

耐水性固体酸催化剂研究进展

刘 昕 吕秀阳 蔡 磊 何 龙 任其龙

(浙江大学二次资源化工国家专业实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:耐水性固体酸催化剂在环境友好新化学反应的研究中起着非常重要的作用。对无机类固体酸催化剂和有机类固体酸催化剂的耐水性的研究现状与进展进行了综述。在对各类固体酸催化剂的结构分析的基础上,对其耐水性的影响因素进行了分析与比较。得出金属氧化物及其复合物、金属磷酸盐具有较好的耐水性和反应活性,且强度高,适用范围广,有良好的应用前景;杂多化合物以其特殊的性质及可修饰的催化活性,在耐水性固体酸催化剂领域将有广阔的发展前景。

关键词:耐水性固体酸催化剂;金属氧化物;杂多化合物

中图分类号:TQ426.94;O643.36

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0014-04

Review on water-tolerant solid acid catalysts

LIU Xin, LÜ Xiu-yang, CAI Lei, HE Long, REN Qi-long

(National Laboratory of Secondary Resources Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Water-tolerant solid acid catalysts play an important role in the development of environmentally friendly new chemical reactions. The present situation and advances in development of inorganic and organic water-tolerant solid acid catalysts are reviewed. Based on the structural analysis of solid acid catalysts, factors influencing the water-tolerant property of solid acids are compared. It can be concluded that metal oxides and its composites, metal phosphates, heteropoly compounds are perspective water-tolerant solid acid catalysts on which further researches should be focused.

Key words: water-tolerant solid acid catalyst; metal oxide; heteropoly compound

固体酸^[1],一般来说是指能使碱性指示剂变色的固体。它包括分子筛、金属氧化物、离子交换树脂和杂多化合物等。安全、无腐蚀、易于分离回收的固体酸在石油化工、医药、精细化工等行业中得到了越来越广泛的应用。但由于许多有机合成反应的原料或产物中总有水,甚至水介质中的有机合成反应得到了越来越多的关注,而体系中的水极易使固体酸催化剂的活性中心中毒而失活,因此,新型耐水型固体酸催化剂的研制对于发展环境友好的新化学反应具有非常重要的意义。

1 无机类固体酸催化剂

1.1 分子筛(沸石)

分子筛的特点是具有多孔性,以分子筛作为载体,把硫酸根分散于分子筛的表面上,得到的催化剂就是最早的固体酸催化剂。此类催化剂的制作方法较为简单,20世纪80年代文献报道较多。

为了了解分子筛(沸石)耐水性的本质,有研究者^[2]考查了298 K下SiO₂表面对水蒸气的吸附,用

热重、红外等手段对SiO₂表面进行了分析,得到水分子在固体酸表面吸附的微观结构:水分子被极性的硅羟基结构(Si—OH)吸附,占据活性中心,和非极性的(Si—O—Si)结构并不发生作用。因此可知,如果SiO₂的表面是非极性的Si—O—Si而不是极性的Si—OH时,分子筛对水分子的吸附量就会大大减少,从而表现出一定的耐水性。但由于分子筛(沸石)的活性中心极易被水分子占据而失活,所以它的耐水性能较差。

1.2 金属氧化物及其复合物和磷酸盐

1.2.1 氧化铝及其复合物

氢氧化铝经过高温煅烧,表面羟基与相邻的氢生成的水分子被除去,出现了酸位不饱和的阴离子(Al³⁺、阴离子空位),形成了不溶于水且具有酸性的Al₂O₃, Al₂O₃可以作为负载型催化剂的载体^[3]。Al₂O₃又分为 γ -Al₂O₃、 θ -Al₂O₃和 η -Al₂O₃等多种形态,其中 γ -Al₂O₃除具有孔结构特征外,其酸性也高于其他2种形态。 γ -Al₂O₃上只有L酸,但通过加入F、P、B、Ti、Zr、Si等助剂,均能增加酸度和酸

收稿日期:2004-03-03;修回日期:2004-05-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20176054);浙江省自然科学基金资助项目(201073,ZF0214)

作者简介:刘昕(1980-),男,硕士生;吕秀阳(1965-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事生物质资源化、绿色化工等研究,通讯联系人,0571-87952683, luxiyang@cmsce.zju.edu.cn。

