



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97197693.7

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100613C

[22] 申请日 1997.9.3 [21] 申请号 97197693.7

[30] 优先权

[32] 1996. 9. 5 [33] JP [31] 254010/1996

[32] 1996. 10. 18 [33] JP [31] 295866/1996

[32] 1997. 4. 1 [33] JP [31] 82842/1997

[86] 国际申请 PCT/JP97/03092 1997.9.3

[87] 国际公布 WO98/09727 日 1998.3.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.3.5

[71] 专利权人 株式会社日本能源

地址 日本东京

[72] 发明人 松泽宪治

[56] 参考文献

JP5-168924A 1993.07.02 B01J27/02

JP7-171397A 1995.07.11 B01J27/045

JP9-87222A 1997.03.31 B01J27/053

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称 固体酸催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种成型固体酸催化剂，它可用于烃类的异构化等反应中，具有高的活性和良好的强度，且操作方便，还涉及该催化剂的制备方法。催化剂包括：一种包括具有四方晶系的氧化锆和氧化铝的载体，和一种含硫组分，如果必要，还包括一种第 8、9 或 10 族金属组分，两者都负载在该载体上，其比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 或更大。该催化剂可采用下述方法制得：捏合氢氧化铝、氢氧化锆和含硫化合物，成型该捏合混合物，在一定温度下煅烧该成型物质制得四方晶系氧化锆，如必要负载一种第 8、9 或 10 族金属在该经煅烧的物质上，并在 $300-700^\circ\text{C}$ 下煅烧所得到的成型物质。

1. 一种制备成型的固体酸催化剂的方法，其中氧化铝与氧化铝和氧化锆总量的重量比为 5~50 重量%，所述的方法包括：

(a) 捏合粉末形式的具有勃姆石结构的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝、粉末形式的锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆，和含硫化合物，

(b) 成型该捏合混合物，

(c) 在能够形成四方晶系氧化锆的温度下煅烧该成型物质，其中，由采用铜 K α 射线的 X 射线衍射确定的对应于单斜氧化锆的 2θ 为 28.2° 的峰与对应于所述四方晶系氧化锆的 2θ 为 30.2° 的峰的面积比为 1.0 或更低。

2. 权利要求 1 的成型固体酸催化剂的制备方法，它还包括：

(d) 负载 8、9 或 10 族金属组分在该经煅烧的物质上。

3. 权利要求 1 的成型固体酸催化剂的制备方法，它还包括：

(d) 负载 8、9 或 10 族金属组分在该经煅烧的物质上，和

(e) 在 300~700℃ 煅烧所得到的物质。

4. 一种用于烃类的异构化反应的固体酸催化剂，它包括：

(a) 一种成型载体，包括四方晶系氧化锆部分，该部分由得自锆的氢氧化物和 / 或水合氧化物的氧化锆和 / 或含水氧化锆形成，和氧化铝部分，该部分由得自具有勃姆石结构的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化物的氧化铝和 / 或含水氧化铝形成，

(b) 负载在载体上的含硫组分和第 8、9 或 10 族金属组分，其中，由采用铜 K α 射线的 X 射线衍射确定的对应于单斜氧化锆的 2θ 为 28.2° 的峰与对应于所述四方晶系氧化锆的 2θ 为 30.2° 的峰的面积比为 1.0 或更低，其中氧化铝与氧化铝和氧化锆总量的重量比为 5~50 重量%。

固体酸催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种固体酸催化剂，它对于多种酸催化的反应具有高的活性，易于操作且稳定性好，还涉及该催化剂的制备方法。

背景技术

在化学工业中，有许多已知的反应如烷基化反应、酯化反应和异构化反应等，需要一种酸催化剂。迄今为至，这类反应是采用酸催化剂如硫酸、氯化铝、氟化氢、磷酸、和对-甲苯磺酸来进行的。然而，这些酸催化剂对金属具有腐蚀作用，它要求必须采用昂贵的耐腐蚀材料或进行防腐蚀处理。而且，这些酸催化剂与反应混合物难于分离，并且还会带来很大的环境问题，如采用这些催化剂必定伴随着废弃酸处理，它包括碱清洗和其它很麻烦的步骤。此外，这些催化剂的再利用也是非常困难的。

为了解决上述存在的问题，提出了含有硫酸根的固体酸催化剂，催化剂的制备，是采用将元素周期表的 IV 族金属的氢氧化物或水合氧化物，与一种含有硫组分的溶液接触，并在 350-800℃ 煅烧这样处理的氢氧化物或水合氧化物（特公昭 59-6181）。这些固体酸催化剂的酸强度高于 100% 的硫酸（哈梅特酸度函数 H_0 : -11.93）。这些催化剂由于其高的酸强度，对于不同的酸催化的反应具有高的催化性能，由于其腐蚀性低，因而它们是有利的，而且它们与反应混合物易于分离，不需要进行废弃酸的处理，并且可以再利用。因此，这些固体酸催化剂可望取代多种反应中现有技术中的酸催化剂。

