

# 取代硫酸、氢氟酸等液体酸催化剂的途径

吴 越

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

**摘 要** 高效固体酸催化剂无论对现有工业生产, 还是从环保考虑, 都是十分重要的。特别是对那些使用液体酸诸如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$  和  $\text{AlCl}_3$  等为催化剂的液相酸工艺。近年来考虑到均相和多相酸催化反应中起决定作用的酸位(中心)之间的类似性, 根据近代均相酸催化理论, 通过对不同酸位(L 酸、B 酸、超强酸)本质的分析, 对强酸催化剂提出了一个统一的酸结构模型。以此为依据, 可对一些强酸催化剂进行剪裁。

**关键词** 酸催化 液体酸 固体酸 超强酸 取代

## Routes of Substitution for Liquid Acid Catalysts

W u Y u e

(Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract** Superior solid acid catalysts are needed for existing industrial processes and for environmental considerations, especially for those using conventional liquid acids, i.e.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{AlCl}_3$  etc as catalysts in homogeneous systems. Recently, by considering the similarities between acid sites (centers) playing decisive role in both homogeneous and heterogeneous acid catalytic processes, based on the refined theory of homogeneous acid catalysis in liquid phase, and through the analysis of the nature of different kinds of acid sites (Lewis, Brønsted and super acids), an unique model of acid structure for superior solid acid has been proposed, and thus the tailoring of several different forms of solid acid catalysts might be allowed.

**Key words** acid catalysis; liquid acids; solid acids; superacids; substitution

### 一、问题的提出

催化反应(催化剂)依反应物在催化转化中的基元步骤(电子转移), 可分为酸碱型(双电子)的和氧化还原型(单电子)的。酸催化反应和酸催化剂是包括烃类裂解、重整、异构等石油炼制以及包括烯烃水合、芳烃烷基化、醇酸酯化等石油化工在内的一系列重要工业的基础。因此, 无论对酸反应的机理, 还是对酸催化剂的作用本质, 都已进行过大量研究, 是催化领域内研究得最广泛、最详细和最深入的一个方面<sup>[1]</sup>。从酸催化反应和酸催化剂研究的发展历史看, 最早还是从利用如硫酸、磷酸、三氯化铝等一些无机酸类为催化剂开始的。这显然是因为这些酸催化剂都具有确定的酸强度、酸度和酸型, 而且在较低温度下就有相当高的催化活性。利用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$  等为催化剂的一些工业上重要的催化反应如表 1 所示。

表 1 一些有代表性的用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub> 等为催化剂的重要工业催化反应

反应类别	过 程	液体酸	反应温度 ( )	缺 点	改用固体酸
烷基化	苯+ 乙烯 乙苯	AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , HF	100- 200 20- 20	(1) 腐蚀 (2) 操作条件苛刻 (3) 收率低 (4) 脱 HCl, RCl 困难 (5) 催化剂难分离 (6) 废水处理 (7) HF 有毒	渗磷 ZSM 25 400 Mobil/Badger 共同开发
	22甲基丙烷+ 22甲基丙烯 异辛烷	浓硫酸, HF	8- 12 30- 40	(1) 腐蚀 (2) 有毒 (3) 废水处理 (4) 催化剂难分离 (5) 副反应	2
酯化	邻苯二甲酸酐+ 丙烯醇 苯二甲酸二丙基酯	浓硫酸, 硫酸, 对甲苯磺酸	> 120	(1) 产品有色 (2) 副反应	Nafion2H
	乙酸+ 沉香醇 乙酸里那酯			(3) 腐蚀	2
	水杨酸+ 甲醇 水杨酸甲酯 环氧氯丙烷+ 乙烯醇 氯丙酸乙酯			(4) 废水处理 (5) 催化剂难分离	2 2
异构化	Beckman 重排: 己内酰胺 己内酯	硫酸+ 发烟硫酸	100- 150	(1) 生成大量硫酸铵 (2) 腐蚀 (3) 废水处理	2
	歧化: 邻(间)二甲苯 对二甲苯	HF/BF <sub>3</sub>	< 100	(1) 腐蚀 (2) 污染 (3) 操作须熟练	ZSM 25 Mobil 公司开发
加成脱消除	水合: 正丁烯 仲丁醇 异丁烯 叔丁醇	硫酸		废水处理	离子交换树脂 磷钼酸
	醇化: 环氧乙烷脱乙二醇+ 醇 乙二醇酯	硫酸, BF <sub>3</sub> , 烧碱	120- 150	(1) 腐蚀 (2) 催化剂分离	2
脱水脱水解脱 酯化	丙酮合氰化氢+ 甲醇 乙甲基丙烯酸甲酯	硫酸	80- 100	(1) 副产品硫酸铵 (2) 废水处理 (3) 污染及腐蚀 (4) 硫酸回收	2
	丙烯腈(甲基丙烯酸酯) + 烷基酸 丙烯酸酯 (甲基丙烯酸酯)	硫酸		(1) 废水及污染 (2) 催化剂回收	2
缩合	Prinz 反应: A 烯烃+ 甲醛 羟基醇+ 烷基二 烷 异戊二烯	硫酸	30- 60	(1) 有副产物 (2) 硫酸与多余甲醛 回收困难	2
聚合脱齐聚, 开环聚合	正丁烯 聚丁烯	HF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>		(1) 腐蚀 (2) 催化剂分离	2
	A 烯烃 齐聚物	AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>		催化剂失活	2
	四氢呋喃 聚丁基醚	发烟硫酸		催化剂失活	H <sub>3</sub> PW 12O <sub>40</sub>
	B 蒎烷 齐聚物	AlCl <sub>3</sub>		催化剂用量大	2

