

特 约 述 评

固体碱催化剂在催化反应中的应用进展

蒋绍亮,章福祥,关乃佳

(南开大学 化学学院新催化材料科学研究所,天津 300071)

[摘要] 概述了固体碱催化剂在催化反应中应用的最新进展,总结了近年来固体碱催化剂在(1)双键异构化反应;(2)氧化反应;(3)还原反应;(4)酯交换反应;(5)Aldol缩合、Michael加成、Knoevenagel缩合、甲苯的甲醇侧链烷基化等 C—C 键的形成反应;(6)C—Si, C—O, C—P 等碳杂键的形成等催化反应中的最新应用进展,并指出了目前固体碱催化剂应用中存在的问题。

[关键词] 固体碱;催化剂;催化反应;进展

[文章编号] 1000-8144(2006)01-0001-10

[中图分类号] TQ 426

[文献标识码] A

Progress on Application of Solid Base Catalysts in Catalytic Reactions

Jiang Shaoliang, Zhang Fuxiang, Guan Naijia

(Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

[Abstract] Progress on application of solid base catalysts in catalytic reactions was reviewed. Solid base catalysts were classified according to their functions. The newest applications of solid base catalysts were reviewed, namely (1) double bond isomerization of alkenes and alkynes, (2) oxidation, (3) reduction, (4) transesterification, (5) formation of C—C bond with Aldol condensation, Michael addition, Knoevenagel condensation, side-chain alkylation of toluene, (6) formation of C—Si, C—O and C—P bonds. Problems to be solved in solid base catalysts and future development were also discussed.

[Keywords] solid base; catalyst; catalytic reaction; progress

随着环保意识的加强以及绿色化学的发展,人们越来越重视环境友好的催化新工艺过程,固体酸碱代替液体酸碱在精细化工生产过程中的应用研究越来越广泛。与液体碱相比,固体碱具有如下优点:(1)可循环使用,环境友好,无腐蚀,避免使用极性溶剂或相转移剂;(2)高选择性,高催化活性,反应条件温和,产物易于分离;(3)可使反应工艺过程连续化,提高设备的生产能力;(4)可在高温甚至气相中反应。在固体酸催化条件下,生成 CO₂ 的反应可继续进行,而一般情况下 CO₂ 会毒化催化剂。与人们对固体酸的广泛研究相比,对固体碱的关注较少^[1],主要原因在于固体碱催化剂(特别是超强固体碱催化剂)制备工艺复杂、成本高、强度较差、极易被大气中的 CO₂ 和 H₂O 等杂质污染,且比表面积较小。Pines等^[2] 1955年用 Na/A₂O₃ 作为烯烃双键异构化的催化剂是首次关于固体碱催化剂的报道。一直到20世纪70年代末期,固体碱的研究才较为普遍。

文献[3]报道了已工业应用的127种固体酸碱的催化过程,其中典型的固体碱催化过程只有10种,酸碱双功能催化过程14种,其余全部为酸催化过程。与固体酸催化剂不同,由于固体碱催化剂无C—C键断裂能力,高温下反应也不会引起积碳。

最近有很多关于固体碱的综述,Ono^[4]总结了固体碱材料的最新进展和固体碱催化的反应,列出了一些固体碱催化剂的制备方法和应用。魏彤等^[5]和李向召等^[6]回顾了最近固体碱催化剂的研究现状并对固体碱催化剂的发展及应用进行了展望。

本文概述了固体碱催化剂在催化反应中应用的

[收稿日期] 2005-09-06; [修改稿日期] 2005-09-24。

[作者简介] 蒋绍亮(1974—),男,湖南省永州县人,博士生。联系人:关乃佳,电话 022-23500341,电邮 guanj@nankai.edu.cn。

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划资助项目;“973”计划项目资助课题(2003CB615801);国家自然科学基金重点项目(20233030)。

最新进展,指出了目前固体碱催化剂应用中存在的问题。

1 固体碱催化剂的种类

Hattom^[1,7]将固体碱催化剂分为六大类:(1)单组分金属氧化物,包括碱金属、碱土金属、稀有金属的氧化物(如 ThO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , TiO_2);(2)分子筛,包括碱金属离子交换及负载的分子筛;(3)负载的碱金属离子,包括碱金属离子负载于 Al_2O_3 和 SiO_2 上,碱金属负载于碱土金属氧化物上,碱金属及其氢氧化物负载于 Al_2O_3 上;(4)粘土矿物,包括水滑石、温石棉、海泡石;(5)无氧固体碱,包括 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CsF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 稀土元素的氮化物,氮氧化物、亚胺负载及氮化后的分子筛;(6)碱性离子交换树脂。

2 固体碱催化剂在催化反应中的应用

2.1 固体强碱及中强碱

固体强碱及中强碱有 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CsF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M = 碱金属及其氧化物、氢氧化物)、 $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;碱金属、碱土金属及稀土金属氧化物等本征固体碱;焙烧后的水滑石及其类似物等。强碱可由低温下双键异构化的反应进行表征, Sels等^[8]研究了多种强碱在反应温度 201 K 下对 2,3-二甲基-1-丁烯异构化为 2,3-二甲基-2-丁烯的催化活性。

Bal等^[9]用吸附 CO_2 -傅里叶变换红外光谱(FTIR)法研究了碱金属氧化物(如 Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O)负载的 SiO_2 的碱性,随 Cs 负载量的增加, Cs_2O 负载的 SiO_2 的碱量增加,位于 $1106, 807\text{ cm}^{-1}$ 处的四面体的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架振动峰往低波数方向移动; CO_2 吸附后的吸附物种具有相应的红外特征峰,随负载的碱金属的碱性的增强,所有的特征峰都向低波数方向移动;在室温时,随碱性的增强倾向于形成更稳定的二齿碳酸盐。

Lin等^[10]以硝基甲烷作为 ^{13}C -交叉极化魔角旋转核磁(^{13}C CP/MAS NMR)法表征水滑石类似物碱性的探针分子,根据固体碱表面酸碱强度及种类的不同,硝基甲烷形成物理吸附、酸性阴离子(acidic anion)硝基甲烷、甲基硝酸盐和甲酸类似物等不同的物种。使用硝基甲烷作为 ^{13}C CP/MAS NMR的探针分子的表征结果和作为反应物与2-环己烯-1-酮进行Michael反应的催化活性得到了一致的结果。

固体碱催化剂的性质与其表面碱位的数量和强

度相关,但其表面碱位的数量和强度并不完全决定其性质。一般而言,碱金属和碱土金属催化剂的催化活性及比表面积随碱金属和碱土金属的原子序数的增加而减小($\text{MgO} > \text{CaO} > \text{SrO} > \text{BaO}$, $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Rb}_2\text{O} > \text{Cs}_2\text{O}$),而碱强度的顺序则与之相反。在温度低于 600 时, Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 表面上存在强弱两种碱中心。强碱中心的强度顺序为: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{MgO}$;弱碱中心的强度顺序为: $\text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CeO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。稀土氧化物表面存在着两种固体碱中心:弱碱中心强度大致和 MgO 表面的弱碱中心相似;而强碱中心的强度比 MgO 表面的强碱中心强得多^[6]。

