

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 27/053
B01J 37/14



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99803558.0

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1131105C

[22] 申请日 1999.2.26 [21] 申请号 99803558.0
[30] 优先权
[32] 1998.3.4 [33] JP [31] 67614/1998
[86] 国际申请 PCT/JP99/00922 1999.2.26
[87] 国际公布 WO99/44738 日 1999.9.10
[85] 进入国家阶段日期 2000.9.1
[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 相本康次郎 关和弘
审查员 沙开清

[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 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 固体酸催化剂、其生产方法及使用
其的反应方法

[57] 摘要

提供一种固体酸催化剂的生产方法，产生含有硫组分但有高活性且有足够实际应用的处理能力和机械强度的固体酸催化剂成型材料。所述方法包括：(a)制造包含一部分氧化锆和/或水合氧化锆和一部分氧化铝和/或水合氧化铝的、在 0.05 至 10 μm 的孔径分布中有一个在 0.05 至 1 μm 范围内的峰直径的载体；和使硫组分负载于所述载体之上，或(b)制造包含一部分氧化锆和/或水合氧化锆和一部分氧化铝和/或水合氧化铝的载体，其中孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.05 至 0.5ml/g 的孔体积，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占低于 0.05ml/g 的孔体积；和使硫组分负载于所述载体之上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种固体酸催化剂的生产方法, 包括以下步骤:

制造包含氧化锆和/或水合氧化锆的氧化锆部分和氧化铝和/或水合氧化铝的氧化铝部分的载体, 在催化剂中氧化铝部分的重量占氧化锆部分和氧化锆部分总重量的5至90重量%, 且该载体在0.05至10 μm 的孔径分布中有一个在0.05至1 μm 范围内的峰直径; 和

使固体酸催化剂中硫的量占0.2至10重量%的硫组分通过与载体接触并在高于300 $^{\circ}\text{C}$ 但低于800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下焙烧所述载体负载于所述载体之上。

2. 权利要求1的固体酸催化剂的生产方法, 其中孔径不小于0.05 μm 且不大于1 μm 的孔占0.05至0.5ml/g的孔体积, 孔径大于1 μm 且不大于10 μm 的孔占低于0.05ml/g的孔体积。

3. 权利要求1的固体酸催化剂的生产方法, 其中所述制造载体的步骤包括以下步骤: 捏和附聚颗粒的平均粒径为0.2至10 μm 的包含氢氧化锆和/或水合氧化锆的粉末与纤维状颗粒形式的包含氢氧化铝和/或水合氧化铝的粉末, 和使所述混合物成型。

4. 权利要求1的固体酸催化剂的生产方法, 其中所述制造载体的步骤和所述使硫组分负载于所述载体之上的步骤在一步中完成。

5. 权利要求1的固体酸催化剂的生产方法, 其中所述使硫组分负载于所述载体之上的步骤包括: 在制造载体之后, 使硫组分与所述载体接触, 和在高于300 $^{\circ}\text{C}$ 且低于800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下焙烧所述载体。

6. 一种固体酸催化剂的生产方法, 包括使硫组分负载的步骤, 所述步骤包括:

使通过权利要求1生产方法生产的和已使用至其活性已降低的固体酸催化剂作为载体与含硫化合物接触; 和

在高于300 $^{\circ}\text{C}$ 且低于800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下焙烧所述载体。

7. 一种固体酸催化剂的生产方法, 包括在300至500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在氧化气氛中处理通过权利要求1至6之任一生产方法生产的和已使用

至其活性已降低的固体酸催化剂的步骤。

8. 一种用于酸催化反应中的固体酸催化剂，包括载体和用含硫化合物载于载体上的硫组分，所述载体含有氧化锆和/或水合氧化锆的氧化锆部分和氧化铝和/或水合氧化铝的氧化铝部分和在 0.05 至 10 μm 的孔径分布中有一个在 0.05 至 1 μm 范围内的峰直径，在催化剂中氧化铝部分的重量占氧化铝部分和氧化锆部分总重量的 5 至 90 重量%，固体酸催化剂中硫的量占 0.2 至 10 重量%。

9. 权利要求 8 的固体酸催化剂，其中孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.05 至 0.5ml/g 的孔体积，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占低于 0.05ml/g 的孔体积。

10. 权利要求 8 或 9 的固体酸催化剂，其中所述固体酸催化剂包含至少一种选自第 8、9 和 10 族的金属组分。

11. 一种酸催化反应方法，包括用权利要求 8 至 10 任一项的固体酸催化剂进行酸催化反应，所述催化剂已使用至其活性已降低并在 300 至 500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在氧化气氛中处理过。

12. 一种酸催化反应方法，特征在于包括以下步骤：填充权利要求 8-10 任一项的固体酸催化剂，在 300 至 500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在氧化气氛中处理所述催化剂，和进行酸催化反应。

13. 一种使烃异构化的方法，特征在于包括以下步骤：填充权利要求 9 至 10 任一的固体酸催化剂，在 300 至 500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在氧化气氛中处理所述催化剂，在惰性气氛中取代所述氧化气氛，和使所述催化剂在氢气气氛下与烃接触。

固体酸催化剂、其生产方法及使用其的反应方法

技术领域

本发明涉及在酸催化的反应体系中有高活性且有易处理能力的固体酸催化剂及其生产方法。

背景技术

在化学工业，有已知的酸催化反应如烷基化反应、酯化反应、和异构化反应。迄今在这些反应中使用诸如硫酸、氯化铝、氟化氢、磷酸和对甲苯磺酸等酸催化剂。然而，这些酸催化剂有金属腐蚀性，因而生产设备需要使用昂贵的防腐蚀材料或需要对生产设备进行防腐处理。通常，不仅在反应后难以使催化剂与反应物分离，而且必需要进行废酸处理，进行复杂的工艺如碱洗也是不可避免的。而且，从环境方面考虑存在许多问题。此外这些催化剂很难再利用。