而且，采用煅烧含有硫组分的氧化锆凝胶并在所得到的氧化锆中掺入铂所得到的催化剂，在烃的异构化反应中表现出高的活性（美国专利 3032599），是公知的技术。

在特公平 5-29503、5-29504、5-29505 和 5-29506 中，公开了上述制备主要用于异构化反应的含有一种铂族金属和一种含硫组分的金属氧化物催化剂改进方法。它们包括：改进之一，包括省略在用含硫化合物的处理步骤和铂族金属的沉积步骤之间的煅烧步骤；改进之二，包括含硫化合物的处理和铂族金属的处理是以相反的顺序进行的；改进之三，包括采用不同的含硫化合物。

同时，采用向氢氧化铝或氧化铝中添加含硫化合物，并煅烧所得到的混合物的方法，制备的固体酸催化剂表现出高于 100% 硫酸的酸强度，也是公知的（特开平 5-96171，以及荒田，“Trends in Physical Chemistry”，Vol. 2, Section 1 (1991)）。

特公平 6-29199 公开了一种异构化催化剂，是采用将至少一种 Ni、Ru、Rh、Pd 和 Pt 中的金属和硫酸根，混合到至少一种选自 Si、Ti、Zr 和 Sn 的 IV 族金属的氢氧化物或氧化物和 / 或氢氧化铝或氧化铝中而制得的。并且，采用共沉淀法制备的含有 $Zr(OH)_4/Al(OH)_3$ 粉末且粉末上负载有铂和硫酸的催化剂，公开在该发明的实施例 6 中。

发明的描述

虽然上述的固体酸催化剂一般为粉末状的，但是，成型催化剂如具有直径约 1 mm 的粒状催化剂，对于工业化学反应来说是必需的。然而，还没有任何有关可制备满足催化剂所需性能的成型固体酸催化剂的报导。

本发明就是为了解决上述问题，目的是提供一种含硫组分的固体酸催化剂，尽管它是成型的，但它具有足够高的活性，具有足够高的压碎强度能满足实际的需要，并提供了催化剂的制备方法。

本发明人研究发现，具有出人意料的高催化活性的成型催化剂，可采用向作为固体酸前体的氢氧化锆中添加作为粘合剂的假勃姆石、添加硫酸铵、成型所得到的混合物、并煅烧该成型物质的方法而制得，而另一种催化剂可采用使添加氯铂酸负载在这种成型催化剂上并煅烧所得到的催化剂而制得，与预想相反，该催化剂表现出高于粉末状含铂和硫组分的氧化锆催化剂的烃异构化活性。而且还发现，将这些催化剂与硼氧化物和 / 或磷氧化物混合所制得的催化剂，表现出非常好的活性。本

发明是在这些发现的基础上完成的。

研究还表明,假勃姆石型氧化铝有利于四方晶系氧化锆的稳定。例如,如果在 600℃ 时煅烧非结晶的氢氧化锆或水合氧化锆,它发生晶化,所形成的大部分氧化锆是单斜晶系的。但是,如果在 600℃ 煅烧这种氢氧化锆或水合氧化锆与假勃姆石粉末捏练得到的混合物,则由于结晶化作用的改善,所形成的氧化锆晶体是四方晶系的,没有发现单斜晶体。因此,添加假勃姆石氧化铝有利于稳定四方晶系的氧化锆。尽管还有很多原因并不清楚,其原因之一,可以认为是存在于氧化锆晶体颗粒之间的假勃姆石粉末,阻碍了氧化锆晶体的生长。

除了假勃姆石氧化铝,还有许多已知的化合物可有效地稳定四方晶系氧化锆晶体。但是,由于许多这些化合物是碱性物质,从催化剂的角度特别是其酸性来说,是不合适的。如上所述,采用向氢氧化铝或氧化铝中添加含硫化合物并煅烧所得到的混合物所制得的固体酸催化剂,表现出高于 100% 硫酸的酸强度,假勃姆石氧化铝表现出非常好的成型能力。因此,本发明的关键是与氧化锆混合的化合物为氧化铝,最好为假勃姆石。根据本发明的催化剂的高活性,可以认为是假勃姆石的这些效果所引起的。

这样,本发明是涉及一种固体酸催化剂的制备方法,它包括:

- (a) 捏合粉末形式的具有勃姆石结构的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝、粉末形式的锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆, 和含硫化合物,
- (b) 成型该捏合混合物,
- (c) 在能够形成四方晶系氧化锆的温度下煅烧该成型物质, 其中, 由采用铜 K α 射线的 X 射线衍射确定的对应于单斜氧化锆的 2 θ 为 28.2°的峰与对应于所述四方晶系氧化锆的 2 θ 为 30.2°的峰的面积比为 1.0 或更低。

或者是涉及一种固体酸催化剂的制备方法, 它包括:

- (a) 捏合粉末形式的具有勃姆石结构的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝、粉末形式的锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆, 和含硫化合物,
- (b) 成型该捏合混合物,
- (c) 在一定温度下煅烧该成型物质, 制得四方晶系氧化锆,
- (d) 负载一种第 8、9 或 10 族金属组分在该经煅烧的物质上, 并任选地

(e) 在 300-700℃ 煅烧所得到的物质。

特别地,它是优选采用具有勃姆石结构的氧化铝水合物作为所述的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝。

在一个实施方案中,本发明的固体酸催化剂具有下述性质:

(a) 一种成型载体,包括四方晶系氧化锆部分,该部分由得自锆的氢氧化物和/或水合氧化物的氧化锆和/或含水氧化锆形成,和氧化铝部分,该部分由得自具有勃姆石结构的铝的氢氧化物和/或水合氧化物的氧化铝和/或含水氧化铝形成。

(b) 负载在载体上的一种含硫组分和一种第 8、9 或 10 族金属组分,其中,由采用铜 K α 射线的 X 射线衍射确定的对应于单斜氧化锆的 2θ 为 28.2° 的峰与对应于所述四方晶系氧化锆的 2θ 为 30.2° 的峰的面积比为 1.0 或更低,其中氧化铝与氧化铝和氧化锆总量的重量比为 5~50 重量%。

在另一个实施方案中,上述的成型固体酸催化剂具有不小于 150m²/g 的比表面积。在又另一个实施方案中,上述的成型固体酸催化剂具有不小于 3 kg 的侧面压碎强度。

附图简要说明

图 1 所示为催化剂 A、B、C、J、K、L、M 和 N 在氯苯与对-氯苯甲酰氯的酰化反应中的活性,以酰化产物收率(%)为纵坐标,催化剂的氧化铝含量(%) (以氧化锆和氧化铝的总量为基准)为横坐标。

本发明的最佳实施方式

[铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝]

本发明所采用的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝,可以是采用不同方法制备的任何氧化铝。如果是采用铝的氧化物, α -氧化铝或 β -氧化铝,来代替铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝,催化剂的比表面积和压碎强度将会降低,在随后成型物质的煅烧过程中要混入更多的单斜氧化锆,会导致催化剂的催化活性变差。

希望铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝的用量,满足催化剂中的氧化铝重量与氧化铝和氧化锆总量之比为 5-50 重量%,更优选为 20-50 重量%。如果重量比低于此范围,则催化剂的压碎强度将会变差,氧化锆变得不稳定,但是,如果重量比高于此范围,

则催化活性将会相对变低。

一般地，为了改善催化剂的压碎强度和比表面积，希望采用的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝为粉末状，优选具有平均颗粒尺寸为 0.5-50 μm ，更优选为 0.5-20 μm 。所采用的氧化铝水合物具有勃姆石（例如假勃姆石）作为所述的铝的氢氧化物和 / 或水合氧化铝，是优选的，这是因为它可提高催化活性。

[锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆]

尽管本发明所采用的锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆，是可以采用不同方法制备而得的，但是，它一般是通过中和或水解锆盐或锆有机金属化合物而制得的，如采用氧氯化锆、醇化锆、氯化锆、硫酸锆、硝酸锆和硫酸氧锆。

如果锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆是无定形的，即，在采用 X 射线或电子束的衍射术进行测定时，没有确定的晶体结构，则催化剂的压碎强度可得到提高，而且可有效地稳定氧化锆。一般地，为了改善催化剂的压碎强度和比表面积，期望采用的锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆为粉末状，优选具有平均颗粒尺寸为 0.5-50 μm ，更优选为 0.5-20 μm 。

而且，锆的氢氧化物和 / 或水合氧化锆可以为一种复合金属氢氧化物和 / 或一种复合金属氧化物的水合物。并且，这些锆的氢氧化物和 / 或水合氧化物和 / 或盐，可含有其它金属的氢氧化物和 / 或水合氧化物和 / 或盐。这些金属的优选实例包括钛、钪、钒、铬、镁、铁、硅、锡、铝和镓。更进一步地，这些金属的化合物可以是其复合金属化合物。不过，用于本发明的锆的氢氧化物或水合氧化锆优选是一种主要仅含有锆作为金属组分的物质。

[含硫化合物]

本发明的含硫化合物包括硫酸、硫酸铵、亚硫酸、亚硫酸铵、亚硫酸酐等，其中的硫酸铵和亚硫酸铵，由于它们对生产设备的低腐蚀性，它们是优选的。含硫化合物可以直接使用或采用水溶液的形式或其它类似方式。

考虑到催化剂的活性,在催化剂制备中添加含硫化合物的期望用量为 3-30 重量%,特别地为 5-20 重量%,以煅烧前铝的氢氧化物和/或水合氧化物、无定形锆的氢氧化物和/或水合氧化物和含硫化合物的总量为基准。

该含硫化合物可以是固态、液态或溶解状态,对其溶液的浓度没有特别的限定,可根据随后的捏合步骤所需要的液体量进行选择。优选添加的含硫化合物的量,能满足最终催化剂中的硫含量为 0.2-10 重量%,特别地为 0.5-10 重量%。对混合方法没有特别的限定。