Aramendia等^[11]用2-甲基-3-炔-2-丁醇分解反应、2-丙醇转化、烯丙基苯异构化和丙酮的Aldol缩合反应等4个反应作为探针反应,考察这些反应的活性与 MgO 、 ZrO 、 $\text{Mg}-\text{Zr}$ 及 $\text{Mg}-\text{Ti}$ 复合氧化物固体碱催化剂上碱密度的关系。实验结果表明,虽然所有的探针反应在这些催化剂上都遵循碱催化反应规律,但只有烯丙基苯异构化和丙酮的Aldol缩合反应与 CO_2 -程序升温脱附-质谱(CO_2 -TPD-MS)表征得到的碱密度结果具有对应性。

固体强碱及中强碱催化剂催化的有机反应如下。

2.1.1 双键异构化反应

1-丁烯双键异构化生成2-丁烯的反应被广泛用于阐明固体碱催化剂上的反应机理及固体碱的表面性质。反应机理见文献[1]。

Srivastava等^[12]用分子筛、碱性 Al_2O_3 和水滑石等不同的固体碱催化对甲氧基丙烯基苯双键异构化的反应进行研究,实验结果表明,水滑石、 Cs 交换的分子筛和 KOH 浸渍的 Al_2O_3 上对甲氧基烯丙基苯的转化率都超过90%,对甲氧基烯丙基苯的收率为76%~100%。

在黄樟油精双键异构化为异黄樟油精的反应中^[13],不同组成的水滑石都具有很高的催化活性,其中 Mg 与 Al 摩尔比为6:0的 $\text{Mg}-\text{Al}$ 水滑石显示了最高的催化活性,以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂、200 下黄樟油精的转化率为98%,顺、反异黄樟油精的比例为1:9。极性溶剂有利于此反应的进行,不同的三价金属组成的水滑石中,催化活性的高低顺序为: $\text{Mg}-\text{Al}$ 水滑石 $>$ $\text{Mg}-\text{Fe}$ 水滑石 $>$ $\text{Mg}-\text{Cr}$ 水滑石,水滑石晶格中的B碱被认为是活性中心。

MgO 及 Mg - Ti, Mg - Zr 复合氧化物碱性催化剂催化 3 - 苯 - 1 - 丙烯双键异构化为 1 - 苯 - 1 - 丙烯时, 在所有实验的催化剂上, 碱密度与单位质量催化剂的催化活性的相关性达 0.986^[14]。在催化异佛乐酮的异构化反应时^[15], Mg - Al 复合氧化物、Mg - La 复合氧化物和 KF - Al₂O₃ 的催化活性与由 CO₂ 吸附测出的碱性位数目完全相符。

2.1.2 氧化反应

Fraile 等^[16]报道了固体碱催化剂在氧化反应中的应用。缺电子烯烃一般在碱的存在下用 H₂O₂ 进行环氧化, H₂O₂ 或 ROOH 获得电子分别形成 HOO⁻ 和 ROO⁻ 负离子充当亲核试剂环氧化, 不饱和羰基化合物等缺电子不饱和烯烃^[17]。

Fraile 等^[18]对两种源自具有不同的吸电子基团的手性 D - 甘油醛的烯烃进行了环氧化, 发现以季丁基过氧化氢为氧化剂在 KF - Al₂O₃ 催化下比以 H₂O₂ 为氧化剂在焙烧后的水滑石催化下具有更好的催化效率, 保持了 50% 的非对映异构体。Palomeque 等^[19]使用不同强度的碱 (如水滑石、氟化的水滑石、KF - Al₂O₃ 和 Mg - La 复合氧化物) 作为催化剂, 用 H₂O₂ 和季丁基过氧化氢环氧化 2 - 环己烯 - 1 - 酮和异佛乐酮。由于 H₂O₂ 极易分解, 含有过渡金属的固体碱对此反应无选择性; 季丁基过氧化氢作为氧化剂时, 焙烧后再水合表面重构后的 Mg - Al 水滑石具有很高的催化活性。催化剂的催化活性基本上取决于固体碱的碱强度, 823 K 下脱碳后的 Mg - La 复合氧化物在 H₂O₂ 作为氧化剂时比钛硅分子筛具有更高的催化活性, 所以可作为低活性缺电子烯烃环氧化的催化剂。Honma 等^[20]在不同的溶剂中以 Mg - Al 水滑石为催化剂, 在不同 H₂O₂ 含量下催化环氧化不同的, 不饱和酮, 其中异佛乐酮环氧化产物的收率为 95%。

Choudary 等^[21]用不同阴离子重构的水滑石催化氧化仲胺和叔胺时发现, 季丁醇负离子重构的水滑石具有很高的催化活性, 在催化氧化 N - 甲基吗啉时的催化活性甚至高于强腐蚀性的 NaOH、季丁醇钾和 KF 等均相催化剂, 而焙烧后的水滑石与 F⁻ 和 OH⁻ 重构的水滑石的催化活性很低, 但 F⁻ 重构的水滑石比 OH⁻ 重构的水滑石的催化活性高。

在有机溶剂和多相碱催化剂 MgO 和 Lewatite 存在下^[22], 氧气能很好地氧化 2 - 乙基 - 5, 6, 7, 8 - 四氢 - 9, 10 - 蒽氢醌 (ETHAHQ), ETHAHQ 的氧化速率和碱的浓度呈线性正比关系, 但曲线的斜率小于在有机溶剂中胺催化或在水中 NaOH 催化时所

得曲线的斜率, 这个反应可以用来检验在不同的有机溶剂或混合溶剂下碱性催化剂的相对活性。

Kovacheva 等^[23]和 Arishtirova 等^[24]分别用 MgO - NaX 和 BaO - NaX 分子筛催化氧化甲苯的甲烷侧链烷基化得到乙苯和苯乙烯。BaO - NaX 分子筛具有比 MgO - NaX 分子筛更高的催化活性。MgO 的最佳负载量 (质量分数) 为 13%, 反应温度为 750 时, C₈ 的收率和选择性分别由 NaX 分子筛催化时的 2.7% 和 30% 提高到 5.8% 和 50%; 负载 12% BaO 的 NaX 分子筛作为催化剂时, C₈ 的收率和选择性分别达 18.6% 和 60%, 且此两种催化剂都具有很好的稳定性。X 射线衍射 (XRD) 和 CO₂ - 程序升温脱附 (CO₂ - TPD) 表征结果显示, 两种分子筛都保持良好的晶体结构, MgO - NaX 分子筛具有很小的 MgO 晶相, BaO - NaX 分子筛中 BaO 存在着不同位置和状态的分布, 且具有 BaCO₃ 晶相; 碱土金属的负载量只影响活性位的数量, 而与碱强度无关。