这类酸催化反应都是在均相条件下进行的, 和多相反应相比, 在生产中带来许多缺点, 如在工艺上难以实现连续生产, 催化剂不易与原料和产物分离, 以及设备腐蚀等。为了克服这些缺点, 首先就是把这些液体酸固载在载体上, 接着就是利用例如酸性白土一类的固体酸作为催化剂。固体酸催化剂的问世是酸催化研究的一大转折, 这不仅可以在一定程度上缓解或解决均相反应带来的不可避免的问题, 而且由于可在高达 700- 800K 的温度范围内使用, 大大扩大了热力学上可能进行的酸催化反应的应用范围。由于这些优点, 从 40 年代以来的半个多世纪里, 人们从未间断过为开发新的包括超强酸在内的固体酸的努力。截至目前为止, 已有一大批固体酸被用于酸催化反应。今列举如下(表 2)。

表 2 已被用于酸催化反应的固体酸

酸类型	举 例
无机固体酸类	简单氧化物: $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{B}_2\text{O}_3$
	混和氧化物: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2\text{SiO}_2, \text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$
	沸石分子筛: Mordenite (MOR) $4 < \text{Si}/\text{Al} < 39.5$
	BZeo lite (Beta) $6.3 < \text{Si}/\text{Al} < 31.5$
	Mazzite (Maz) $2.5 < \text{Si}/\text{Al} < 5$
	Offetite (OFF) $3.4 < \text{Si}/\text{Al} < 26$
	ZSM 25 $13.2 < \text{Si}/\text{Al} < 44$
	非沸石型分子筛: $\text{AlPO}_4\text{s}, \text{SAPO}_4\text{s}$
	层柱状化合物: 粘土, 水滑石, 蒙脱土等
	金属磷酸盐: $\text{AlPO}_4, \text{BPO}_4, \text{Li}_3\text{PO}_4, \text{FePO}_4, \text{LaPO}_4$ 等
	金属硫酸盐: $\text{FeSO}_4, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{CuSO}_4, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 等
	超强酸: $\text{SbF}_5\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{ZrO}_2, \text{ZrO}_2\cdot\text{SO}_3, \text{WO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ 等
	载体催化剂: $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{硅藻土}, \text{BF}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3, \text{HF}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等
	Amberlyst215, 36 (Rohm and Haas)
	Amberlyst2200H, R 2120 (Rohm and Haas)
	Nafion2211, NR 250 (Du Pont)
有机固体酸类	$\text{FSO}_3\text{H}$ ( $H_0, 20$ ) - 15.1
(离子交换树脂)	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ - 1411
	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ - 1410
	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3\text{H}$ - 1312
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$ - 1213

人们在开发新的酸催化反应过程中, 除了尽可能地不再使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{AlCl}_3$  等液体酸, 改用固体酸催化剂之外, 近年来还开发出一些利用固体酸催化剂的重要酸催化工艺(表 3)。一些已被淘汰的传统工艺可参见表 1。

对比表 1 和表 3 不难看出, 还有许多酸催化工艺, 迄今仍不得不沿用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{AlCl}_3$  等为催化剂, 其中最突出的是低碳异构烷烃(主要是异丁烷)和烯烃( $\text{C}_3\text{—C}_5$ )的烷基化反应:

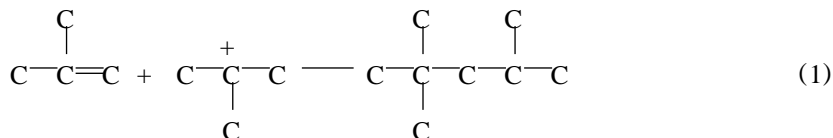
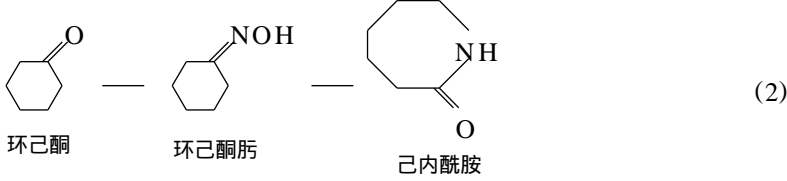


表 3 利用固体酸催化剂新开发出的一些有代表性的重要酸催化工艺

反应类别	过 程	催化剂	开发公司
烷基化	萘+ 甲醇 甲基萘 酚(苯胺)+ 烷基苯 烷基酚(烷基苯胺)	HZSM 25, 460 多种分子筛	Hoechst Mobil 石油
异构化 (歧化)	甲苯 苯+ 二甲苯 甲苯+ C <sub>9</sub> 芳烃 二甲苯	HZSM 25 分子筛 DcH 27, DcH 29	Mobil 研究与开发 UOP
加成ö消除	脱水: M TBE 22甲基丙烯+ 甲醇 TAME 22甲基丁烯21+ 22甲基丁 烯22 水合: 环己烯+ 水 苯酚 醚化: 甲醇+ 烯烃 M TBE  混合 C <sub>5</sub> + 甲醇 TAME	固体酸 HFö粘土 H+ 树脂  新型分子筛 酸性树脂 Dow öRohm &Haas 酸性树脂	UOPöHuelsö住友 Exxon 化学  旭化学 A rco 化学  Exxon 化学
缩合ö聚合ö 环化	乙醇 乙醚 乙醚+ 甲醇 汽油 C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> 烯烃 芳烃, 烷烃	ZSM 25 ZSM 25 DHCD 22, DHCD 24	Mobil 研究与开发 UOPöBP
裂 解	烃类裂解 重烃馏分裂解	UCCL Z2210 Flexicat ARTCA T 焙烧高岭土	UOP Exxon 研究与工程 Engelhard A shland 石油

以及由环己酮生产 Nylon26 原料己内酰胺的 Beckm ann 重排反应:



尽管这些液体酸催化剂都有较好的活性,但都有很强的腐蚀性。例如以硫酸为催化剂时,在生产中就得处理大量废物。如每生产 1t 高辛烷值汽油,要处理高达 100kg 的硫酸废液,生产 1t 己内酰胺要副产 2 3 吨硫铵等等,这已成为当今环保方面亟待解决的问题;而 HF 对于人体健康的潜在危害是人所共知的。随着环保法规对环境和安全问题日益严格的要求,利用硫酸、HF 等为催化剂的旧工艺,看来已面临严峻的挑战。尽管从 80 年代就开始对那些依然使用传统工艺的生产过程,开发可以取代的新工艺,如利用分子筛、超强酸、离子交换树脂等,但至今尚未成功,已成为这个领域内广泛关注的问题<sup>[2]</sup>。

分析一下为什么对这些体系还不能成功地开发出可以取代硫酸的新催化体系呢?这主要是由这些反应自身的特殊性决定的,以烷基化反应为例,这个反应主要有以下特点:

- (1) 需要有像硫酸( $H_0 = -10.2$ )、氢氟酸( $H_0 = -12.0$ )那样酸强度极高的酸作为催化剂;
- (2) 由于反应是放热的,反应需要在相对低的温度下才能进行( $H_2SO_4$ , 8- 12 °C, HF, 30- 40 °C);
- (3) 需要在相对低的温度下才能抑制不可避免的副反应——烯烃聚合的发生。

简言之,可取代  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$  等的新催化体系至少要满足以下几个条件,即:

- (1) 针对不同反应要有酸强度合适的催化剂;
- (2) 新催化体系要有较高的低温活性;
- (3) 要满足反应物质在反应中传质上的要求,避免催化剂因碳化失活缩短使用寿命。