[捏合]

在本发明中,捏合步骤可采用任何传统捏合机来制备催化剂。尽管通常的合适方法包括:添加水到原料中、填装混合物到捏合机中和用叶片搅拌该混合物,但对原料和添加剂的填装顺序没有限定。尽管通常在捏合步骤中是加入水,但是也可向其中加入有机溶剂,它们包括乙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮。捏合的温度和时间没有特别的限定,可分别选用一定的范围,但要求不会对原料即铝的氢氧化物和/或水合氧化物、锆的氢氧化物和/或水合氧化物和含硫化合物的性能产生任何明显的影响。而且,酸如硝酸、碱如氨、有机化合物、粘合剂、陶瓷纤维、表面活性剂和/或沸石也可在捏合步骤中加入,只要能维持本发明催化剂的性能就可。本发明的催化剂,即使在制备过程中没有添加这些添加剂,它仍然表现出足够的强度和高的催化活性。

而且,在上述的捏合步骤中,可通过添加其化合物的方法,将至少一种选自第 8、9 和 10 族元素的金属化合物进行负载。在这种情况下,目标固体酸催化剂,可通过挤压捏合混合物并在高于 600 °C 但低于 800 °C 的温度下煅烧挤出物 0.5-10 小时而得到。

[成型]

在本发明中,经上述的捏合后的成型处理,可采用任何传统的制备催化剂的成型方法。特别地,利用螺杆挤出机等挤压成型是优选采用的方法,因为它允许有效地形成包括小球和蜂窝的任意形状。尽管对成型物质的尺寸没有特别的限定,但成型物质截面长度通常为 0.5 mm 或

更大。例如，直径为 0.5-10 mm 和长度为 0.5-15 mm 的圆柱形颗粒是易于制得的。由于经煅烧成型物质的压碎强度主要决定于捏合的条件，因而，在上述的捏合过程中所采用的水用量、捏合时间和电能，经过预先测定是有利的。

由于在本发明的方法中，在混合和捏合含硫化合物步骤和成型步骤之间没有包含过滤或干燥步骤，因而操作简便，具有更大的工业价值。而且，本方法获得的成型催化剂也可用于固定床反应，尽管现有技术中的粉末状催化剂不可用于固定床反应。

[四方晶系氧化锆]

本发明的催化剂中所含的氧化锆为四方晶系晶体，尽管它可部分地含有单斜氧化锆。氧化锆的结构可采用 X 射线衍射术来证实。特别地，在采用 Cu-K α 射线的 X 射线衍射术进行测定时， 2θ 为 28.2° 的峰面积与 2θ 为 30.2° 的峰面积的比值通常为 1.0 或更低，优选为 0.3 或更低，进一步优选为 0.05 或更低。在下文中，上述的面积比值简写为 S28.2/S30.2（其中的 S28.2 表示 2θ 为 28.2° 的峰面积，它归属于单斜氧化锆，而 S30.2 表示 2θ 为 30.2° 峰面积，它归属于四方晶系氧化锆）。存在的单斜氧化锆的量越小，则催化活性越高。

[在捏合和成型后的煅烧]

本发明的煅烧是在空气、氮气等类似气氛中并于可获得四方晶系氧化锆的某一温度下进行的。如果采用假勃姆石氧化铝，则煅烧温度期望是在 $450-800^\circ\text{C}$ ，更好是在 $500-800^\circ\text{C}$ ，最好是在 $600-800^\circ\text{C}$ ，煅烧时间优选为 0.5-10 小时。煅烧温度过高将会提高结晶氧化锆中单斜氧化锆的含量，使得 S28.2/S30.2 的比值超过 1，从而引起不利的催化活性的变差。相反地，煅烧温度过低，则氧化锆不能进行结晶，它也会引起不利的催化活性的变差。

[第 8、9 或 10 族金属组分]

本发明采用的第 8、9 或 10 族金属组分，优选为铂、钯、钌、镍等。优选采用的含有这类金属的化合物而不是该金属自身。这些金属化合物可采用其酸酐或水合物。而且，这类金属化合物可以单独使用，也

可以是其两种或多种化合物的混合物进行使用。在本发明中，优选的是，所使用的一种或多种金属化合物的用量，满足第 8、9 或 10 族元素的总量占最终固体酸催化剂重量的 0.05-10 重量%。

尽管对于负载这些金属组分在成型物质上的方法没有特别的限定，但是采用喷涂或浸渍或离子交换方法进行浸透是优选采用的。为了提高催化剂的活性，优选对其上负载有金属组分的成型物质，可在空气、氮气或类似气氛中在高于 300 °C 但低于 700 °C 的温度下煅烧 0.5-10 小时。

[其它组分的加入]

