. Catal.* [J], 2002, **205**(1): 44 – 57
- [36] Matshhashi H, Kato K, Arata K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1994, **90**: 251 – 256
- [37] Scheithauer M, Cheung T K, Jentoft R E, *et al. J. Catal.* [J], 1998, **180**(1): 1 – 13
- [38] Boyse R A, Edmond I K. *Appl. Catal. A: General* [J], 1999, **177**: 131 – 137
- [39] Zhang Cun(张 存), Ma Chun-yan(马春艳), Jian Pan-ming(菅盘铭), *et al. J. Chem. Eng. Chin. Univ.* (高校化学工程学报)[J], 2009, **23**(4): 667 – 672
- [40] Song Yue-qin(宋月芹), Tang Ceng-lin(康承琳), Feng Yan-long(冯延龙), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2008, **29**(12): 1 196 – 1 198
- [41] Liu H Y, Ma Zh, Chu Y, *et al. Coll. Sur. A, Physico. Chem. Eng. Asp*[J], 2006, **287**: 10 – 15
- [42] Cai Jian-yan(蔡建岩), Li Ping(李 平), Lv Sa(吕 卅), *et al. Jour Dongbei Normal Univ.* (东北师大学报)[J], 2007, **39**(3): 69 – 74
- [43] Sun Wen-dong(孙闻东), Xu Li-ping(许利苹), Liu Hai-yan(刘海燕), *et al. Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(8): 1 499 – 1 503
- [44] Barrera A, Montoya J A, Viniegra M, *et al. Appl. Catal. A General*[J], 2005, **290**(1 – 2): 97 – 109
- [45] Shao Hui(邵 晖). Master thesis of Lanzhou Univ Tech (兰州理工大学硕士论文)[D], 2009
- [46] Benjaram Dr, Matsuhashi M, Khan A. *Catalysis Reviews* [J], 2005, **47**(2): 257 – 296
- [47] Wang Ying-jun(汪颖军), Zhang Hai-ju(张海菊), Tian Xing-gang(田性刚), *et al. Acta petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)* (石油学报(石油加工))[J], 2009, **25**(4): 490 – 495
- [48] Wei M H, Sommer J. *Appl. Catal. A: General* [J], 2002, **232**(1): 129 – 135
- [49] Chen Xiao-rong(陈晓蓉), Chen Cang-lin(陈长林), Xu Nan-ping(徐南平), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2003, **24**(12): 924 – 928
- [50] Santiesteban J G, Calabro D C, Chang C D, *et al. J. Catal.* [J], 2001, **202**(1): 25 – 33
- [51] Chen X R, Chen C L, Xu N P, *et al. Catal. Lett.* [J], 2003, **85**(3 – 4): 177 – 182
- [52] Xiao R C, Chang L C, Nan P X. *Catal. Today* [J], 2004, **93 – 95**: 129 – 134
- [53] Xu Ping(徐 平), Xu Yun-peng(徐云鹏), Teng Fei(腾 飞), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2005, **26**(9): 750 – 754
- [54] Gerard F, John K, Clarke A, *et al. Catal. Lett.* [J], 1998, **52**: 69 – 72
- [55] Scheithauer M, Cheung T-K, Jentoft R E, *et al. J. Catal.* [J], 1998, **180**: 1 – 13
- [56] Olah G A, Prakash G K, Sommer J. *Superacids*[M], New York: John Wiley & Sons, 1985. 243 – 344
- [57] Sun Wen-dong(孙闻东), Zhao Zeng-bo(赵振波), Chu Wen-ling(楚文玲), *et al. Chem. J. Chin. Univ.* (高

- 等学校化学学报) [J], 2000, **21**(3): 448–452
- [58] Ankur B, Nevin T M, Devassy B M, *et al.* *J. Mole. Catal. A. Chem.* [J], 2006, **247**: 58–64
- [59] Sarish S, Biju M, Walter B, *et al.* *J. Mole. Catal. A. Chem.* [J], 2005, **240**: 123–131
- [60] Sarish S, Devassy B M, Halligudi S B. *Jour. Mole. Catal. A. Chem.* [J], 2005, **235**: 44–51
- [61] Chang C D. US[P], 5563311. 1996
- [62] Xie Xiao-hong (谢小红). Master thesis of Lanzhou Univce Tech(兰州理工大学硕士论文)[D], 2007
- [63] Sridarala R, Lingaiah N, Prabhavathi B L A, *et al.* *Appl. Catal. A. General* [J], 2004, **276**: 163–168
- [64] Wang Ling(王琳), Wang Yu(王宇), Zhang Hui(张惠), *et al.* *Sci. & Tech. Chem. Indus.* (化工科技) [J], 2008, **16**(3): 32–36
- [65] Arata K, Nakamura H, Miyuki S. *Appl. Catal. A. General* [J], 2000, **197**: 213–219
- [66] Hino M K A. *Bull. Chem. Soc. Jpn* [J], 1994, **67**(5): 14–72
- [67] Gong Lei-feng(龚磊峰), Lv Yuan(吕元), Ding Yun-jie(丁云杰), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2009, **30**(12): 1 189–1 191
- [68] Larsen G, Lotero E, Nabity M, Lucía P, Carlos A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1997, **111**: 147–152
- [69] Larsen G, Lotero E, Petkovic L M, *et al.* *J. Catal.* [J], 1997, **169**: 67–75
- [70] Soled S, Dipenziere N, Saleh R. *Stud. Sur. Sci. Catal.* [J], 1992, **73**: 77–89
- [71] Chang C D. US[P], 5608133. 1997
- [72] Chang C D, Walsh D E, Santiesteban J G, *et al.* US[P], 5543036-AUS16710S
- [73] Chang C D, Santiesteban J G, Shihabi D S, *et al.* US[P], 5 552 128. 1996
- [74] Wong S T, Wang C C H, Mou C Y. *Appl. Catal. B, Envi.* [J], 2006, **63**(1–2): 1–8