焙烧后的水滑石是硫醇催化氧化的良好催化剂。负载钴酞菁染料的焙烧后的水滑石作为催化剂用氧气氧化硫质量分数为 1.49 × 10⁻⁴ 的汽油时^[25], 硫化物的转化率大于 99%, 但在催化较不洁净的煤油时, 催化剂容易失活, 失活的原因有: 焙烧后的水滑石重新水合; 原料中大量的酸性物种对碱进行中和; 吸附了大量的大分子碳氢化合物。解决的方法为: 将镍加入到催化剂中, 防止焙烧后的水滑石水解; 事先除去底物中的酸性物种; 加入表面活性剂阻止大分子碳氢化合物的生成。在使用微波辐射法制备的 MgO 负载型固体碱催化剂催化硫醇氧化时, 使用甲醇和含苯磺酸盐表面活性材料作为助剂可大幅度提高催化剂的催化活性^[26]。而 H₂O₂ 氧化二苯并噻吩最好的催化剂为焙烧后再重构的水滑石^[27], 乙腈作为溶剂的效果比甲醇好, 随 Mg 与 Al 配比的减小, 催化剂的碱性降低, 导致 H₂O₂ 的分解程度减弱, 所以催化活性提高。

Mg 与 Al 配比较大的水滑石是醇脱氢的良好催化剂^[28]。另外, Mg 与 Al 配比较大的水滑石可以大大促进苯甲醛和氧气氧化酮的 Baeyer - Villiger 氧化反应。

2.1.3 还原反应

用金属醇盐和醇可以高选择性地还原醛和酮的羰基, 而不影响双键等其它官能团, 被称作 Meerwein - Ponndorf - Verley (MPV) 反应。近来, 用环境友好的多相催化剂代替金属醇盐, 在温和的

条件下催化此反应的研究较多^[29]。

Aramendia等^[30]研究了 MgO、CaO 及水滑石焙烧后的 Mg-Ga、Mg-Al、Ca-Al 混合氧化物催化剂催化苯甲醛和乙醇的 MPV 反应,发现催化剂的催化活性与表面上的碱密度完全一致,CaO 由于单位表面上具有最高的碱密度而具有最高的催化活性,苯甲醛的转化速率是 MgO 催化时的 4 倍,但苯甲醇的选择性为 70.3%,低于 MgO 上苯甲醇的选择性(78.2%);而 Ca-Al 混合氧化物的表面上碱密度太低而无催化活性。不同的醇在 CaO 催化下的反应活性为仲醇大于伯醇,而仲醇的反应活性与脱氢难易成正比。此反应同时伴随着生成的乙醛和苯甲醛的 Aldol 缩合及交叉 Tishchenko 两种副反应。

以 MgO 和 CaO 为催化剂,用不同的 2-醇、3-醇、环烷醇还原柠檬醛时^[31],两种催化剂都具有很好的催化活性,而环烷醇的催化活性高于 2-醇和 3-醇。Aramendia 等^[32]还用共沉淀法、溶胶-凝胶法和尿素水解沉淀等方法合成了具有水滑石结构的 MgO-M₂O₃ (M=Al, Ga, In) 化合物,用于催化异丙醇还原不同的 α,β-不饱和醛(尤其是反式巴豆醛),由于焙烧后的共沉淀法制备的 Mg-Al 水滑石具有最强的碱性,所以具有最高的催化活性。

氢转移通过六元环中间体的协同作用进行。首先,异丙醇吸附在酸碱对上,一个氢离子从醇转移到醛上,氢在两种吸附质上的转移是速率控制步骤。另外,醇的脱氢与催化剂的碱性或酸碱位有关,能更有效地促进吸附在碱性位上的醇负离子脱氢的活性位为最好的活性位。

2.1.4 酯交换反应

与酸催化剂相比,固体碱催化剂对脂肪酸或脂肪酸甲酯与甘油合成甘油单酯的反应可起到限制进一步酯化的作用。MgO、CeO₂、La₂O₃、ZnO 催化剂的催化活性高低顺序为:La₂O₃ > MgO >> ZnO > CeO₂,催化剂的催化活性与碱性的强度(尤其是强碱位数量)成正比^[33]。氧化物的种类对单酯的选择性没有影响,在脂肪酸甲酯的转化率为 80%时,MgO 和 La₂O₃ 为催化剂,单酯、二酯、三酯的选择性分别为 40%、50%、10%,与均相碱催化剂的选择性相近。为了提高催化剂的催化能力,Bancquart 用几种不同的方法合成了 MgO 和 CeO₂ 作为此反应的催化剂,以水合再焙烧的 MgO 具有最高的催化活性。

在油酸甲酯和甘油的酯交换反应中,作为 B 碱的重构水滑石比作为 L 碱的焙烧后的水滑石具有更高的催化活性^[34],B 碱对甘油单酯的选择性大于

L 碱的原因是 B 碱较难失活,B 碱在长时间反应时,甘油二酯可以发生酯转移反应再生成甘油单酯。焙烧后的 Li-Al 水滑石的催化活性比 MgO 或 Mg-Al 水滑石高是由于其具有更强的 L 碱性,无论碱性强弱,所有的固体 L 碱对甘油单酯具有相近的选择性,都低于固体 B 碱催化剂。当甘油与酯的摩尔比为 6 时,在重构水滑石催化下,甘油单酯的收率可达 80%左右。

对苯二甲酸甲酯在固体碱催化剂的催化下可与乙烯基乙二醇发生酯交换反应再缩聚成聚乙烯基苯二甲酸酯(PETs),且得到的 PETs 不需添加剂和进一步浓缩就具有商品的物化特性。di Serio 等^[35]研究了 Al₂O₃、焙烧后的不同 Al 与 (Al+Mg) 摩尔比的 Mg-Al 水滑石和 MgO 的催化活性,焙烧后的 Mg-Al 水滑石和 MgO 都具有催化活性,酯转移活性与中强碱性位数量成正比,由于随 Al 与 (Al+Mg) 配比的降低水滑石的碱性增加,催化活性随之增加。MgO 的单位比表面积的碱性随比表面积的减小而增加,故催化活性随之增加。