强度。

氧化铝中加入不同助剂,形成种类众多的固体酸催化剂。如在氧化铝中加入 MoO_3 会出现本来没有的 B 酸,加入 TiO_2 在一定程度上能改进酸度,加入 ZrO_2 时能明显增加酸性等。而 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系具有较强的 B 酸和总酸,这是因为 Al^{3+} 同晶取代 Si^{4+} ,产生的负电荷需一阳离子来平衡造成的。

Oshima 等^[4]对 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂催化丙烯在近、超临界水中的水合反应进行了研究,在水的近临界温度点,丙烯有最大转化率。表明 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在水中有高催化活性,可大大增加水相中 H^+ 的浓度,因此具有很强的耐水性。

1.2.2 氧化铈和磷酸铈

水合五氧化二铈($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)是不溶于水的金属氧化物,在水中有较高的酸强度^[5]。氧化铈在乙醇脱水 and 酯化反应中有较高活性,另外它在乙烯水合反应中的活性要高于负载磷酸根的硅石^[2]。

磷酸铈在环境友好水介质中的反应具有一定的活性。磷酸铈在 528 K、高真空条件下处理 6 h,可以得到 2 种磷酸铈^[6]:P/N1 和 P/N2(将磷酸和铈酸混合搅拌再进行煅烧制得 P/N1,P/N1 再用 NaCl 处理可得 P/N2)。用处理过的磷酸铈催化果糖水溶液降

解,对反应向 5-羟甲基糠醛进行有高选择性。而其他的固体催化剂,如沸石、离子交换树脂和杂多化合物等用于此体系,均未有满意的结果。

1.2.3 氧化钼和氧化锆混合物及锆的磷酸盐

Okuhara^[2]报道了用氧化钼和氧化锆混合物作催化剂,催化乙酸乙酯水解、乙醇和乙酸酯化,得出酸位多少的变化和催化活性的变化趋势并不一致, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 在有水参与反应中的活性不但和其表面耐水性有关,还和酸的性质有关。

磷酸锆一般是以 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PR})_2$ 形式存在,R 可以是羟基、甲基、苯基和长链烷基等。Segawa 等合成了几种此类磷酸锆,把它们用于酯水解和酯化反应中,反应活性普遍很低($\text{R} = \text{OH}$),只有 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{H})_2$ 的活性较高(酯化活性略高于 Nafion-H),但它可溶于水。为解决这个问题,又引入第 2 官能团 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$,形成 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_2\text{H})_x(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{1-x}]_2$ 的形式, $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{H}$ 是酸性基团, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 是疏水性基团,这样整个分子就具有了酸性和耐水性。

1.3 杂多化合物

杂多酸及其盐总称杂多化合物,是一类含有氧桥的多核配合物,由杂多阴离子、反荷离子、结晶水构成。

(上接第 13 页)

用,同时对挥发分的二次分解和焦油、半焦的进一步转化具有选择性的催化或抑制作用。太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室对煤气化过程中添加物铁的作用进行了初步探讨,对原煤和灰分脱除煤样进行了对比分析,发现 NH_3 、HCN 的形成与添加剂 Fe 间的关系明显地受到煤中灰分和温度的影响,但矿物质的作用在水蒸气气化过程中明显弱于热解,这有待更深入的研究。该研究的深入进行和清楚认识对氮氧化物形成之前进行脱除的机理的了解和方法的优化,以及实现煤的洁净高效转化具有重要的现实意义。

参考文献

[1] 谢克昌,凌大琦.煤的气化动力学和矿物质的作用[M].太原:山西科学教育出版社,1990.283-370.
 [2] 谢克昌,赵明举,凌大琦.[J].燃料化学学报,1990,18(4):316-323.
 [3] Zhao Z B, Qiu J S, Li W, et al. [J]. Fuel, 2003, 82(8): 949-957.
 [4] Wu Z. [J]. Energy & Fuel, 2002, 16(2): 451-456.
 [5] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima H. [J]. Fuel, 2001, 80(2): 251-254.
 [6] 赵娅鸿.矿物质对煤热解/气化过程中氮迁移的影响[D].太原:

太原理工大学,2003.