为解决这些问题，已提出了含有硫酸盐类的固体酸催化剂，通过周期表第 IV 族金属的氢氧化物或水合氢氧化物与硫组分的溶液接触，然后在 350 至 800℃ 下焙烧该混合物获得 (JP-B-59-6181)。该固体酸催化剂的酸度高于 100% 硫酸的酸度 (哈梅特酸度函数 H_0 为 -11.93)。由于这些固体酸催化剂的酸度高，因而在各种酸催化反应中表现出很高的催化本领，并具有以下有益特征：腐蚀性低、可容易地与反应物分离、不需要处理废酸、且可再利用，所以预计它们可取代传统的酸催化剂。

还已知使铂浸于焙烧含硫组分的氧化锆凝胶所得催化剂中得到的催化剂对烃的异构化反应表现出良好的活性 (US3 032 599)。

关于主要涉及烃异构化的含有铂族金属和硫组分的金属氧化物催化剂的生产方法，已公开了以下方法：在用硫组分处理和铂族金属的负载步骤之间取消了焙烧步骤的方法；颠倒用硫组分处理和铂族金属的负载步骤的次序的方法；和改变硫组分的种类的方法，参见 JP-B-5-

29503、5-29504、5-29505、和 5-29506。

还已知通过将硫组分加入氢氧化铝或氧化铝中然后焙烧得到的固体酸催化剂表现出高于 100%硫酸的酸度 (JP-A-5-96171, Arata, Trends in Physical Chemistry, vol. 2, item 1(1991))。

JP-A-9-38494 公开了用硫酸盐处理过的金属氧化物成型催化剂的生产方法。该方法特征在于将由金属氢氧化物和勃姆石成型所得成型材料在 300 至 500℃ 的温度下预焙烧然后用硫酸盐类处理, 它是用氧化铝作为粘合剂使催化剂成型的方法。然而, 由于在添加勃姆石的情况下成型, 与不含勃姆石的粉状催化剂相比其催化活性下降。而且, 公开了用金属氢氧化物和勃姆石粉末得到的成型材料在低于 300℃ 的温度下干燥时, 将因添加水而粉化和破坏, 通过加水捏和含铂的硫酸化氧化锆催化剂粉末 (由其上载有铂的氧化锆和硫酸盐类组成的粉末催化剂) 和勃姆石粉末的混合物、然后成型和焙烧所到的催化剂有大大降低的催化活性。

代替粉末形式, 固体催化剂在使用时必须成型的催化剂, 它们易与反应物分离和再利用。然而, 即使催化剂为粉末形式时有足够的催化活性, 但其成型不能获得反应/生产时所要求的机械强度或其催化活性将伴随其成型而下降。因此, 尚未报道满足作为催化剂所要求的特性且有要求的机械强度的成型固体酸催化剂的生产方法。

发明概述

为解决这些问题, 本发明提供一种固体酸催化剂, 尽管它是含硫组分的固体酸催化剂的成型产品, 但有足够高的活性、足够用于实际应用的易处理能力和足够的机械强度。本发明还提供这些酸催化剂的生产方法及使用这种催化剂的反应方法。

本发明人对固体酸催化剂的生产方法进行了深入的研究, 发现捏和有特殊物性的氢氧化锆、有特殊物性的假勃姆石和硫酸铵然后成型和焙烧可得到有极好的催化活性和足够的机械强度的固体酸催化剂, 经过对该催化剂的进一步研究完成了本发明。

根据本发明第一方面, 一种固体酸催化剂的生产方法包括以下步

骤：制造包含一部分氧化锆和/或水合氧化锆和一部分氧化铝和/或水合氧化铝的、在 0.05 至 10 μm 的孔径分布中有一个在 0.05 至 1 μm 范围内的峰直径的载体；和使硫组分负载于所述载体之上。

根据本发明第二方面，一种固体酸催化剂的生产方法包括以下步骤：制造包含一部分氧化锆和/或水合氧化锆和一部分氧化铝和/或水合氧化铝的载体，其中孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.05 至 0.5ml/g 的孔体积，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占低于 0.05ml/g 的孔体积；和使硫组分负载于所述载体之上。

根据本发明第三方面，一种固体酸催化剂的生产方法包括以下步骤：捏和附聚颗粒的平均粒径为 0.2 至 10 μm 的包含氢氧化锆和/或水合氧化锆的粉末与纤维状颗粒形式的包含氢氧化铝和/或水合氧化铝的粉末，使所述混合物成型制造载体；和使硫组分负载于所述载体之上。在此情况下，优选上述载体在 0.05 至 10 μm 的孔径分布中有一个在 0.05 至 1 μm 范围内的峰直径，其中孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.05 至 0.5ml/g 的孔体积，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占低于 0.05ml/g 的孔体积。应注意优选在一步中同时进行所述制造载体的步骤和使硫组分负载于所述步骤之上的步骤。

本发明固体酸催化剂是由一部分氧化锆和/或水合氧化锆和一部分氧化铝和/或水合氧化铝构成的、含有硫组分、用于酸催化反应的催化剂，该催化剂有 0.05 至 10 μm 的孔径分布，峰孔径在 0.05 至 1 μm 范围内。或者，是由一部分氧化锆和/或水合氧化锆和一部分氧化铝和/或水合氧化铝构成的、含有硫组分、用于酸催化反应的催化剂，其中孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.05 至 0.5ml/g 的孔体积，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占低于 0.05ml/g 的孔体积。对于所述酸催化反应，上述固体酸催化剂优选用于烃的转化反应。

最佳实施方案

[氧化锆粉末]

用于生产固体酸催化剂的包含氢氧化锆和/或水合氧化锆的粉末（以下简称为“氧化锆粉末”）有增强的抗碎强度，使所述氧化锆粉末转

化成非晶形时氧化锆趋于稳定，通过 X-射线或电子束衍射分析无明显的晶体结构。优选使用平均粒径为 0.2 至 10 μm 、特别地 0.2 至 5 μm 、更特别地 0.5 至 2 μm 的附聚颗粒以提高所述催化剂的活性和机械强度。附聚颗粒的平均粒径可通过例如以下方法测量：向分散于水中的一组颗粒辐照激光束并由散射光计算。