Na-NaOH-Al₂O₃ 催化大豆油和甲醇的酯转移反应制备生物柴油时,具有与均相强碱催化剂 NaOH 相似的催化活性^[36],在正己烷为共溶剂、醇与油摩尔比为 9:1 的条件下,生物柴油的收率达 94%。作者研究了不同共溶剂的作用,四氢呋喃(THF)和甲醚大大抑制了酯转移反应的进行,而正己烷对反应有很好的促进作用。吕亮等^[37]将水滑石用于植物油与甲醇的酯交换反应,生物柴油的收率达到 98.5%。李为民等^[38]用焙烧后的 Mg-Al 水滑石为催化剂进行菜籽油的酯交换反应,脂肪酸甲酯的收率为 95.7%,得到的生物柴油低温流动性能好,氧化安定性好,主要性能指标符合 0# 柴油标准,可以和 0# 柴油以任何比例调合。

魏彤等^[39]将 KI、K₂CO₃、KOH 浸渍于介孔活性炭(C)载体上,制备了 KI-C、K₂CO₃-C、KOH-C 催化剂,用于碳酸丙烯酯和甲醇酯交换合成碳酸二甲酯的反应,相同条件下催化活性的高低顺序与其碱性强弱顺序一致(KOH-C > K₂CO₃-C > KI-C)。杨彩虹等^[40]用不同的碱负载于 ZrO₂ 载体上和用 NaCO₃ 负载于不同的载体上作为催化剂催化碳酸丙烯酯和甲醇的酯交换反应,碳酸二甲酯的收率都低于 40%。

2.1.5 C—C 键的形成反应

2.1.5.1 Aldol 缩合反应

BaO, SrO, CaO, MgO 对丙酮自身 Aldol 缩合反

363 K, 所需催化剂的碱性较强。KNH₂ - Al₂O₃ 为苯乙炔二聚催化剂, 363 K 下反应 20 h, 加成产物 1,4-二苯-3-炔-1-丁烯的收率为 95%, 顺、反产物比为 96/4。

在 363 K 下, 环乙氧乙烷为溶剂, KNH₂ - Al₂O₃ 为催化剂催化苯乙炔与环己酮共轭加成时, 反应 20 h 后加成产物 1-苯乙炔基环己醇的收率为 67%^[54]。

2.1.6 碳杂键的形成反应

2.1.6.1 环氧化合物的亲核加成反应

CO₂ 和环氧化合物的亲核加成反应的有效催化剂为 MgO、Cs - Al₂O₃、Cs - KX^[55] 和水滑石焙烧后的氧化物^[56]。CO₂ 在 Cs - KX 上的吸附能力比在 MgO 和 Cs - Al₂O₃ 上低约 50 kJ/mol, 水蒸气能促进 Cs - KX 反应的进行^[55]。

2.1.6.2 共轭加成反应

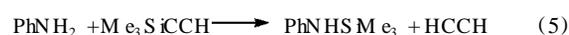
如 ROH + H₂C=CHCN → ROCH₂CH₂CN (273 K) 反应, 催化剂为碱土金属的氧化物和氢氧化物, KF - Al₂O₃、KOH - Al₂O₃、焙烧后再水解重构的水滑石有很高的催化活性, 可重复使用且在空气中稳定。Birjega 等^[57] 在超低饱和度的条件下, 合成了一系列的稀土金属 (Y³⁺, Dy³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, La³⁺) 修饰的水滑石, 焙烧后用于乙醇与丙烯腈的共轭加成反应具有很高的催化活性, 反应 5 h 后丙烯腈转化率为 80% ~ 95%, 乙氧基丙腈的选择性为 100%。

对于甲醇与 3-丁烯-2-酮的共轭加成反应^[58], 在实验所用的催化剂上, 4-甲氧基-2-酮的选择性都大于 99%, 所有的碱土金属氧化物及氢氧化物都表现出很高的催化活性, 而其碳酸盐的催化活性很低, 催化活性的高低顺序为: 碱土金属氧化物 > 碱土金属氢氧化物 > 碱土金属碳酸盐, 碱土金属氧化物催化活性的高低与碱性强弱成反比, 而碱土金属氢氧化物催化活性的高低与碱性强弱成正比。La₂O₃、ZrO₂、ZnO、Al₂O₃ 的催化活性很低, 而 KF - Al₂O₃ 和 KOH - Al₂O₃ 具有较高的催化活性。MgO、CaO、KF - Al₂O₃ 的催化活性不受 CO₂ 和空气的影响。另外, 离子交换的 X 沸石、MgO、碱金属或碱土金属负载的 MgO 及焙烧后的 Mg - Al 水滑石还能有效地催化 H₂S 和不饱和羰基化合物 (如甲基丙烯酸酯) 的共轭加成反应^[59,60], 其速率控制步骤为吸附的 H₂S 和物理吸附的甲基丙烯酸酯的表面反应步骤。

2.1.6.3 C—Si 键的形成反应

式 (2) 和式 (3) 反应使用的催化剂为 KNH₂ -

Al₂O₃ 和 KF - Al₂O₃^[32]。式 (4) 反应使用的催化剂为 KNH₂ - Al₂O₃, 329 K 下反应 20 h, EtSiHCH₂C₆H₅ 收率为 74%^[33]。式 (5) 反应使用 MgO 作催化剂, 318 K 下反应 20 h, PhNHSM_e 收率为 90%^[50]。



2.1.6.4 Pudovik 反应 (C—P 键的形成反应)

活泼 P—H 键与不饱和 C 加成形成 C—P 键, KOH - Al₂O₃ 对很多 Pudovik 反应都具有高的催化活性^[61]。

2.1.6.5 Tishchenko 反应

醛自身或两种不同的醛相互之间发生氧化还原反应生成酯, 催化剂的催化活性高低顺序为: BaO < MgO < CaO < SiO₂^[62]。SiO₂ 甚至能催化一般很难进行的糠醛 Tishchenko 反应。

拥有强碱位和高比面积的碱土金属具有高催化活性, 而 La₂O₃、ZrO₂、ZnO、Al₂O₃、水滑石、KF - Al₂O₃ 和 KOH - Al₂O₃ 都对苯甲醛和季戊醛的交叉或自身 Tishchenko 反应无催化活性。

邻苯二醛自身 Tishchenko 反应的有效催化剂为 MgO、CaO、SiO₂、Al₂O₃; KF - Al₂O₃ 和 KOH - Al₂O₃ 的催化活性一般, 可能的活性位为 o-MOCH₂C₆H₄CHO (M = Mg 或 Al)。CaO 和 Al₂O₃ 也是邻萘二醛自身 Tishchenko 反应的良好催化剂^[63]。含有 α-H 的醛, 都有可能发生 Aldol 加成和 Tishchenko 反应^[1]。由于前者只需碱性中心而后者还需酸性中心, 所以在用碱金属修饰的 Al₂O₃ 催化剂上, 酸性中心被覆盖, Tishchenko 反应很难发生。

2.2 固体弱碱

固体弱碱包括碱金属负载的分子筛、氮氧化物、亚胺负载及氮化后的分子筛等。碱性分子筛以其高比表面积和独特的择形选择性, 近年来已引起人们极大的兴趣。迄今还没有碱性分子筛工业应用的报道, 因为在分子筛上很难形成强碱性中心, 因而成为分子筛择形催化研究中的热点和难点。