添加入硼和 / 或磷可获得有利的催化剂，这是因为当该催化剂用于烃类的异构化反应时，会抑制烃类由于副反应而引起的分解，而且延长催化剂的寿命。尽管对于添加的硼或磷组分的形式没有特别的限定，但是该组分可为硼酸、硼酸铵、硼酸三甲酯、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三甲酯、磷钨酸、磷酸硼等的形式负载在成型物质之上。添加的硼化合物和 / 或磷化合物的优选用量，满足硼和磷元素的总量占最终固体酸催化剂重量的 0.1-20 重量%。或者，该硼组分和 / 或磷组分的加入，可采用在铝的氢氧化物和 / 或水合氧化物、锆的氢氧化物和 / 或水合氧化物和含硫化合物的捏合步骤中，添加硼化合物和 / 或磷化合物的方法而制得。

[固体酸催化剂]

本发明的固体酸催化剂可用于多种酸催化的反应中，如异构化反应、烷基化反应、酰化反应、酯化反应、醚化反应、缩醛化反应、水合反应、脱水反应、聚合反应、分解反应和硝化反应。特别地，它适用于烃类的转化反应，如异构化反应和酰化反应。固体酸催化剂的酸强度高于相应的哈梅特酸函数 H_0 为 -11.93 的酸强度，其比表面积为 150 m²/g 或更高。为了获得更高的催化活性和压碎强度，其比表面积优选应为 200 m²/g 或更高，更优选为 200-300 m²/g。

考虑到催化活性、成型物质的强度等因素，优选催化剂中氧化锆和氧化铝的总量为所述催化剂的至少为 70 重量%，更优选至少为 80 重量

%。而且，对于成型催化剂，在采用直径为 1.5 mm 的圆柱形颗粒进行测定时，具有侧面压碎强度为 3 kg 或更高，特别地为 5 kg 或更高，是特别期望的。

[烃类的异构化反应]

本发明的催化剂非常适用于烃类的异构化反应。特别地，它可用作异构化具有沸点约为 -20-110 °C 的石油直链烃反应的催化剂，在氢存在下生成支链烃。这类异构化反应优选是在反应温度为 140-240 °C、反应压力为 1-50 kgf/cm²、LHSV 为 0.2-10 hr⁻¹ 和氢与原料摩尔比为 0.2 - 10 的条件下进行的。

实施例

参考下述的实施例，将对本发明作更详细的说明。在实施例之前，先对评价方法进行说明。

[采用 X 射线衍射术计算晶体物种比值的方法]

在催化剂的 X 射线衍射图中分离四方晶系氧化锆晶体和单斜氧化锆晶体的衍射峰，计算归属于单斜氧化锆 2θ 为 28.2° 的峰面积与归属于四方晶系氧化锆 2θ 为 30.2° 的峰面积的比值（即 S_{28.2}/S_{30.2} 比）。当 S_{28.2}/S_{30.2} 的比值为 0.02 或更低时，则单斜氧化锆峰难以观察到。

广角 X 射线衍射仪：Rigaku 公司制造，RAD-1C，水平测角器

X 射线管球：密封的 Cu 管球（输出：30 kV-20 mA，波长：1.5406 埃）

测量区域（2θ）：3-90°

步宽：0.02°

扫描速度：4°/min

狭缝宽度：发散狭缝（DS）：1°

散射狭缝（SS）：1°

接收狭缝（RS）：0.3 mm

平滑条件：Savitzky 和 Golay 的 15 点权重平滑方法

峰分离区域（2θ）：26.5-32.5°

分离峰数目：4（两个峰归属于单斜晶体，一个峰归属于四方晶系晶

体，一个峰归属于无定形物质)

用来计算晶体种类比值的峰:

单斜晶体: $2\theta = 28.2^\circ$ ($d = 3.163$, $hkl = 111$)

四方晶系晶体: $2\theta = 30.2^\circ$ ($d = 2.960$, $hkl = 111$)

[测量平均侧面压碎强度的方法]

将捏合的混合物挤压形成直径为 1.6 mm 的圆柱体，并干燥、煅烧该圆柱体，制得样品，采用压碎强度试验仪“TH-203CP”(由富山产业公司制造)检测其侧面压碎强度。所采用的测量探针具有直径为 4.5 mm 的圆头。探针放置在样品侧端中心，以测定侧面压碎强度。重复该操作 20 次，计算所得结果的平均值。

[测量比表面积的方法]

采用 Micrometrics 制造的 ASAP2400 测量仪，根据氮吸附方法测定每个催化剂的 BET 比表面积。

[测量颗粒平均尺寸的方法]

采用 MICROTRAC 粒度分析仪(由日机装公司制造)进行湿法测量。这种方法包括采用激光照射流动的粉末和基于前面的散射光线对粉末颗粒尺寸进行分析。

(实施例 1)