所述氧化锆粉末可通过任何方法生产，但一般地可通过锆盐或有机金属化合物例如氯化物、醇盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐和 oxysulfates 的中和或水解获得。氧化锆粉末的主要组分是氢氧化锆与水合氧化锆的混合物、氢氧化锆、或水合氧化锆。

此外，所述氧化锆粉末可用作复合金属氢氧化物和/或水合复合金属氧化物。可向所述锆的氢氧化物和/或水合氧化物中添加其它金属的氢氧化物和/或水合氧化物。作为所述其它金属，可利于使用钛、锆、钒、铬、锰、铁、硅、锡、镓等。所述其它金属的化合物可以是复合金属化合物。然而，作为氧化锆粉末，优选使用基本上仅由锆作为所述金属组分的那些，更具体地，基于所述氧化锆粉末中金属的总重量含有至少 70%（重）、特别是至少 90%（重）的锆作为金属的那些。

[氧化铝粉末]

用于生产固体酸催化剂的包含氢氧化铝和/或水合氧化铝的粉末（以下简称“氧化铝粉末”）优选有纤维状颗粒形式以提高所述成型催化剂的机械强度，特别是成型丸的水稳定性。更具体地，所述纤维状颗粒形式的形状优选是这样的以致其长宽比大于 10、特别是大于 20。通常，所述长宽比的上限为约 200。此处，所述长宽比意指颗粒长轴和短轴的长度之比（[长轴的长度]/[短轴的长度]），可通过例如在透射电子显微镜上面观察所述氧化铝粉末、测量长轴和短的长度之比、并计算它们的平均值得到。颗粒为球形时，长宽比为 1，这是最小值。典型地，这种颗粒形式可以长轴为 0.1 μm 或更长的主粒和次粒形式获得，其主粒以某一方向取向。除纤维状之外可还包含其它形式的颗粒例如板状颗粒，只要长宽比的平均值在大于 10、特别是大于 20 的范围内。

所述氧化铝粉末优选为这样形式的以致其附聚颗粒的平均粒径为 0.5 至 50 μm 、特别地 1 至 40 μm 、更特别地 1 至 20 μm 。通常，所述附聚颗粒为纤维状颗粒的附聚体。作为氧化铝粉末，可使用通过各种生产方法制造的那些。特别地，优选使用有勃姆石结构的水合氧化铝如假勃姆石，因为可获得提高的催化活性。用 α -氧化铝或 γ -氧化铝作为氧化铝粉末将导致机械强度相对地下降和催化活性下降。

[载体]

优选用于本发明的载体在 0.05 至 10 μm 的孔径分布中有一个在 0.05 至 1 μm 范围内的峰直径，特别地其孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.05 至 0.5ml/g 的孔体积且孔径大于 1 μm 且不小于 10 μm 的孔占低于 0.05ml/g 的孔体积。为提高催化剂的机械强度，优选在 0.05 至 10 μm 的孔径分布中有一个在 0.05 至 1 μm 、特别是 0.05 至 0.5 μm 范围内的峰直径而无其它峰，而且孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.05 至 0.5ml/g、特别是 0.05 至 0.3ml/g 的孔体积，孔径大于 1 μm 且不小于 10 μm 的孔占低于 0.05ml/g、特别是低于 0.02ml/g 的孔体积。

可通过注汞法测量孔分布，其中假设汞的接触角为 140°，表面张力为 480dyne/cm，所有孔均为圆筒形。有峰的孔径分布意指通过按孔径累计的孔体积的差值对孔径绘制的所谓孔分布曲线有明显的最佳值。

所述载体不是粉状的而是成型的，易得到尺寸为 0.5 至 20mm 的载体。通常优选使用尺寸（横截面长度）为 0.2 至 50mm、特别是 0.5 至 20mm 的颗粒。所述氧化铝部分和氧化锆部分以 0.01 至 100 μm 的颗粒形式存在于所述载体中。该载体可通过捏和上述氧化锆粉末和氧化铝粉末并使所述混合物成型而制造。然而，通过其它方法制造的载体也可使用，只要它们有预定的孔结构。

关于所述捏和，可使用一般用于制备催化剂的捏和机。通常，利于采用这样的方法：将原料装入捏和机中，向其中加水，用搅拌机混合。然而，对原料和水的添加次序无特殊限制。捏和时，通常加水。但原料粉末为浆状时不是必须加水。所加液体可以是有机溶剂如乙醇、异

丙醇、丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮。捏和的温度和时间可随用作原料的氧化锆粉末和氧化铝粉末而改变。但对这些条件无特殊限制，只要这些条件可得到优选的孔结构。同样，在本发明催化剂的性能保持在所述范围内的情况下，所述捏和可在加酸如硝酸、碱如氨水、有机化合物、粘合剂、陶瓷纤维、表面活性剂、沸石等的情况下进行。

捏和后的成型可用一般用于制备催化剂的成型方法进行。特别地，优选采用利用螺杆型挤出机的挤塑法，因为可有效地成型成任何要求的形状如丸状和蜂窝状。成型材料的尺寸无特殊限制。但通常地，使之成型成有 0.5 至 20mm 长度的横截面。例如，在圆柱形丸粒的情况下，容易获得直径约 0.5 至约 10mm、长约 0.5 至约 15mm 的那些。

成型后的焙烧在气体气氛如空气或氮气中进行。优选所述焙烧还用于焙烧使硫组分负载于所述载体之上，因为这使工艺简化。

[硫组分的负载]

可通过含硫化合物与载体接触然后进行热处理使所述硫组分负载于载体之上。作为所述含硫化合物，可提及例如硫酸、硫酸铵、亚硫酸、亚硫酸铵、和亚硫酸氧。优选硫酸铵和亚硫酸铵，因为它们对生产设备的腐蚀性低。所述含硫化合物可原样使用或以溶液如水溶液形式使用。所述含硫化合物可以固体或液体，溶液的浓度无特殊限制，可考虑捏和等所需溶液量进行配制。含硫化合物的添加量优选使最终所得固体酸催化剂中硫的量占 0.2 至 10%（重）、特别是 1 至 10%（重）。