以分子筛为主体, 引入强碱性客体基团形成的碱性分子筛, 其骨架容易倒塌, 而且极易被大气中的 CO₂ 等杂质毒化, 这些致命的缺陷使得这种方法制备的碱性分子筛难以工业化应用。近年来将沸石分子筛在 NH₃ 或 N₂ 环境中氮化, 使其骨架结构中的氧原子被氮原子取代或者部分取代, 与氧相比, 氮具

有较低的电负性,因此骨架上的 L 碱碱性必然增强,从而构成含骨架杂氮原子结构的碱性分子筛。尤其氮化后的介孔分子筛由于具有较多的碱性中心和良好的孔道结构得到了较多的注意。

2.2.1 酯交换反应

Barrault等^[64]合成了 Mg - A MCM - 41 分子筛及用不同的模板剂合成了不同孔径的 Mg - MCM - 41 分子筛,分别催化含 12, 14, 18 个碳原子的月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、硬脂酸甲酯与甘油的酯交换反应。实验结果表明,催化剂对短链酸酯的酯交换反应具有较高的催化活性和选择性。由于扩散的影响, Mg - MCM - 41 分子筛孔径并不改变催化剂的初始活性,但在反应 3 h 后,相对孔径小的分子筛由于防止了甘油的缩聚,脂肪酸酯的转化率和甘油单酯的选择性明显较高,在 (100) 晶面之间晶格距离为 3.4 nm 的 Mg - MCM - 41 分子筛上甘油单酯的选择性和收率都达到 80% 左右,远远高于均相碱催化时的选择性及收率 (均为 40%)。

2.2.2 Knoevenagel 缩合反应

羰基与活泼亚甲基的 Knoevenagel 缩合反应采用的催化剂为弱碱性物质 (如碱金属离子交换的分子筛、海泡石、氮氧化物、重构水滑石等)。

合成染料 1,1 - 二腈 - 1,4 - 二苯 - 1,3 - 丁二烯时^[65], MgO、焙烧水滑石、磷铝的氮氧化物 (AIPONS) 等很多催化剂都可以作为第一步苯乙酮和丙二腈 Knoevenagel 缩合反应的催化剂;而对于后一步 - 甲基苯烯丙二腈与苯甲醛的反应,只有 AIPONS 具有催化作用。因此,对于 AIPONS 催化剂,两步反应可在同一种催化剂上进行。

- 氨丙基三乙氧基硅烷或 - 乙二胺丙基三甲氧基硅烷功能化的纯硅介孔分子筛对 Knoevenagel 缩合反应显示出很高的催化活性^[66], 苯甲醛和氰乙酸乙酯的摩尔比为 1:1 时,反应转化率及选择性都接近 100%。

Inaki等^[67]用 NH₃ 处理 FSM - 16 分子筛,氮化后的分子筛经 XRD 表征结果显示,分子筛结构基本无变化。将氮化后的 FSM - 16 分子筛应用于苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应,反应完全,无副产物生成,且碱性物种没有流失。Xia等^[68]在 900 °C 下进行了全硅的 MCM - 48 分子筛的氮化,得到了氮的质量分数为 14.7% 的含氮分子筛,氮化后分子筛的比表面积有所增加,壁厚增加,而孔体积只有原来的 60% 左右。用于苯甲醛和 1,3 - 丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应,转化率和选择性分别为

96% 和 100%。

文献 [69] 报道,将氮化的 SAPO - 34 分子筛用于催化 Knoevenagel 缩合反应具有一定的催化活性;在不同温度和不同 NH₃ 流量下,考察了 MCM - 41 分子筛的氮化情况^[70],在 950 °C、NH₃ 流量 400 mL/min 时,氮的质量分数达 26.0%;此条件下对 MCM - 41 分子筛进行氮化,用所得催化剂催化苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应时,转化率和选择性都为 100%。

2.2.3 环氧烷的亲核加成反应

缩水甘油与脂肪酸合成甘油单酸酯 (食品添加剂 (乳化及抗菌)), MCM - 41 分子筛嫁接 3 - 胺丙基或 3 - 吡啶丙基是合成月桂酸单甘油酯的有效催化剂^[71-73]。

2.2.4 甲苯的甲醇侧链烷基化反应

虽然 MgO 和 CaO 等固体碱催化剂也成功地应用于甲苯的甲醇侧链烷基化反应,但最近的研究结果表明,是否具备分子筛结构不是形成活性位所必需的条件,但微孔可能是该催化反应很重要的条件。碱金属离子交换的分子筛是目前此反应转化率和选择性最高的催化剂。碱性中心用来活化甲苯上的甲基,并且将甲醇脱氢生成可与甲苯反应的甲醛,但同时强碱位也能催化甲醇分解生成 CO,这是甲苯的甲醇侧链烷基化反应最主要的副反应^[74]。

Palomares等^[75]用原位红外方法研究了不同碱金属交换的 X 分子筛上甲苯的甲醇侧链烷基化反应,金属离子半径的大小决定了优先吸附的是甲醇或甲苯,离子半径越小,越优先吸附甲醇,中等程度的甲醇转化率和甲苯上甲基的强极化是这个反应的关键。

Borgna等^[76]利用乙酸和 3,5 - 二甲基吡啶选择性毒化碱金属和碱土金属交换的 Y 型分子筛,研究了甲苯的甲醇侧链烷基化的活性位。在 MgY 催化甲苯的甲醇侧链烷基化反应时,生成的产物为环烷基化产物,只有在原料中加入 3,5 - 二甲基吡啶才能使催化剂失活;而 CsY 作为催化剂催化此反应时,产物主要为乙苯和苯乙烯,乙酸和 3,5 - 二甲基吡啶都很容易使催化剂失活,说明环烷基化反应的速率控制步骤与酸催化中心数目有关,而甲醇侧链烷基化反应的引发需要表面酸 - 碱对。原位红外表征结果显示, CsY 分子筛中存在 Cs⁺酸 (L 酸) - O⁻碱 (L 碱) 对,而无 B 酸位,甲醛和甲苯在 L 酸 - L 碱对上形成的中间复合态可能是反应机理的关键步骤。

Romero等^[77]在合成阶段增加了 X型分子筛的碱性,不经过进一步的离子交换或浸渍,用于甲苯的甲醇侧链烷基化反应,具有比用于对比的 Cs交换的 X型沸石更高的催化活性。