[7] Hippo E, Walker P L Jr. [J]. Fuel, 1975, 54(4): 245-248.
 [8] Mahajan O P, Walker P L Jr. [J]. Fuel, 1979, 58(5): 333-337.
 [9] 沙兴中,黄瀛华,曹建勤,等. [J]. 燃料化学学报, 1986, 14(2): 108-113.
 [10] Wu Zhiheng, Ohtsuka Y. [J]. Energy & Fuel, 1996, 10(6): 1280-1281.
 [11] Friebe J, Köpsel R F W. [J]. Fuel, 1999, 78(8): 923-932.
 [12] Tsubouchi N, Ohtsuka Y. [J]. Fuel, 2002, 81(18): 2335-2342.
 [13] Mori H, Asami K, Ohtsuka Y. [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(4): 1022-1027.
 [14] 徐秀峰,顾永达,陈涌英. [J]. 燃料化学学报, 1998, 26(1): 18-23.
 [15] Ohtsuka Y, Wu Z. [J]. Fuel, 1999, 78(5): 521-527.
 [16] Ohtsuka Y. [J]. Coal Sci Technol, 1995, 24(2): 1689-1692.
 [17] Hayashi J, Kusakabe K, Morooka S. [J]. Energy & Fuels, 1995, 9(6): 1028-1034.
 [18] Wu Z, Ohtsuka Y. [J]. Energy & Fuels, 1997, 11(2): 477-482.
 [19] Wu Z, Sugimoto Y, Kawashima H. [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(5): 1119-1120.
 [20] Tsubouchi N, Ohtsuka Y. [J]. Fuel, 2002, 81(11-12): 1423-1431.
 [21] Ohtsuka Y, Wu Z, Furimsky F. [J]. Fuel, 1997, 76(14-15): 1361-1367.
 [22] Takei M, Matsuda H, Itaya Y, et al. [J]. Fuel, 1998, 77(9-10): 1027-1031. ■

1.3.1 杂多化合物的结构及催化特性

典型的杂多酸(如 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)有较强的酸强度且可溶于水,是良好的液体酸。液态杂多酸中的质子被碱金属阳离子取代形成盐后便不溶于水,可作固体酸使用,在水中有很好的活性。典型杂多阴离子的结构有 Keggin、Dawson、Aderson 和 Waugh 等,它们之间的主要差别在于中心原子的配合状态(配位数)和作为配位体的八面体单元的聚集状态不同^[7]。各种不同结构的阴离子又有不同的热稳定性,以钼杂多阴离子($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)为例,Keggin 结构至少在 573 ~ 773 K 时对热是稳定的,而 $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ (Dawson 结构)在 473 K 左右就分解了^[8],这是由于存在不对称的 Mo—O—Mo 桥键所致。

杂多化合物的结构一般分为 3 级^[9],杂聚阴离子的结构称为一级结构,而三维排列的杂聚阴离子、抗衡阳离子、结晶水称为二级结构。固态杂多化合物的一级结构非常稳定;而其二级结构是易变的,随含水量和抗衡阳离子的不同,二级结构有明显的差异。当杂多化合物用作固体催化剂时,二级结构的这种易变性是十分重要的特性。

由于杂多化合物二级结构的易变性,像水、氨、胺、醇、吡啶等极性分子容易被吸收到固体杂多化合物的体相中,并伴随二次结构的变化。这种状态,在某种意义上,类似于一种很浓的溶液,即固体和溶液之间的状态,故称为“假液相”。固体杂多化合物具有“假液相”的特征,而杂多酸有体相酸和表相酸之分,这是杂多酸与一般固体酸的突出不同点之一。由于杂多酸具有规整的笼状配位结构,反应分子可以自由地进出,并在其中实现催化活化过程,即所谓体相反应,起催化作用的酸称为体相酸。反之,在表面进行的则相应地叫表相反应和表相酸。杂多酸结构内或表面难以出现 Lewis 酸(L 酸),而是 B 酸起活性作用。这又是一个与普通固体酸不同的重要特征。

在体相反应中,有机底物进入三级结构中形成所谓“假液相”。如酯化、醇脱水、烷基化、羧酸分解、环己烯氧化脱氢制苯、叔丁基醚的合成及甲醇转化等反应均属于“假液相”过程;醛氧化成羧酸、顺异丁烯异构化、异丙基苯裂解及甲苯烷基化则属于表相反应;而杂多酸催化下的乙醇脱水反应则兼备了分子内脱水得乙烯的体相反应和分子间脱水成乙醚的表相反应^[10]。在液相酸催化反应中,显示出比无机酸更高的活性,说明杂多阴离子在催化反应中起着特殊作用。