优选在制造所述载体的同时使所述含硫化合物负载于载体之上。可通过捏和所述氧化锆粉末、氧化铝粉末和含硫化合物，使所得混合物成型和焙烧，制备本发明催化剂。所述捏和和成型可以与制备所述载体的情况相同的方式进行。考虑到催化活性，含硫化合物的重量基于焙烧前其总重优选为 3 至 40%（重），特别是 10 至 30%（重）。优选在能得到四角形晶体结构的温度下进行焙烧。该结构可用 CuK_α 射线通过 X-射线衍射证明，更特别地当 $2\theta=28.2^\circ$ 和 $2\theta=30.2^\circ$ 的 X-射线衍射峰比率（以下缩写为“S28.2/S30.2 之比”；此处，S28.2 代表四角形氧化锆晶体在 $2\theta=28.2^\circ$ 处的峰的面积，而 S30.2 代表四角形氧化锆晶

体在 $2\theta=30.2^\circ$ 的峰的面积) 为 1.0 或更低、优选 0.05 或更低时。基本上无单斜晶体结构出现导致催化活性较高。

用假勃姆石型氧化铝作为所述氧化铝粉末时, 优选温度为 450 至 800 $^\circ\text{C}$ 、特别地 500 至 800 $^\circ\text{C}$ 、更特别地 600 至 800 $^\circ\text{C}$, 焙烧时间优选为 0.1 至 20 小时。不希望焙烧温度太高, 因为氧化锆的晶体结构中单斜晶体的比例升高和 S28.2/S30.2 之比可能超过 1, 而导致催化活性下降。而且, 也不希望焙烧温度太低, 因为氧化锆将不结晶, 结果催化活性将下降。

在制造载体然后使硫组分被所述载体负载的情况下, 所述含硫化合物可以任何形式(例如气体或水溶液)使用, 只要能使之与所述载体充分接触。然而, 优选为液体形式。因为更易于处理。所述接触方法无特殊限制。但利于采用通过喷、浸等浸渍方法和使之成气态通过催化剂层的方法。使载体与含硫化合物接触后, 在高于 300 $^\circ\text{C}$ 但低于 800 $^\circ\text{C}$ 、优选高于 400 $^\circ\text{C}$ 但低于 800 $^\circ\text{C}$ 的温度下焙烧所述载体, 得到目标的固体酸催化剂。焙烧时间通常为 0.5 至 10 小时。

[用过的催化剂]

在本发明中, 活性降低的用过的固体酸催化剂可用作载体。使用前所述固体酸催化剂包含由四角形晶体结构的氧化锆部分和氧化铝部分构成的载体和被所述载体负载的硫组分。优选由四角形晶体结构的氧化锆部分和氧化铝部分构成的载体在使用后仍保持不变。根据其使用条件, 所述载体可能不含硫组分。

优选通过捏和氧化锆粉末、氧化铝粉末和含硫化合物然后成型和焙烧生产所述固体酸催化剂。在此情况下, 所述捏和和成型可以与上述载体制造中相同的方式进行。在此情况下, 考虑到催化活性, 含硫化合物的重量基于焙烧之前的总重优选为 3 至 40% (重)、特别是 10 至 30% (重)。所述焙烧在可获得有四角形晶体结构的氧化锆的温度下进行。

[固体酸催化剂]

本发明固体酸催化剂是包含由一部分氧化锆和/或水合氧化锆(以

下也称为“氧化锆部分”)和一部分氧化铝和/或水合氧化铝(以下称为“氧化铝部分”)构成的载体和被所述载体负载的硫组分的催化剂,在0.05至10 μm 的孔径分布中有一个在0.05至1 μm 范围内的峰直径,特别地其孔径不小于0.05 μm 且不大于1 μm 的孔占0.05至0.5ml/g的孔体积且孔径大于1 μm 且不小于10 μm 的孔占低于0.05ml/g的孔体积。所述催化剂的孔结构可以与载体相同的方式测量,在负载硫组分之前孔径为0.05 μm 或更大的孔结构基本相同。特别地,为提高催化剂的机械强度,优选在0.05至10 μm 的孔径分布中有一个在0.05至1 μm 、特别是0.05至0.5 μm 范围内的峰直径而无其它峰,而且孔径不小于0.05 μm 且不大于1 μm 的孔占0.05至0.5ml/g的孔体积,孔径大于1 μm 且不小于10 μm 的孔占低于0.05ml/g、特别是低于0.02ml/g的孔体积。

孔径不大于0.05 μm 的孔的分布可通过氮吸附法等测量。在此范围内,优选所述孔有与目标反应化合物的尺寸一致的平均孔径,通常为20至200埃、特别是30至120埃。所述催化剂中氧化锆部分的晶体结构的S28.2/S30.2之比不大于1.0、特别是不大于0.05。基本上不存在单斜晶体结构将提供较高的催化活性。本发明固体酸催化剂可呈现出高于100%硫酸的酸度(哈梅特酸度函数 H_0 为-11.93)。

更优选所述催化剂中氧化铝部分的重量占氧化铝部分和氧化锆部分总重的5至90%(重)、优选5至50%(重)、更优选10至40%(重)。低于此范围,则催化剂的机械强度下降且氧化锆难以稳定。超过此范围,则催化活性相较降低。从催化活性和成型材料的强度等观点出发,所述催化剂中氧化锆部分和氧化铝部分的总重优选不低于70%(重)、特别是不低于80%(重)。

如需要,本发明固体酸催化剂用于转化反应如异构化时,可优选地含有选自第8、9或10族的金属组分。作为用于本发明催化剂中的选自第8、9或10族的金属组分,可适当地使用铂、钨、钨、钨、钨等。与使用金属本身相比,优选以化合物形式使用。所述金属化合物可以酞或水合物形式使用。此外,所述金属化合物可单独使用或使用两或多种的混合物。至于金属化合物的添加量,优选使第8、9或10族元素