本课题组考察了各种不同的分子筛催化甲苯的甲醇侧链烷基化反应,其中,碱土金属改性的 A₁PO₄-5分子筛具有较好的催化效果,甲苯与甲醇摩尔比为 5 时,甲苯的甲醇侧链烷基化收率达到 16.9%,并且具有良好的稳定性,20 h 以后仍然有 10%的侧链烷基化收率。另外,还首次将氮化后的分子筛和介孔分子筛及其不同的改性形式应用于该反应,其中,硅与铝摩尔比为 30 的 Na 型 SBA-15 分子筛作为催化剂时,甲醇侧链烷基化产物收率为 14.5%。

3 结语

随着新的固体碱材料的不断被开发,固体碱催化剂的应用也将越来越广泛。目前,只有小部分均相碱催化剂能被固体碱催化剂所取代,固体碱的应用还有很多要解决的问题:

(1)碱性位的催化本质还不清楚。如 A₁O₃ 负载的 KF, KNO₃, K₂CO₃, KNH₂, KOH 在合适的温度下焙烧后得到强碱,但 SiO₂ 负载后却无碱性。很多多相碱催化反应还不能根据碱性位的数目及强度来解释,另外,固体碱的催化行为并不总是与均相碱相一致。

(2)固体碱的表征手段还有待加强,目前还没有权威或统一的方法表征固体碱,尤其是对碱强度的表征手段还很缺乏。虽然 O 1s 的 XPS 表征能很好地测量分子筛的表面电子密度,但对大多数固体碱不适用。CO₂-程序升温脱附只适用于 L 碱碱性的表征。固体碱的表征有时不得不依赖烯烃异构和 Knoevenagel 缩合等探针反应。碱强度可以从 p_K 值推测,然而碱强度与反应条件密切相关,它并不是催化活性的唯一决定因素,但探针反应可以用来区别酸碱催化剂催化活性高低。

(3)表面活性位和反应机理的理论计算对固体碱的开发很有好处,但目前的应用很有限。

(4)应开发更多的固体碱及固体碱催化反应。这种反应可能是以前只能由均相碱催化,也可以是以前从未被碱性催化剂所催化的反应。

(5)活性中心的周围环境对固体碱催化反应的速率和选择性也很重要,包括催化剂孔尺寸和底物的亲水、亲电性等。

参 考 文 献

- 1 Hatton H. Solid Base Catalysts: Generation of Basic Sites and Application to Organic Synthesis *Appl Catal A*, 2001, **222**: 247 ~ 259
- 2 Pines H, Eschinazi H E. Studies in the Terpene Series. Sodium - Catalyzed Double Bonds Migration and Dehydrogenation of d - Limonene, 1 - Phellandrene and of 2, 4 (8) - and 3, 8 (9) - p - Menthadiene. *J Am Chem Soc*, 1955, **77**: 6 314 ~ 6 321
- 3 Tanabe K, Holderich W F. Industrial Application of Solid Acid - Base Catalysts *Appl Catal A*, 1999, **181**: 399 ~ 434
- 4 Ono Y. Solid Base Catalysts for the Synthesis of Fine Chemicals *J Catal*, 2003, **216**: 406 ~ 415
- 5 魏彤,王谋华,魏伟等. 固体碱催化剂. *化学通报*, 2002, (9): 594 ~ 600
- 6 李向召,江琦. 固体碱催化剂研究进展. *天然气化工*, 2005, **30**: 42 ~ 53
- 7 Hatton H. Heterogeneous Basic Catalysis *Chem Rev*, 1995, **95**: 537 ~ 558
- 8 Sels B, de Vos D E, Jacobs P A, et al Hydrotalcite - Like - Anionic Clays in Catalytic Organic Reaction *Catal Rev*, 2001, **43**: 443 ~ 488
- 9 Bal R, Tope B B, Das T K, et al Alkali - Loaded Silica, a Solid Base: Investigation by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO₂ and Its Catalytic Activity. *J Catal*, 2001, **204**: 358 ~ 363
- 10 Lima E, Lasplás M, Morval L, et al Characterization of Basic Catalysts by the Use of Nitromethane as NMR Probe Molecule and Reactant *J Catal*, 2004, **223**: 28 ~ 35
- 11 Aramendia M A, Borau V, Jiménez C. Magnesium - Containing Mixed Oxides as Basic Catalysts: Base Characterization by Carbon Dioxide TPD - MS and Test Reactions. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **218**: 81 ~ 90
- 12 Srivastava V K, Bajaj H C, Jaisra R V, et al Solid Base Catalysts for Isomerization of 1 - Methoxy - 4 - (2 - Propen - 1 - Yl) Benzene to 1 - Methoxy - 4 - (1 - Propen - 1 - Yl) Benzene. *Catal Commun*, 2003, **4**: 543 ~ 548
- 13 Kishore D, Kannan S. Environmentally Benign Route for Isomerization of Safrole - Hydrotalcite as Solid Base Catalyst *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **223**: 225 ~ 230
- 14 Aramendia M A, Borau V, Jiménez C, et al Isomerization of 3 - Phenyl - 1 - Propene (Allylbenzene) over Base Catalysts. *J Catal*, 2002, **211**: 556 ~ 559
- 15 Figueras F, Lopez J, Sanchez - Valente J, et al Isophorone Isomerization as Model Reaction for the Characterization of Solid Bases: Application to the Determination of the Number of Sites. *J Catal*, 2002, **211**: 144 ~ 149
- 16 Fraile JM, García J, Mayoral J S, et al Basic Solids in the Oxidation of Organic Compounds. *Catal Today*, 2000, **57**: 3 ~ 16
- 17 Jothi J T, Raja T, Sreekumar K, et al Influence of Acid - Base Properties of Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite - Like Precursors in the Transfer Hydrogenation of Propiophenone. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, **157**: 193 ~ 198
- 18 Fraile JM, García J, Marco D, et al Epoxidation of Chiral Electron - Deficient Alkenes with Basic Heterogeneous Catalysts *Appl*