催化剂 A 的制备

将市售的氢氧化锆 1 kg 溶解在 20 升的蒸馏水中，在室温下加入 28 wt.% 的氨水，同时搅拌调节 pH 到 8。所形成的水合氧化锆沉淀经过滤回收，用蒸馏水进行洗涤，接着干燥得到干燥的具有平均颗粒尺寸为 1.2 μm 的水合氧化锆。将 300 克市售的具有平均颗粒尺寸为 10 μm 的粉末状水合氧化铝(假勃姆石)，加入到 300g 上述的干燥水合氧化锆中，接着加入 115 g 的硫酸铵。在带有搅拌桨的捏合机中对所得到的混合物进行捏合 2 小时，同时向其中添加水。经捏合的混合物，在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出，干燥，并在 650 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 小时，得到硫酸化氧化锆/氧化铝催化剂(催化剂 A)。该催化剂的比表面积为 240 m^2/g ，催化剂中氧化锆和氧化铝的总量为 84.3%，其

中氧化铝占氧化锆和氧化铝总量的 42.3%。而且，催化剂中的氧化锆是四方晶系的，没有观察到单斜晶体。此外，催化剂为具有平均直径为 1.27 mm 和平均长度约为 3 mm 的圆柱形，其平均压碎强度为 5.1 kg。

(实施例 2)

催化剂 B 的制备

将市售的粉末状水合氧化铝（假勃姆石）150 克，加入到 450g 采用与实施例 1 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中，接着加入 115 g 的硫酸铵。在带有搅拌桨的捏合机中对所得到的混合物进行捏合 2 小时，同时向其中添加水。经捏合的混合物，在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出，干燥，并在 650 °C 下煅烧 3 小时，得到硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂（催化剂 B）。该催化剂的比表面积为 205 m²/g，催化剂中氧化锆和氧化铝的总量为 87.6%，其中氧化铝占氧化锆和氧化铝总量的 22.9%。而且，催化剂中的氧化锆是四方晶系的，没有观察到单斜晶体。此外，催化剂为具有平均直径为 1.35 mm 和平均长度约为 3 mm 的圆柱形，其平均压碎强度为 3.3 kg。

(实施例 3)

催化剂 C 的制备

将市售的粉末状水合氧化铝（假勃姆石）540 克，加入到 60g 采用与实施例 1 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中，接着加入 115 g 的硫酸铵。在带有搅拌桨的捏合机中对所得到的混合物进行捏合 2 小时，同时向其中添加水。经捏合的混合物，在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出，干燥，并在 650 °C 下煅烧 3 小时，得到硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂（催化剂 C）。该催化剂的比表面积为 280 m²/g，催化剂中氧化锆和氧化铝的总量为 85.4%，其中氧化铝占氧化锆和氧化铝总量的 87.6%。而且，催化剂中的氧化锆是四方晶系的，没有观察到单斜晶体。此外，催化剂为具有平均直径为 1.24 mm 和平均长度约为 3 mm 的圆柱形，其平均压碎强度为 9.5 kg。

(实施例 4)

催化剂 D 的制备

将氯铂酸水溶液喷涂到 100g 在实施例 1 中制备的催化剂 A 上, 使催化剂中铂含量为 0.5%。得到的催化剂经干燥后, 在 500 °C 下煅烧 3 小时, 得到含铂的硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂 (催化剂 D)。该催化剂的比表面积为 230 m²/g, 催化剂中的氧化锆是四方晶系的, 没有观察到单斜晶体。而且, 催化剂为具有平均直径为 1.27 mm 和平均长度约为 3 mm 的圆柱形, 其平均压碎强度为 4.5 kg。

(实施例 5)

催化剂 E 的制备

将氯铂酸水溶液喷涂到 100g 在实施例 2 中所制备的催化剂 B 上, 使催化剂中铂含量为 0.5%。获得的催化剂经干燥后, 在 500 °C 下煅烧 3 小时, 得到含铂的硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂 (催化剂 E)。该催化剂的比表面积为 200 m²/g, 催化剂中的氧化锆是四方晶系的, 没有观察到单斜晶体。而且, 催化剂为具有平均直径为 1.35 mm 和平均长度约为 3 mm 的圆柱形, 其平均压碎强度为 3.1 kg。

(实施例 6)

催化剂 F 的制备

将市售的粉末状水合氧化铝 (假勃姆石) 300 克, 加入到 300g 采用与实施例 1 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中, 接着加入 120 g 的硫酸铵和 117 g 的硼酸。在带有搅拌桨的捏合机中对所得到的混合物进行捏合 2 小时, 同时向其中添加水。经捏合的混合物, 在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出, 干燥, 并在 700 °C 下煅烧 1 小时, 得到硫酸化氧化锆 / 氧化铝 / 氧化硼催化剂。将氯铂酸水溶液喷涂到 100g 这种催化剂上, 使催化剂中铂含量为 0.5%。得到的催化剂经干燥后, 在 540 °C 下煅烧 1 小时, 得到含铂的硫酸化氧化锆 / 氧化铝 / 氧化硼催化剂 (催化剂 F)。这种催化剂中的硼含量为 3.3%, 氧化铝占氧化锆和氧化铝总量的 43.0%。而且, 催化剂中的氧化锆是四方晶系的, 没有观察到单斜晶体。而且, 催化剂为圆柱形, 其平均压碎强度为 5.4 kg。