在所述固体酸催化剂中的总量为 0.05 至 10% (重)、特别是 0.1 至 5% (重)。

关于负载所述金属组分的方法无特殊限制。但可能利于采用如喷或浸等浸渍方法、离子交换法等。将上述负载型催化剂在气体气氛如空气或氮气中在 300 至 700℃ 的温度下焙烧 0.1 至 20 小时以提高催化剂的活性。

本发明催化剂不是粉末状的而是成型的，所以可容易地获得尺寸为 0.5 至 20mm 的催化剂。通常使用平均粒径为 0.2 至 50mm、特别是 0.5 至 20mm 的催化剂。

以直径 1.5mm 的圆柱形丸的侧面抗碎强度形式得到的催化剂的机械强度不小于 2kg、优选不小于 3kg、更优选 4 至 20kg。本发明成型的固体酸催化剂放入水中后仍保持其形状。在水中不保持其形状的丸在生产催化剂的负载步骤期间或在催化反应期间粉化或裂化，将导致产率下降或造成工艺问题，所以这种丸在实践中不理想。

[酸催化反应]

本发明固体酸催化剂适用的酸催化反应包括那些传统的使用路易斯酸催化剂（典型地氯化铝基催化剂）或布朗斯台德酸催化剂（典型地硫酸）的酸催化反应。此类反应的例子包括各种反应如异构化、歧化、硝化、分解、烷基化、酯化、酰化、醚化、和聚合。更具体地，本发明催化剂可用于甲基丙烯酸等的酯化反应、氢过氧化枯烯的分解反应、酚的烷基化反应、四氢呋喃的开环聚合反应、flons 的分解反应、甲烷的氧化偶合反应等。特别地，可优选地用于转化反应如异构化、分解、酰化、醚化、和酯化。主要反应目标包括烃，即烃及烃衍生物如通过在烃上连接取代基衍生的那些，特别是烃或含氧烃化合物。更特别地，本发明催化剂优选用于烃的转化反应。所述转化反应的例子包括异构化、分解、酰化、醚化、和烷基化等。

异构化的目标优选为沸点在约 -20℃ 至 150℃ 范围内的石油馏分中的烃。特别地，本发明催化剂优选用于以下反应：使直链烷属烃异构化成为支化烷属烃，或使烯烃或芳族化合物氢化形成非环或环状烷烃，

然后再使之异构化。关于烃化合物异构化的条件，优选温度在 100 至 300℃ 的范围内、特别是 120 至 240℃，优选压力在 1 至 50kgf/cm² 的范围内，优选 LHSV 在 0.2 至 10/hr 的范围内，优选氢/原料比在 0.2 至 10mol/mol 的范围内。

[在氧化气氛中处理]

使用之前或之后在氧化气氛中热处理可提高本发明催化剂的催化活性。通常，在 300 至 500℃ 下在存在氧气的气氛如空气中进行热处理。所述气氛中氧气含量优选为 0.1 至 50% (体积)、特别是 1 至 30% (重)。利于使用氮气和氧气的混合物、氮气和空气的混合物、空气等。特别地，优选 350 至 480℃ 的处理温度和 0.1 至 100 小时的处理时间。处理压力可以是减压、大气压、和超计大气压。在大气压下处理方便而优选。由于认为在氧化气氛中处理以使催化剂干燥并氧化和除去吸附于其上的物质和附着于其上的沉积物从而使催化剂活化，因此优选要使用的空气含有减量的杂质如湿气，特别是在使用催化剂之前。更具体地，优选使用脱湿气氛，其在 20℃ 的相对湿度已被降至不高于 5℃ 的相对湿度。如果处理温度太高，则催化剂性质改变，而处理温度太低将导致催化剂未充分干燥。两种情况下催化剂活性都下降。此处理对于在热处理如催化剂制备过程中的焙烧之后已在空气中放置不少于 1 天、特别是不少于 10 天的催化剂或用于酸催化反应的催化剂是有效的。在非氧化气氛中（在不含氧气的空气流中）进行处理时，催化剂活性也降低。

在氧化气氛中处理后，必须避免湿气吸附于催化剂中。为此，优选在催化剂加入反应设备或反应器之后进行处理并在基本上无空气进入的情况下开始所述目标酸催化反应。在还原气氛如氢气气氛中进行所述目标酸催化反应时，优选在所述气氛被不活泼气氛如惰性气体（例如氮气或稀有气氛如氦气）置换之前不开始反应。应注意由于该催化剂暴露于空气中约 1 天时其活性不显著下降，在小规模反应装置的情况下，在氧化气氛中的处理可在反应容器之外进行，然后将催化剂加入反应容器。

在上述氧化气氛中处理可用于已在反应装置或反应器中使用过且其活性已下降的催化剂的再生。特别地，当碳质物质如所谓“焦炭”沉积在催化剂上时，优选将氧气浓度调节至 0.1 至 20%（体积）、特别是 0.2 至 5%（体积）以致不使所述碳质物质突然地被氧化。

实施例

以下通过实施例更详细地解释本发明。

在这些实施例中，测量方法等如下所述。

[附聚颗粒的平均粒径的测量方法]

用 Nikkiso Co., Ltd. 制造的 MICROTRAC 粒度分析仪通过湿测量法进行测量。在此方法中，使粉末分散于水中，向一组流动的附聚颗粒发射激光束，基于前向散射光进行粒度分析。

[长宽比的测量方法]

在 Hitachi Ltd 制造的透射电子显微镜 H-9000UHR 上观察粉末，从存在于图像场中的颗粒中随意抽取 10 粒，确定各颗粒的长轴和短轴之比，由其计算平均值。

[孔分布的测量方法]

用 Micromeritics Co. 制造的 AutoPore 9200 型分析仪通过注汞法测量 0.05 至 10 μ m 的孔径范围。用 Micromeritics Co. 制造的 ASAP2400 型分析仪通过氮吸附法测量 0.05 μ m 或更低的孔径范围。