1.3.2 水参与反应中有活性的固体杂多化合物

当液态杂多酸中的质子被碱金属阳离子取代,生成不溶于水的固体杂多酸盐时,则生成物的表面积、表面酸位、孔结构和在水中的溶解度都将发生变化。常见的如 Cs^+ 取代 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 生成不溶于水的 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,它的表面积在 $x = 2.5$ 时达到最大值^[11],表面酸位在 $x = 2.5$ 的时候也达到最大值,因此反应活性远远高出 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 以及其他固体酸。

当 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 作乙酸乙酯水解催化剂时,活性比 H-ZSM-5 (Si/Al 原子比 = 40) 高 3 倍,而比 H-ZSM-5 (Si/Al 原子比 = 628) 高 35 倍^[12],说明它在这个反应中有很高的活性。在 2-甲基苯乙酯水解反应中,用各种催化剂和 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 比较得出, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化下单位酸量上的反应活性(速率)远远高出其他催化剂,但单位质量上的反应活性却不及传统液态酸和树脂^[13]。

2 有机类固体酸催化剂

2.1 树脂/SiO₂ 复合物

用作催化剂的离子交换树脂有大孔聚苯乙烯磺酸树脂和全氟磺酸树脂(商品名 Nafion)2 类。2 种树脂最大的不同在于酸强度,一般认为 Nafion 是一种强酸,Hammett 酸性指数(H_0)值为 -11 ~ -13,而聚苯乙烯磺酸树脂的 H_0 值却为 -2.2;另一个不同点是酸位的数量,聚苯乙烯基树脂的酸位约为 Nafion 的 5 倍。

强酸性离子交换树脂作为固体酸催化剂在很多反应中都有应用,如甲基叔丁基醚的合成等^[14]。但这类强酸性离子交换树脂通常呈致密无孔状态,比表面积低,使得大量埋没的酸性中心得不到有效利用。为了增加全氟磺酸树脂 Nafion 酸中心的暴露量,有研究者^[15]以正硅酸乙酯为硅源,利用溶胶-凝胶技术,将 Nafion 分散组装到多孔性氧化硅中,制得固体酸催化剂 Nafion/SiO₂,以期获得更高的催化活性。也有人制备了具有高表面积的纳米级 Nafion-silica 复合物^[16]来提高树脂酸性中心的暴露量,制得的 Nafion/SiO₂ 在很多反应中的活性大大高于原来的 Nafion。

Okuyama 等^[17]报道了一种新的乙酸乙酯水解催化剂——Aciplex-SiO₂ 复合物,在乙酸乙酯水解反应中活性高于其他固体酸催化剂,但在丙烯腈 N 烷基化反应中活性不如杂多化合物($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)。除此之外,Aciplex-SiO₂ 的活性和稳定性都胜于 Nafion-SiO₂,但反应体系中的水会明显降低 Aciplex-

SiO₂ 的活性^[18]。

2.2 多孔有机化合物

为了提高固体酸催化剂的耐水性,人们尝试把有机疏水基团引入硅胶、沸石等基质上,以提高固体酸催化剂的耐水性。如通过硅烷化作用将磺酸基负载到多孔硅胶 MCM-41 上,可以用来催化醇酸酯化反应^[19-20];Davis 等^[21]合成了一种有机官能团化的分子筛,有机基团是通过硅碳键固定在孔壁上的,这种分子筛有择形选择性的功能,使大于孔径的反应物无法进入孔道反应,从而提高了选择性。

当前这类具有耐水性功能材料的研究热点在于带有有机基团的多孔硅酸盐,有望利用它的一些特性开发出有工业应用前景的耐水性固体酸催化剂。

3 结语

分子筛材料因其均匀的组成、规整的结构、可调节的表面酸性及分子大小的孔道尺寸而具有特殊的择形催化性能,但由于其表面亲水性较强,所以活性中心易被水分子占据而失活,所以其耐水性能较差。