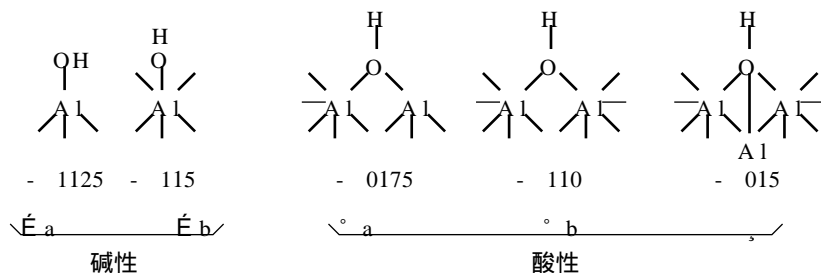
从上述意义上讲,就需要根据酸催化反应以及酸催化剂的本质进行深入的研究,才有可能根据每个反应的特点开发出可取代硫酸等的新型催化体系。

## 二、关于“酸”的本质

文献中曾对酸有过多次定义。目前普遍可接受的概念是指那些带有有效正电荷或者有缺电子特性的物种或部位(site)。这可以通过液体酸的组成和结构来理解。它们可以是平常称为B 酸(Bronsted)的质子( $\text{H}^+$ ),也可以是通常称为L 酸(Lewis)的金属阳离子。在酸催化的反应中,它们作为电子受体(EPA)和反应物发生电子授受(DTA)反应。固体氧化物形成酸的本质比较复杂,需要进行分析。

### 11 简单氧化物<sup>[3]</sup>

以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为例,它们实际上都不是B 酸, $\text{SiOH}$  基的  $\text{p}K_a$  值位于 4—7 之间,仅相当于浓度为  $5 \times 10^{-5}$  和  $8 \times 10^{-5}$  (wt%) 的硫酸溶液,或者它们的质子浓度仅和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_a = 4.75$ ) 以及  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$  ( $\text{p}K_a = 7.7$ ) 的相当。这两种氧化物中的OH 即使在吡啶的作用下也不能释放出质子。在这些氧化物的表面,通常认为同时存在两类活性位,表面羟基和嵌入特殊环境中的金属阳离子。这些部位的存在状态取决于它们前身的焙烧温度,即氧化物表面上羟基的水合作用。例如当氢氧化铝在 500 以下焙烧时即能发生明显的表面水合作用(500 焙烧的样品表面羟基的覆盖度大约为单层的 30%)。如果假定  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面主要是(111)晶面( $\text{GA}_2\text{O}_3$ ),同时在其尖晶石晶格中铝阳离子又可能有两种配布,那就可以区分出 5 种表面羟基<sup>[4]</sup>。它们可以表示为(氧上的电荷为负值):



$\dot{\text{E}}_a$  型中的端羟基只和一个四面体铝阳离子相连, $^{\circ}a$  型中的和两个铝阳离子成桥,其中一个铝阳离子在四面体构型中,而另一个则在八面体构型中,另两种OH基 $^{\circ}b$ 和 $\dot{\text{E}}_b$ 虽然也成桥式,但却和两个八面体铝阳离子相连,而且 $\dot{\text{E}}_b$ 中的羟基同时还和第三个铝阳离子相连。 $\dot{\text{E}}_b$ 中的羟基和一个八面体构型的铝阳离子相连。

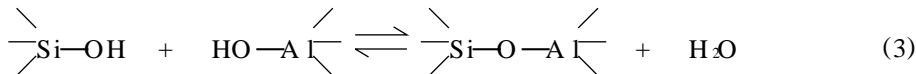
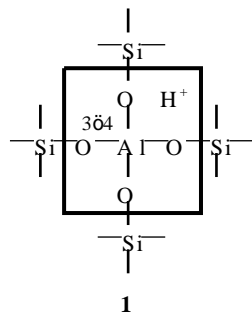
上述有关羟基的类型,说明在决定羟基是酸性还是碱性的氧阴离子上的有效电荷是不同的,负电荷最高的(-1.5)是 $\dot{\text{E}}_b$ 型中的氧阴离子,是直接和氧化物晶格中八面体配位的  $\text{Al}^{3+}$  阳离子相连的氧;而负电荷最低的(-0.5)则是 $^{\circ}a$ 型羟基上的氧阴离子,那是和三个铝阳离子相连的氧。如果以质子的电荷为1,就可以把这5种羟基的酸碱性一一区分开来。 $\dot{\text{E}}_a$ ,  $\dot{\text{E}}_b$ 具有的净电荷分别为-0.5和-0.25。因此,它们是潜在的碱性部位;而具有表观正电荷