- Catal, A, 2001, **207**: 239 ~ 246
- 19 Palomaeque J, Lopez J, Figueras F, et al Epoxydation of Activated Olefins by Solid Bases J Catal, 2002, **211**: 150 ~ 156
- 20 Honma T, Nakajo M, Mizogaki T, et al Highly Efficient Epoxidation of α,β -Unsaturated Ketones by Hydrogen Peroxide with a Base Hydrotalcite Catalyst Prepared from Metal Oxides Tetrahedron Lett, 2002, **43**: 6 229 ~ 6 232
- 21 Choudary B M, Reddy C V, Prakash B V, et al Oxidation of Secondary and Tertiary Amines by a Solid Base Catalyst J Mol Catal A: Chem, 2004, **217**: 81 ~ 85
- 22 Kurc L, Páler M, Cervený L, et al Activity of Basic Catalysts in Oxidation of 2 - Ethyl - 5, 6, 7, 8 - Tetrahydro - 9, 10 - Anthrahydroquinone J Mol Catal A: Chem, 2003, **202**: 327 ~ 332
- 23 Kovacheva P, Arishtirova K, Vassilev S, et al MgO /NaX Zeolite as Basic Catalyst for Oxidative Methylation of Toluene with Methane Appl Catal, A, 2001, **210**: 391 ~ 395
- 24 Arishtirova K, Kovacheva P, Vassilev S, et al BaO /NaX Zeolite as a Basic Catalyst for Oxidative Methylation of Toluene with Methane Appl Catal, A, 2001, **213**: 197 ~ 202
- 25 Alcaraz J J, Arena B J, Ralph D, et al Solid Base Catalysts for Mercaptan Oxidation Catal Today, 1998, **43**: 89 ~ 99
- 26 刘琳, 淳远, 朱建华等. 固体碱上硫醇氧化反应中助剂的作用. 燃料化学学报, 2002, **30** (3): 239 ~ 243
- 27 Palomaeque J, Clacens J, Figueras F, et al Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases J Catal, 2002, **211**: 103 ~ 108
- 28 D'ez V K, Apesteguá C R, di Cosimo J I, et al Effect of the Chemical Composition on the Catalytic Performance of Mg_yAl_x Catalysts for Alcohol Elimination Reactions J Catal, 2003, **215**: 220 ~ 233
- 29 Kaneda K, Ueno S, Inanaka T, et al Catalysis of Transition Metal - Functionalized Hydrotalcites for the Baeyer - Villiger Oxidation of Ketones in the Presence of Molecular Oxygen and Benzaldehyde J Mol Catal A: Chem, 1995, **102**: 135 ~ 138
- 30 Aramendia M A, Borau V, Jimenez C, et al Activity of Basic Catalysts in the Meerwein - Ponndorf - Verley Reaction of Benzaldehyde with Ethanol J Colloid Interface Sci, 2001, **238**: 385 ~ 389
- 31 Aramendia M A, Borau V, Jimenez C, et al Liquid - Phase Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation of Citral on Basic Catalysts J Mol Catal A: Chem, 2001, **171**: 153 ~ 158
- 32 Aramendia M A, Borau V, Jimenez C, et al Reduction of α,β -Unsaturated Aldehydes with Basic MgO /M₂O₃ Catalysts (M = Al, Ga, In). Appl Catal, A, 2003, **249**: 1 ~ 9
- 33 Bancquart S, Vanhove C, Pouilloux Y, et al Glycerol Transesterification with Methyl Stearate over Solid Basic Catalysts Appl Catal, A, 2001, **218**: 1 ~ 11
- 34 Coma A, Hamid S B A, Iborra S, et al Lewis and Brønsted Basic Active Sites on Solid Catalysts and Their Role in the Synthesis of Monoglycerides J Catal, 2005, **234**: 340 ~ 347
- 35 di Serio M, Tesser R, Ferrarset A, et al Heterogeneous Basic Catalysts for the Transesterification and the Polycondensation Reactions in PET Production from DM T. J Mol Catal A: Chem, 2004, **212**: 251 ~ 257
- 36 Kim Hak Joo, Kang Bo Seung, Kim Min Ju, et al Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst Catal Today, 2004, **93 ~ 95**: 315 ~ 320
- 37 吕亮, 段雪, 李峰等. 固体碱催化酯交换反应的研究. 中国皮革, 2002, **31** (17): 25 ~ 28
- 38 李为民, 郑晓林, 徐春明等. 固体碱法制备生物柴油及其性能. 化工学报, 2005, **56** (4): 712 ~ 716
- 39 魏彤, 王谋华, 魏伟等. 介孔固体碱催化酯交换法合成碳酸二甲酯. 石油化工, 2002, **31** (12): 959 ~ 962
- 40 杨彩虹, 李文彬, 柳玉琴等. 甲醇和碳酸丙烯酯合成碳酸二甲酯的研究. 燃料化学学报, 2002, **30** (6): 551 ~ 554
- 41 Zhang Geng, Hattori H, Tanabe K, et al Aldol Addition of Acetone, Catalyzed by Solid Base Catalysts: Magnesium Oxide, Calcium Oxide, Strontium Oxide, Barium Oxide, Lanthanum () Oxide and Zirconium Oxide Appl Catal, 1988, **36**: 189 ~ 197
- 42 Tichit D, Lutić D, Coq B, et al The Aldol Condensation of Acetaldehyde and Heptanal on Hydrotalcite - Type Catalysts J Catal, 2003, **219**: 167 ~ 175
- 43 King F, Kelly G J. Combined Solid Base /Hydrogenation Catalysts for Industrial Condensation Reactions Catal Today, 2002, **73**: 75 ~ 81
- 44 Hamilton C A, Jackson S D, Kelly G J, et al Solid Base Catalysts and Combined Solid Base Hydrogenation Catalysts for the Aldol Condensation of Branched and Linear Aldehydes Appl Catal, A, 2004, **263**: 63 ~ 70
- 45 韩非. 固体碱催化戊醛缩合的研究. 精细石油化工进展, 2003, **4** (11): 25 ~ 27
- 46 蒋平平, 崇明本, 王恒秀等. 固体碱催化合成 2 - 庚酮的研究. 精细石油化工进展, 2004, **5** (1): 26 ~ 29
- 47 Akutsu K, Kabashima H, Seki T, et al Nitro Aldol Reaction over Solid Base Catalysts Appl Catal, A, 2003, **247**: 65 ~ 74
- 48 Bulbulbe V J, Deshpande V H, Velu S, et al Heterogeneous Henry Reaction of Aldehydes: Diastereoselective Synthesis of Nitroalcohol Derivatives over Mg - Al Hydrotalcites Tetrahedron, 1999, **55**: 9 325 ~ 9 332
- 49 Kabashima H, Tsuji H, Hattori H, et al Michael Addition of Methyl Crotonate over Solid Base Catalysts Appl Catal, A, 1997, **165**: 319 ~ 325
- 50 Kabashima H, Tsuji H, Shibuya T, et al Michael Addition of Nitromethane to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds over Solid Base Catalysts J Mol Catal A: Chem, 2000, **155**: 23 ~ 29
- 51 Mdoe J E G, Clark J H, Macquarrie D J. Michael Additions Catalyzed by N, N - Dimethyl - 3 - Aminopropyl - Derivatized Amorphous Silica and Hexagonal Mesoporous Silica (HMS). Synlett, 1998, (6): 625 ~ 627
- 52 Clacens J, Genuit D, Veldurthy B, et al CsF Supported by γ - Alumina: An Efficient Basic Catalyst Appl Catal, B, 2004, **53**: 95 ~ 100
- 53 Prescott H A, Li Zhijiang, Kemnitz E, et al Application of Calcined Mg - Al Hydrotalcites for Michael Additions: An Investigation of Catalytic Activity and Acid - Base Properties J Catal, 2005, **234**:

- 119 ~ 130
- 54 Baba T, Kizuka H, Handa H, et al Reaction of Ketones or Aldehydes with 1 - Alkynes over Solid - Base Catalysts Appl Catal, A, 2000, **194** ~ **195**: 203 ~ 211
- 55 Tu M ai, Davis R J. Cycloaddition of CO₂ to Epoxides over Solid Base Catalysts J Catal, 2001, **199**: 85 ~ 91
- 56 Yamaguchi K, Ebitani K, Yoshida T, et al Mg - Al Mixed Oxides as Highly Active Acid - Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides J Am Chem Soc, 1999, **121**: 4 526 ~ 4 527
- 57 Birjega R, Pavel O D, Costentin G, et al Rare - Earth Elements Modified Hydrotalcites and Corresponding Mesoporous Mixed Oxides as Basic Solid Catalysts Appl Catal, A, 2005, **288**: 185 ~ 193
- 58 Kabashima H, Katou T, Hattori H, et al Conjugate Addition of Methanol to 3 - Buten - 2 - One over Solid Base Catalysts Appl Catal, A, 2001, **214**: 121 ~ 124
- 59 Tichit D, M oreau C. Addition of Hydrogen Sulfide to Methyl Acrylate over Solid Basic Catalysts J Catal, 2005, **233**: 288 ~ 296
- 60 B reysse E, Fajula F. Kinetic and FT - IR Study for the Mechanism of Addition of Hydrogen Sulfide to Methyl Acrylate over Solid Basic Catalysts J Mol Catal A: Chem, 2003, **198**: 185 ~ 194
- 61 Semenzin D, Etemad - Moghadam G, Albouy D, et al Dual Radical/Polar Pudovik Reaction: Application Field of New Activation Methods J Org Chem, 1997, **62**: 2 414 ~ 1 422
- 62 Seki T, Kabashima H, Akutsu K, et al Mixed Tishchenko Reaction over Solid Base Catalysts J Catal, 2001, **204**: 393 ~ 401
- 63 Seki T, Tachikawa H, Yamada T, et al Synthesis of Phthalide - Skeleton Using Selective Intramolecular Tishchenko Reaction over Solid Base Catalysts J Catal, 2003, **217**: 117 ~ 126
- 64 Barrault J, Bancquart S, Pouilloux Y, et al Selective Glycerol Transesterification over Mesoporous Basic Catalysts C R Chim, 2004, (7): 593 ~ 599
- 65 Clément M J, Coma A, Guil - Lopez R, et al Alum inophosphates Oxynitrides as Base Catalysts for the Production of Dicyanom ethylene Derivative Dyes Catal Lett, 2001, **74**: 161 ~ 167
- 66 曹雨诞, 杨春. 功能化的介孔分子筛碱催化性能的研究. 石油学报 (石油加工), 2002, **18** (6): 20 ~ 25
- 67 Inaki Y, Kajita Y, Yoshida H, et al New Basic Mesoporous Silica Catalyst Obtained by Ammonia Grafting JCS Chem Commun, 2001, **22**: 2 358 ~ 2 359
- 68 Xia Yongde, Mokaya R. Highly Ordered Mesoporous Silicon Oxynitride Materials as Base Catalysts Angew Chem, Int Ed, 2003, **42**: 2 639 ~ 2 644
- 69 Guan Xinxin, Wu Guangjun, Jiang Shaoliang, et al Synthesis and CO₂ Adsorption DRIFTS of the Basic Microporous SAPO - 34 Molecular Sieve 见: 分子筛科学与技术新进展第十二次学术年会论文集, 重庆: IZA 中国委员会, 2004. 17 ~ 18
- 70 蒋绍亮, 宋英俊, 关新新等. 高氮含量 MCM - 41 的合成及催化性能评估. 见: 第十届全国青年催化学术会议论文集, 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2005. 177 ~ 179
- 71 Cauval A, Renard G, Brunel D, et al Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM - 41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups J Org Chem, 1997, **62**: 749 ~ 751
- 72 Lin Xuanhao, Chuah G K, Jaenicke S. Base - Functionalized MCM - 41 as Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides J Mol Catal A: Chem, 1999, **150**: 287 ~ 294
- 73 Jaenicke S, Chuah G K, Lin Xuanhao, et al Organic - Inorganic Hybrid Catalysts for Acid - and Base - Catalyzed Reactions Microporous Mesoporous Mater, 2000, **35** ~ **36**: 143 ~ 153
- 74 Wieland W S, Davis R J, Garces J M. Solid Base Catalysts for Side - Chain Alkylation of Toluene with Methanol Catal Today, 1996, **28**: 443 ~ 450
- 75 Palomares A E, Eder - Mirth G, Lercher J A. Selective Alkylation of Toluene over Basic Zeolites: An in Situ Infrared Spectroscopic Investigation J Catal, 1997, **168**: 442 ~ 449
- 76 Borgna A, J Sepulveda, Magni S I, et al Active Sites in the Alkylation of Toluene with Methanol: A Study by Selective Acid - Base Poisoning Appl Catal, A, 2004, **276**: 207 ~ 215
- 77 Romero M D, Ovejero G, Rodriguez A, et al Impregnation of X Zeolite with Alkaline Hydroxide During the Synthesis J Polym Mater, 2004, **11**: 31 ~ 39

(编辑 赵红雁)

· 最新专利文摘 ·

改性金属磷灰石的生产方法

该专利提供了一种具有光催化功能的新型改性金属磷灰石的生产方法, 通过改进磷灰石的性能, 可使其在较长时间内保持吸附特性。

这种改性金属磷灰石通过共沉淀方法制备, 通过离子交换方法在磷灰石晶体结构中形成一种具有光催化作用的金属氧化物。 /JP 2005200302, 2005 - 07 - 28

发动机燃料的生产方法

该专利公开了一种发动机燃料, 主要是柴油机燃料的生产方法。该方法以沸点为 160 ~ 360 的柴油馏分为原料, 通过一个固定的催化剂床层, 在大于或等于 200 的条件下

反应。催化剂选自 ZSM - 5、ZSM - 11、ZSM - 12、ZSM - 22、ZSM - 23、ZSM - 35、ZSM、ZSM - 48, 及用有机酸和无机酸预处理后的分子筛。该方法可提高柴油的收率。 /WO 2005095550 A1, 2005 - 10 - 13

含有渣油原料的裂解过程和设备

含有渣油原料的裂解过程包括: 加热原料、被加热的原料与一种物流和/或稀释蒸气形成混合物, 闪蒸该混合物汽液两相。收集残渣并脱离液相, 分离并裂解气相, 冷却产品流出物。残渣供给下一单元进行部分减黏。减黏的残渣可以用水蒸气汽提, 回收减黏微粒同时避免残渣液体的夹带。专利同时提供了用于该过程的设备。 /US 20050261531 A1, 2005 - 11 - 24