树脂作为催化剂应用于很多有机反应,但由于其机械性能较弱,在高温高压环境中易失去固有结构而失去活性。所以现阶段树脂只能应用在条件比较温和的反应中,提高树脂在高温高压下的稳定性还需更进一步的研究。

金属氧化物及其复合物、金属磷酸盐具有很好的耐水性和反应活性,而且强度高,适用范围广。通过改性提高其在水中的催化活性,可以开发出有良好应用前景的耐水性固体酸催化剂。

杂多化合物不仅具有氧化还原性能,而且具有储存与传输电子及质子的能力、高的热稳定性;既可以作为均相或多相催化剂,又可以作为酸型、氧化还原型及多功能催化剂,且对设备腐蚀很弱,对环境污染很轻,可视为一类“清洁”的催化剂。更重要的是,上述各种催化性能还可以按照催化对象的需要,调变组成,修饰其催化活性。因此,杂多化合物在耐水

性固体酸催化剂领域将有很好的发展前景。

固体酸催化剂的研究经过百余年的发展,已经显示出它的重要作用,当现代化学工业的主题越来越倾向于高效化、绿色化的今天,耐水性固体酸催化剂的研究和开发已成为一个非常重要和迫切的任务,它必将成为绿色化学研究中的热点之一。

参考文献

- [1] 沈文霞,王志斌,李春志,等.[J].宁夏大学学报(自然科学版),2001,22(2):123-124
- [2] Okuhara T.[J].Chem Rev,2002,102(10):3641-3666.
- [3] 赵琰.[J].抚顺烃加工技术,2001,(7):1-11.
- [4] Tomita K,Koda S,Oshima Y.[J].Ind Eng Chem Res,2002,41(14):3341-3344.
- [5] Nowak I,Ziolek M.[J].Chem Rev,1999,99(12):3603-3624.
- [6] Armaroli T,Busca G,Carlini C, et al.[J].Mol Catal,2000,151(1-2):233-243.
- [7] 黄闻新,李平浩,林丽蓉.[J].海南师范学院学报(自然科学版),2001,14(1):64-70.
- [8] 高丽华.[J].哈尔滨师范大学学报(自然科学版),1993,9(2):52-56.
- [9] 王恩波,胡长文,许林.多酸化学导论[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [10] 秦合法,谢高阳.[J].化学世界,1993,34(4):145-149.
- [11] Okuhara T,Watanabe H,Nishimura T, et al.[J].Chem Mater,2000,12(8):2230-2238.
- [12] Okuhara T,Kimura M,Nakato T.[J].Appl Catal A,1997,155(1):9-13.
- [13] Kimura M,Nakato T,Okuhara T.[J].Appl Catal A,1997,165(1-2):227-240.
- [14] Harmer M A,Sun Q.[J].Appl Catal A,2001,221(1-2):45-62.
- [15] 王海,徐柏庆.[J].石油化工,2001,30(10):741-743.
- [16] Buzzoni R,Bordiga S,Ricchiardi G, et al.[J].J Phys Chem,1995,99(31):11937-11951.
- [17] Okuyama K,Chen X,Takata K, et al.[J].Appl Catal A,2000,190(1-2):253-260.
- [18] Hou Z,Okuhara T.[J].Appl Catal A,2001,216(1-2):147-155.
- [19] Bossaert W D,de Vos D E, Van Rhijn W M, et al.[J].J Catal,1999,182(1):156-164.
- [20] Sayari A,Hamoudi S.[J].Chem Mater,2001,13(10):3151-3168.
- [21] Jones C W,Tsuji K,Davis M E.[J].Nature,1998,393:52-54. ■

无锡金达化机设备厂

主要产品:电加热、油加热、蒸汽加热不锈钢反应锅;T型酒精回收装置;外半圆盘管加热式反应锅;螺旋板换热器;燃油、燃气加热炉系列;树脂全套合成设备;列管式冷凝器

电 话:0510-5951100
013901512250

上海南亚泵业制造有限公司

主要产品:ZX卧式自吸泵;NYH、NYWH化工泵;GRG高温化工泵;ZCQ型自吸磁力泵;CQB-F型氟塑料磁力泵;NYS高温浓硫酸泵;FY耐腐蚀液下泵;YW无堵塞液下泵

电 话:021-57617711
57617722