[水稳定性试验]

将任选的 50 个直径 1.5mm、长 5mm 的圆柱形丸粒在室温下浸入 10ml 水中并保留 15 分钟，观察丸粒形状的改变。保持形状意指 50 粒都保持其浸入水中之前的形状，无粉化或裂化。

[平均抗碎强度的测量方法]

用 Toyama Sangyo Co. 制造的 TH-203CP 压片抗碎强度测量装置测量被挤压成圆柱形、干燥和焙烧过的试样的侧面抗碎强度。所使用的测量探头有直径为 4.5mm 的圆筒形端部。将要测量的试样施加在所述圆筒形表面侧表面的中心处，进行测量，此操作重复 20 次，计算平均值。

[S28.2/S30.2 之比的计算方法]

从 X-射线衍射图中区分出氧化锆的四角形晶体和单斜晶体的峰, 计算 $2\theta=28.2^\circ$ 处单斜氧化锆的峰面积与和 $2\theta=30.2^\circ$ 处四角形氧化锆的峰面积之比。当 S28.2/S30.2 之比不大于 0.02 时, 单斜晶体峰不明显而无法检测。所述 X-射线衍射图在以下条件下测量。

广角 X-射线测量装置: Rigaku Denki Co., Ltd. 制造的 RAD-1C. 水平测角仪

X-射线管: 密封管型 Cu 管 (输出功率 30 kV-20mA, 波长 1.5406 埃)

测量区域 (2θ): $3-90^\circ$

梯段宽度: 0.02°

扫描速度: $4^\circ/\text{min}$

狭缝宽度: 发散缝隙 (DS) $=1^\circ$

散射缝隙 (SS) $=1^\circ$

接收缝隙 (RS) $=0.33\text{mm}$

校平条件: Savitzky, Golay's 15 点加权校平法

峰区分适用区域 (2θ): $26.5-32.5^\circ$

区分目标峰数: 4 (单斜晶体 2, 四角形晶体 1, 非晶形 1)

晶体种类比计算适用的峰:

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

四角: $2\theta=30.2^\circ$ ($d=2.960$, $hkl=111$)

[催化剂 A]

在商购干燥的水合氧化锆制备中, 使用平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$ 的粉末作为所述氧化锆粉末。而且在商购水合氧化铝 (假勃姆石) 粉末中, 使用有纤维状颗粒形式的氧化铝粉末。所述氧化铝粉末的长宽比为 58, 平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 。加入 1200g 氧化锆粉末、800g 氧化铝粉末和 383g 硫酸铝, 在加水的同时用搅拌桨在捏和机中捏和 45 分钟。所得捏和产品通过有直径 1.6mm 的圆形开孔的挤出机挤压形成圆柱形丸, 在 110°C 下干燥得到干丸。测试所述干丸的水稳定性。结果, 所有丸粒都未

裂化或粉化，而保持其形状。随后，将所述干丸在 650℃ 下焙烧 2 小时得到催化剂 A。

对孔径为 0.05 至 10 μm 的孔测量催化剂 A 的孔分布，显示该孔分布在 0.18 μm 孔径处有一个明显的峰而无其它明显的峰。孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.18ml/g，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占 0.01ml/g 或更低。而且，孔径不大于 500 埃的孔的孔分布测量结果显示平均孔径为 50 埃。

成型催化剂 A 为圆柱形，平均直径 1.5mm，平均长度 5mm，其水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状而无裂化或粉化。而且，其平均抗碎强度为 4.5kg。催化剂 A 的 S28.2/S30.2 之比为 0.04，基本上不存在单斜结构。

[催化剂 B]

在商购干燥的水合氧化锆制备中，使用平均粒径为 15 μm 的粉末作为所述氧化锆粉末。而且在商购水合氧化铝（假勃姆石）粉末中，使用有板状颗粒形式的氧化铝粉末。所述氧化铝粉末的长宽比为 2，平均粒径为 20 μm 。按与催化剂 A 相同的方式，但使用这些氧化锆粉末和氧化铝粉末，得到催化剂 B。测试所述干丸的水稳定性，显示所有丸粒都粉化。

对孔径为 0.05 至 10 μm 的孔测量催化剂 B 的孔分布，显示该孔分布在 1.7 μm 孔径处有一个明显的峰而无其它明显的峰。孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.07ml/g，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占 0.12ml/g。而且，孔径不大于 500 埃的孔的孔分布测量结果显示平均孔径为 45 埃。

成型催化剂 B 为圆柱形，平均直径 1.5mm，平均长度 5mm，其水稳定性试验显示 50 个丸粒中有 10 个丸粒被裂化或粉化。而且，其平均抗碎强度为 2.8kg。催化剂 B 的 S28.2/S30.2 之比为 0.04，基本上不存在单斜结构。

[催化剂 C]

向 50g 催化剂 A 上喷射负载氯铂酸水溶液使催化剂中铂含量为

0.5%。干燥后，将催化剂在 550℃ 下焙烧 2 小时得到催化剂 C。催化剂 C 的孔分布和晶体结构与催化剂 A 基本相同。催化剂 C 的水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状，无裂化或粉化。平均抗碎强度为 4.0g。

[催化剂 D]

向 50g 催化剂 B 上喷射负载氯铂酸水溶液使催化剂中铂含量为 0.5%。干燥后，将催化剂在 550℃ 下焙烧 2 小时得到催化剂 D。催化剂 D 的孔分布和晶体结构与催化剂 B 基本相同。催化剂 D 的水稳定性试验显示 50 个丸粒中有 8 个丸粒裂化或粉化。平均抗碎强度为 2.5g。

[催化剂 E、F]