(实施例 7)

催化剂 G 的制备

将 300 克粉末状水合氧化铝（假勃姆石），加入到 300g 具有平均颗粒尺寸为 $1.2\ \mu\text{m}$ 并由干燥氢氧化锆“XZO631/01”（一种 MEL 公司产品）而制备的干燥水合氧化锆粉末中，接着加入 115 g 的硫酸铵。在带有搅拌桨的捏合机中对所得到的混合物进行捏合 2 小时，同时向其中添加水。经捏合的混合物，在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出，干燥，并在 $650\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 小时，得到硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂。将氯铂酸水溶液喷涂到 100 g 该催化剂上，使催化剂中铂含量为 0.5%。得到的催化剂经干燥后，在 $550\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 小时，得到含铂的硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂（催化剂 G）。

（实施例 8）

催化剂 H 的制备

将 300 克粉末状水合氧化铝（假勃姆石），加入到 300g 采用与实施例 7 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中，接着加入 50 g 的硫酸铵。在带有搅拌桨的捏合机中对所得到的混合物进行捏合 2 小时，同时向其中添加水。经捏合的混合物，在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出，干燥，并在 $650\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 小时，得到硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂。将氯铂酸水溶液喷涂到 100 g 该催化剂上，使催化剂中铂含量为 0.5%。得到的催化剂经干燥后，在 $550\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 小时，得到含铂的硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂（催化剂 H）。

（实施例 9）

催化剂 I 的制备

将 120 克粉末状水合氧化铝（假勃姆石），加入到 480g 采用与实施例 7 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中，接着加入 115 g 的硫酸铵。在带有搅拌桨的捏合机中对所得到的混合物进行捏合 2 小时，同时向其中添加水。经捏合的混合物，在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出，干燥，并在 $650\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 小时，得到硫酸化氧化锆 / 氧化铝催化剂。将氯铂酸水溶液喷涂到 100 g 该催化剂上，使催化剂中铂含量为 0.5%。得到的催化剂经干燥后，在 $550\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 小时，得到

含铂的硫酸化氧化锆/氧化铝催化剂（催化剂 I）。

（对比例 1）

催化剂 J 的制备

将 10 升的 0.5 mol/l 的硫酸水溶液，加入到 1 kg 采用与实施例 1 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中，使之相互接触。经过滤除去过量的硫酸，对所得到的混合物进行干燥，并在 600 °C 下煅烧 3 小时，得到硫酸化氧化锆催化剂（催化剂 J）。该催化剂的比表面积为 110 m²/g。催化剂中的氧化锆为四方晶系的，但含有少量的单斜晶体。S28.2/S30.2 比值为 0.07。

（对比例 2）

催化剂 K 的制备

将硫酸铵 115 g 加入到 600 g 市售的粉末状水合氧化铝（假勃姆石）中。在带有搅拌桨的捏合机中，对所得到的混合物进行捏合 2 小时，同时向其中添加水。经捏合的混合物，在挤出机中从直径为 1.6 mm 的圆形小孔中挤出，干燥，并在 650 °C 下煅烧 3 小时，得到硫酸化氧化铝催化剂（催化剂 K）。该催化剂的比表面积为 290 m²/g，催化剂为具有平均直径为 1.24 mm 和平均长度约为 3 mm 的圆柱形。其平均侧面压碎强度为 10.7 kg。

（对比例 3）

催化剂 L 的制备

本催化剂（催化剂 L）是采用研磨混合催化剂 J（对比例 1）和催化剂 K（对比例 2）而制得的，其用量满足氧化铝占氧化锆 + 氧化铝的比例为 42.3%。

（对比例 4）

催化剂 M 的制备

本催化剂（催化剂 M）是采用研磨混合催化剂 J（对比例 1）和催化剂 K（对比例 2）而制得的，其用量满足氧化铝占氧化锆 + 氧化铝的比例为 22.9%。

（对比例 5）

催化剂 N 的制备

本催化剂（催化剂 N）是采用研磨混合催化剂 J（对比例 1）和催化剂 K（对比例 2）而制得的，其用量满足氧化铝占氧化锆 + 氧化铝的比例为 87.6%。

（对比例 6）

催化剂 O 的制备

将 10 升的 0.5 mol/l 的硫酸水溶液，加入到 1 kg 采用与实施例 1 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中，使之相互接触。经过滤除去过量的硫酸，对所得到的混合物进行干燥，并在 650 ℃ 下煅烧 3 小时，得到硫酸化氧化锆催化剂。将氯铂酸水溶液喷涂到 100 g 该催化剂上，使催化剂中铂含量为 0.5%。得到的催化剂经干燥后，在 500 ℃ 下煅烧 3 小时，得到含铂的硫酸化氧化锆催化剂（催化剂 O）。该催化剂的比表面积为 100 m²/g。催化剂中的氧化锆为四方晶系的，但含有少量的单斜晶体。S28.2/S30.2 比值为 0.07。

（对比例 7）

催化剂 P 的制备

将氯铂酸水溶液喷涂到 100 g 催化剂 K（对比例 2）上，使催化剂中铂含量为 0.5%。得到的催化剂经干燥后，在 500 ℃ 下煅烧 3 小时，得到含铂的硫酸化氧化铝催化剂（催化剂 P）。该催化剂的比表面积为 275 m²/g，催化剂为具有平均直径为 1.24 mm 的圆柱形。其平均侧面压碎强度为 9.5 kg。

（对比例 8）

催化剂 Q 的制备

将含有 0.25 g 铂的氯铂酸水溶液 125 ml，添加到 50 g 采用与实施例 7 相同方法制备的干燥水合氧化锆粉末中。干燥所得到的混合物，接着加入 125 ml 浓度为 0.5 mol/l 的硫酸水溶液。所得到的混合物经干燥后，在 650 ℃ 下煅烧 2 小时，得到含铂的硫酸化氧化锆催化剂（催化剂 Q）。

[酰化反应实施例]

将实施例和对比例中制备的催化剂,在分批小体积酰化反应中对其进行活性评价。为了提高搅拌效率,粒状催化剂在使用前,先在研钵中研磨并过筛,选用颗粒小于 32 目进行评价。将 2 克每种催化剂、22.5 g 氯苯和 3.5 g 对氯苯甲酰氯,投入到 50 ml 的带有冷凝器和搅拌器的烧瓶中,在油浴中加热到 135 ℃,进行反应。3 小时后,采用气相色谱分析反应混合物。二氯苯基酮(即酰化产物)收率如下所示。而且,图 1 给出了氧化铝与(氧化锆+氧化铝)比值与酰化产物收率两者之间的关系。

催化剂	酰化产物收率(%)
A(实施例)	25
B(实施例)	27
C(实施例)	13
J(对比例)	22
K(对比例)	7
L(对比例)	16
M(对比例)	19
N(对比例)	9

可以看出,本发明的催化剂由于氧化锆与氧化铝的结合,可显著地提高活性,而采用研磨含硫酸根的固体酸催化剂(催化剂 J)和含硫酸根的固体酸催化剂(催化剂 K),并相互混合这些经研磨催化剂所得到的催化剂,则仅仅表现为氧化铝的稀释效果。在大体积反应,特别是在采用流动反应器的反应中,优选采用的催化剂的尺寸为 0.5 mm 或更大。

[异构化反应实施例(1)]

正己烷的异构化反应是在固定床流动反应器中进行,其长度为 50 cm、内径为 1 cm,其中装填有 4 cc 尺寸为 16-24 目的成型粒状含铂催化剂。

异构化反应条件如下:

反应温度: 200 ℃

反应压力（表压）： 10 kgf/cm²

LHSV： 1.5 hr⁻¹

H₂/油： 5 （ mole/mole ）

从油流入起 1.5 小时后，放出反应器中的反应混合物，采用气相色谱对其进行分析，得到的结果如下：

正己烷的转化率

催化剂 D （ 实施例 ） 85 %

催化剂 G （ 实施例 ） 86 %

催化剂 H （ 实施例 ） 84 %

催化剂 I （ 实施例 ） 87 %

催化剂 P （ 对比例 ） 76 %

正己烷的转化率 = {1-[产物油中正己烷含量（质量%） / 起始油中正己烷含量（质量%）]} × 100 %

由于氧化锆与氧化铝的结合，本发明的催化剂令人惊奇地表现出高的反应活性，在上述的反应条件下的异构化反应中的正己烷的转化率为 80 % 或更高，它高于催化剂 Q 即含铂的硫酸化氧化锆粉末催化剂的活性。

[异构化反应实施例（2）]

链烷烃混合物（包括 70 重量%的正己烷， 15 重量%的正庚烷和 15 重量%的环己烷）的异构化反应是在固定床流动反应器中进行，其长度为 50 cm、内径为 1 cm，其中装填有 4 cc 的 16-24 目的成型粒状含铂催化剂。

异构化反应条件如下：

反应温度： 220 °C

反应压力（表压）： 4.8 kgf/cm²

LHSV： 5.0 hr⁻¹

H₂/油： 5 （ mole/mole ）

从油流入起 1.5 小时后，放出反应器中的反应混合物，采用气相色谱对其进行分析，得到的结果如下：

正己烷的转化率

催化剂 D (实施例) 54 %

催化剂 F (实施例) 55 %

正己烷的转化率 = $\{1 - [\text{产物油中正己烷含量 (质量 \%)} / \text{起始油中正己烷含量 (质量 \%)}]\} \times 100 \%$

工业实用性

本发明的成型固体酸催化剂, 不仅对于多种酸催化的反应具有高的催化活性, 而且具有高的机械强度。而且, 该催化剂具有易于从反应混合物中分离和允许再利用的优点。此外, 该催化剂可采用工业上简便的捏合方法进行制备, 因而在这方面具有工业价值。