通过干燥商购氢氧化锆得到的平均粒径为 1.2 μm 的干水合氧化锆粉末用作所述氧化锆粉末。而且在商购水合氧化铝（假勃姆石）粉末中，使用有纤维状颗粒形式的氧化铝粉末。所述氧化铝粉末的长宽比为 58，平均粒径为 10 μm 。加入 1500g 氧化锆粉末、500g 氧化铝粉末和 383g 硫酸铝，在加水的同时用搅拌机在捏和机中捏和 45 分钟。所得捏和产品通过有直径 1.6mm 的圆形开孔的挤出机挤出，在 110℃ 下干燥得到干丸。测试所述干丸的水稳定性。结果，所有丸粒都未裂化或粉化，而保持其形状。随后，将所述干丸在 650℃ 下焙烧 2 小时得到催化剂 E，它是上面有硫组分的氧化锆成型材料组成的催化剂。

对孔径为 0.05 至 10 μm 的孔测量催化剂 E 的孔分布，显示该孔分布中在 0.22 μm 孔径处有一个明显的峰而无其它明显的峰。孔径不小于 0.05 μm 且不大于 1 μm 的孔占 0.18ml/g，孔径大于 1 μm 且不大于 10 μm 的孔占 0.01ml/g。而且，孔径不大于 500 埃的孔的孔分布测量结果显示平均孔径为 48 埃。

成型催化剂 A 为圆柱形，平均直径 1.5mm，平均长度 5mm，其水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状而无裂化或粉化。而且，其平均抗碎强度为 3.5kg。催化剂 E 的 S28.2/S30.2 之比为 0.05，基本上不存在单斜结构。

向 50g 催化剂 E 中加入 125ml 氯铂酸水溶液使催化剂中铂含量为 0.5%。干燥后，将催化剂在 550℃ 下焙烧 2 小时得到催化剂 F，是由含

铂的硫酸化氧化锆/氧化铝成型材料组成的催化剂。催化剂 F 的孔分布和晶体结构与催化剂 E 基本相同。催化剂 F 的水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状，无裂化或粉化。平均抗碎强度为 3.3g。

[催化剂 G]

在商购干燥的水合氧化锆制备中，使用平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$ 的粉末作为所述氧化锆粉末。而且在商购水合氧化铝（假勃姆石）粉末中，使用有纤维状颗粒形式的氧化铝粉末。所述氧化铝粉末的长宽比为 58，平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 。加入 300g 氧化锆粉末和 300g 氧化铝粉末，在加水的同时用搅拌机在捏和机中捏和 2 小时。所得捏和产品通过有直径 1.6mm 的圆形开孔的挤出机挤压形成圆柱形丸，在 110°C 下干燥得到干丸。随后，将所述干丸在 650°C 下焙烧 2 小时得到载体 G。

对孔径为 0.05 至 $10\mu\text{m}$ 的孔测量载体 G 的孔分布，显示该孔分布中在 $0.25\mu\text{m}$ 孔径处有一个明显的峰而无其它明显的峰。孔径不小于 $0.05\mu\text{m}$ 且不大于 $1\mu\text{m}$ 的孔占 0.20ml/g，孔径大于 $1\mu\text{m}$ 且不大于 $10\mu\text{m}$ 的孔占 0.01ml/g。而且，孔径不大于 500 埃的孔的孔分布测量结果显示平均孔径为 65 埃。

成型载体 G 为圆柱形，平均直径 1.5mm，平均长度 5mm，其水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状而无裂化或粉化。而且，其平均抗碎强度为 4.8kg。载体 G 的 S28.2/S30.2 之比不大于 0.02，基本上不存在单斜结构。

向载体 G 中加入 125ml 氯铂酸水溶液使催化剂中铂含量为 0.5%。干燥后，加入 125ml 0.5mol/l 的硫酸水溶液，再使之干燥，然后将该催化剂在 600°C 下焙烧 2 小时得到催化剂 G。成型催化剂 G 为圆柱形，平均直径 1.5mm，平均长度 5mm。催化剂 G 的 S28.2/S30.2 之比不大于 0.02，基本上不存在单斜结构。

对孔径为 0.05 至 $10\mu\text{m}$ 的孔测量催化剂 G 的孔分布，显示该孔分布中在 $0.22\mu\text{m}$ 孔径处有一个明显的峰而无其它明显的峰。孔径不小于 $0.05\mu\text{m}$ 且不大于 $1\mu\text{m}$ 的孔占 0.18ml/g，孔径大于 $1\mu\text{m}$ 且不大于 $10\mu\text{m}$ 的孔占 0.01ml/g。而且，孔径不大于 500 埃的孔的孔分布测量结果显

示平均孔径为 60 埃。

成型催化剂 G 为圆柱形，平均直径 1.5mm，平均长度 5mm，其水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状而无裂化或粉化。而且，其平均抗碎强度为 4.6kg。载体 G 的 S28.2/S30.2 之比不大于 0.02，基本上不存在单斜结构。

[变质的催化剂 H]

将 40g 催化剂 G 在 450℃ 下在 10kg/cm²-G、600ml/min 的氢气流中处理 24 小时，得到变质的催化剂 H。变质的催化剂 H 的孔分布和晶体结构与催化剂 G 基本相同。变质催化剂 H 的水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状，无裂化或粉化。

[处理过的催化剂 I]

将 10g 变质的催化剂 H 在空气中 550℃ 下焙烧 2 小时，得到处理过的催化剂 I。处理过的催化剂 I 的孔分布和晶体结构与催化剂 G 基本相同。处理过的催化剂 I 的水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状，无裂化或粉化。

[处理过的催化剂 J]

向 10g 变质的催化剂 H 中加入 150ml 0.5mol/l 硫酸水溶液使之接触，然后过滤除去过量的硫酸水溶液，干燥，在 550℃ 下焙烧 2 小时，得到处理过的催化剂 J。催化剂 J 的孔分布和晶体结构与催化剂 G 基本相同。处理过的催化剂 J 的水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状，无裂化或粉化。

[处理过的催化剂 K]

向 10g 变质的催化剂 H 中加入 150ml 0.5mol/l 硫酸铵水溶液使之接触，然后过滤除去过量的硫酸铵水溶液，干燥，在 550℃ 下焙烧 2 小时，得到处理过的催化剂 K。催化剂 K 的孔分布和晶体结构与催化剂 G 基本相同。处理过的催化剂 K 的水稳定性试验显示所有丸粒都保持其形状，无裂化或粉化。

[酰化反应]

将 20.0g 在研钵中研磨成粉且筛分通过不大于 32 目筛以提高搅拌

效率的催化剂装入高压釜中，在空气气氛中于 400℃ 下预处理 1 小时。然后，在不加空气的情况下使所述高压釜内换成氮气气氛，加入 225g 氯苯和 35g 对氯苯甲酰氯，然后在 135℃ 搅拌下反应。反应 3 小时后，通过气相色谱分析反应混合物。

使用催化剂 A 时，二氯苯酮（酰化形式）的产率为 27%；使用催化剂 B 时，产率为 24%；使用催化剂 E 时，产率为 29%。为进行对比，除使用催化剂 E 和预处理气氛为氮气之外，以与上面相同的方式进行酰化反应，结果二氯苯酮的产率为 26%。

[正己烷异构化反应 1]

将 4cc 粒化成 16 至 24 目的各催化剂（催化剂 C 和 D）装填在长 50cm、内径 1cm 的固定床流动型反应器中，进行预处理，然后进行正己烷的异构化反应。所述预处理是在以下条件下进行：温度：40℃，压力：大气压，气氛：空气，时间：1 小时。然后，在不加空气的情况下使反应器内变成氮气气氛，然后在开始所述异构化反应之前变成氮气气氛。

正己烷的异构化反应在以下条件下进行：反应温度：200℃，反应压力（表压）：10 kgf/cm²，LHSV=1.5/hr，氢/油之比（H₂/油）：5（mol/mol）。

用转化成正己烷的转化率和 2，2'-二甲基丁烷/非环状 C6 的值如下计算和评估指示催化剂活性的转化率和选择性。

转化成正己烷的转化率 = $[1 - (\text{产品油中正己烷的重量百分率} / \text{原料油中正己烷的重量百分率})] \times 100 (\%)$

2，2'-二甲基丁烷/非环状 C6 = $(\text{产品油中 2，2'-二甲基丁烷的重量百分率} / \text{产品油中有 6 个碳原子的所有非环状烃的重量百分率}) \times 100 (\%)$

通过气相色谱分析油流动开始 20 小时后反应管出口处的组成，结果，正己烷的转化率在催化剂 C 的情况下为 88.6%，在催化剂 D 的情况下为 86.3；2，2'-二甲基丁烷/非环状 C6 的值在催化剂 C 的情况下为 26.2%，在催化剂 D 的情况下为 20.5%。

[正己烷异构化反应 2]

使用催化剂 F 进行与上述异构化反应 1 类似的正己烷转化反应, 条件如下: 反应温度: 180℃, 反应压力(表压): 10 kgf/cm², LHSV=1.5/hr, 氢/油之比 (H₂/油): 5 (mol/mol), 有各种变化的预处理条件。对于其中所述预处理条件的温度、气氛和压力改变的各反应, 通过气相色谱分析油流动开始 20 小时后反应管出口处的组成。所得结果示于表 1 中。

表 1

温度(℃)	气氛	压力	正己烷的转化率(%)	2, 2'-二甲基丁烷/非环状(%)
400	空气	大气压	86.4	21.0
500	空气	大气压	86.1	20.2
300	空气	大气压	86.0	20.1
300	空气	10	86.2	20.5
600	空气	大气压	84.5	15.2
200	空气	大气压	85.0	17.5
400	氮气	大气压	85.3	18.5
400	氢气	大气压	20.0	0.5
300	氢气	10	84.8	16.2

[正己烷异构化反应 3]

对反应后已失活的催化剂进行活化处理。用氮气代替氢气, 将催化剂 F 在上述异构化反应 2 中使用 100 小时使该催化剂变质。将该催化剂在不同的气氛中预处理, 测量其活性变化。用氢气、氮气、和含 2% (体积) 氧的氮气作为所述气氛, 在 400℃下进行 2 小时的预处理。通过执行上述异构化反应 2, 并通过气相色谱分析油流动开始 20 小时后反应管出口处的组成, 评价活性。表 2 示出结果。

表 2

温度 (°C)	气氛	正庚烷转化率 (%)	2, 2'-二甲基丁烷/非环状 C6 (%)
--失活--		<0.1	<0.1
400	2%氧气+氮气	86.2	20.6
400	100%氮气	<0.1	<0.1
400	100%氢气	<0.1	<0.1

[正庚烷转化反应 1]

将成型为 16 至 24 目颗粒的 1g 催化剂装填在长 50cm、内径 1cm 的固定床流动型反应器中，在以下条件下进行反应：反应温度：200℃，反应压力：4 kg/cm²-G，WHSV：3.4/hr，氢/原料之比 (H₂/油)：5 (mol/mol)。作为所述催化剂的预处理，在所述转化反应之前在 300℃下用氢气还原 1 小时。如下用转化成正庚烷的转化率计算和评估指示催化剂活性的转化率。

转化成正庚烷的转化率 = [1 - (产品油中正庚烷的重量百分率 / 原料油中正庚烷的重量百分率)] × 100 (%)

反应开始 2 小时后通过气相色谱分析转化成正庚烷的转化率，评价正庚烷转化活性。表 3 示出结果。

表 3

催化剂	转化成正庚烷的转化率
G	67%
H	3%
I	10%
J	67%
K	66%

工业实用性

本发明涉及包含有特殊孔结构的载体的成型固体酸催化剂，该催化剂可有足够的机械强度，同时由于所述成型催化剂中存在特殊的孔结构而表现出极好的催化活性。由于它是成型材料，所以可容易地使该催化剂与反应物分离，从而使该催化剂可再利用，且便于回收用过的

催化剂。

本发明固体酸催化剂适用于各种酸催化反应如异构化、歧化、烷基化、酯化、酰化、醚化、和聚合。