的羟基(0.5 和 0.25)才是酸性部位,它们分别是 $^{\circ}a$ 、 $^{\circ}b$ 和 $^{\circ}c$ 。<sup>[5]</sup>

目前对所有简单氧化物已可按上述分析,根据各自端羟基上氧原子的部分电荷区分出其酸性或为碱性。因此,从一般意义上讲,简单氧化物酸的主要来源是表面羟基和暴露的金属离子,这分别相当于液体酸中的B 酸和L 酸。它们存在的范围,因简单氧化物本身的性质而不同,取决于该元素在元素周期表中的位置,即电负性<sup>[6]</sup>。

## 2.1 混合氧化物<sup>[3]</sup>

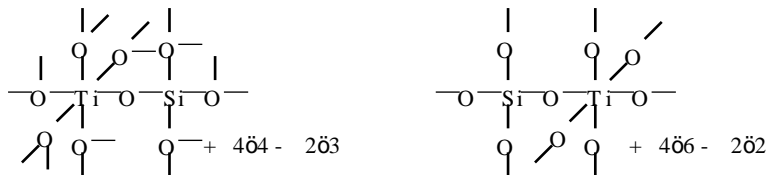
混合氧化物往往是在希望获得协作(synergistic)效应的情况下制备的,也就是希望产物具有比组分线性加和更好的性能。目前对催化剂制备化学中协作效应的本质还知之甚少,就固体酸催化剂而言,将两种简单氧化物混和,酸性的提高是和产生新的缺陷(可及阳离子)或者,由于必须保持阳离子电荷平衡而产生的强B 酸有关。如上所述, $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  可以说都是无酸性的,它们在烃类裂解中的活性也都极小,但是由它们混合制得的  $SiO_2-Al_2O_3$  催化剂在裂解中都表现出比各组分要高得多的活性。这样强的酸性是怎样形成的呢? 根据  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  的结构,如果把  $SiO_2$  中的一个四面体硅原子用 Al 原子取代,在  $SiO_2$  的晶格中形成铝四面体时,围绕铝四面体的  $SiO_2$  晶格中,每个氧原子除了和硅原子共享一个单位的原子价外,和四面体中的三价铝阳离子将分享 3/4 的单位原子价。这样一来,每个氧离子和它本身的原子价 2 相比,将使  $SiO_2-Al_2O_3$  结构中  $AlO_4$  物种缺少一个单位原子价,即铝的四面体成了带有一个负电荷的物种  $(AlO_4)^-$ 。为了达到电荷平衡就会有一个质子和铝四面体结合,这样 4 个氧离子共同缺少的一个负电荷就会被质子的一个正电荷所抵消。这样形成的酸结构如 1 所示;或记作  $HA-SiO_4$ , 而  $Si-O-Al$  键的形成,也可以通过含水氧化物的脱水反应表示出来:



这里的质子不仅可以提高  $SiO_2-Al_2O_3$  的酸性,而且为四面体中的氧所共有,所以是可移动的。

利用这一模型可以说明结构与  $SiO_2-Al_2O_3$  类似的另一些二元氧化物的酸性,如  $SiO_2-MgO$ 、 $SiO_2-ZrO_2$ 、 $Al_2O_3-B_2O_3$ 、 $TiO_2-B_2O_3$  等等。目前对二元氧化物的酸,已可在不改变两个一般假定的前提下表示出来,即(1)起始氧化物中正离子的配位数和原子价混合后保持不变;(2)表征主组分中氧的配位数在二元体系中对所有氧原子保持不变<sup>[8]</sup>。

根据这些要求,对  $TiO_2-SiO_2$  胶分别以  $TiO_2$  或  $SiO_2$  为主组分进行分析,可以更有意义地讨论混合氧化物中“酸”的本质问题,它们的酸结构可分别表示为:



$TiO_2-SiO_2 (Ti > Si)$   
净电荷 + 4/3

$SiO_2-TiO_2 (Si > Ti)$   
净电荷 - 2

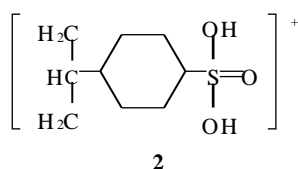
当  $\text{TlO}_2$  为主组分时, 所有氧的配位数都为 3; 而当  $\text{SnO}_2$  为主组分时, 所有氧的配位数都为 2, 与原有中性晶格的偏离只能发生在量小的阳离子上。这样对  $\text{TlO}_2$  过剩的  $\text{TlO}_2$   $\text{SnO}_2$ , Si 原子将和分布在 4 个键上具有二价(- 2)的 4 个氧共享它的原子价(+ 4), 在 Si 四面体上的电荷平衡将产生  $(4 \times 4 - 2 \times 3) \times 4 = + 4 \times 3$  的正电荷。相反, 在  $\text{SnO}_2$  过剩的  $\text{SnO}_2$   $\text{TlO}_2$  体系中, 将获得过剩的负电荷:  $(+ 4 \times 6 - 2 \times 2) \times 6 = - 2$ 。对过剩的正电荷可以归结为 Lewis 酸, 而表现上的负电荷由于可被质子所抵消, 可以如前所述看成 Brønsted 酸。按照这一模型计算的 31 种混合氧化物的酸性, 所得结果和实测值之间的一致性达到 90%。这就充分说明二元氧化物酸性的提高, 是由于晶体中过剩负电荷或正电荷引起的。

需要指出的是这样获得的二元体系的酸强度和阳离子电负性的几何平均值之间还存在着一定的线性关系, 说明混合氧化物中金属离子的平均电负性愈大, 酸强度可能愈高<sup>[9]</sup>。

## 21 超强酸

超强酸最早是由 Hall 和 Conants<sup>[10]</sup>以及 Meerwein<sup>[11]</sup>发现的。他们在研究有机配体时发现, 当一种有机酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )和一种 Lewis 酸( $\text{BF}_3$ )配位时, 可以大大提高有机酸的电离常数, 这是由于氧的电子云易于离域的结果。现在超强酸这个名词已被普遍用于酸强度超过 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[12]</sup>的酸性介质。它在 Hammett 酸标度中, 通常是指  $H_0$  小于 - 10.60 的酸<sup>[13]</sup>。超强酸的主要催化性质是它在低于 150 °C 时就能催化烷烃转化。实际的液体超强酸大都是由一种质子酸 HX 和作为 Lewis 酸的金属卤化物配位而成的可表示成  $\text{HM}^{n+}\text{X}_{n+1}$  的共轭酸, 常见的有  $\text{H}^+\text{AlCl}_3$ 、 $\text{H}^+\text{SbF}_6$ <sup>[14]</sup>、 $\text{H}^+\text{TaF}_6$ <sup>[15]</sup>和  $\text{H}^+\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{H}$ <sup>[16]</sup>等等。

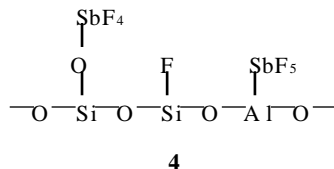
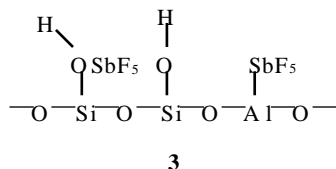
形成固体超强酸的途径很多。例如将三氯化铝蒸气和交联聚苯乙烯磺酸反应, 即可获得



结构单元和溶液中经典超强酸完全类似的固体酸<sup>[17]</sup> (2)。由过氟化磺酸树脂(Nafion<sup>®</sup>2H), 也可制得与上述类似的超强酸, 许多为酸和强酸催化的有机反应都可为这类固体超强酸所催化<sup>[18]</sup>。

与氧化物催化剂类似的超强酸体系, 可通过金属氧化物例

如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tl}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$   $\text{Tl}_2\text{O}_3$  等, 浸渍金属卤化物如  $\text{SbF}_5$ 、 $\text{AlCl}_3$  而制得。通过详细研究  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{SnO}_2$   $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SbF}_5$   $\text{Tl}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SbF}_5$   $\text{Tl}_2\text{O}_3$   $\text{SnO}_2$  等超强酸的物理化学性质, 确认在低温下 (293K)  $\text{SbF}_5$  和氧化物表面羟基及碱性氧离子反应可以形成如 3 所示物种<sup>[19]</sup>。如果  $\text{SbF}_5$  蒸气在高温下 (573K) 反应, 那么就将获得如 4 所示物种。可以看到, 在两种情况下, 铝阳离子在受体  $\text{SbF}_5$  的作用下变成了有缺电子性的部位, 提高了酸强度(强的 Lewis 酸中心)。酸强度达到了 - 13.16  $H_0$  - 14.52 范围。

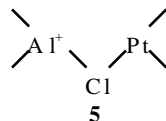


由  $\text{AlCl}_3$  制得的 Lewis 酸氧化物超强酸, 真正的催化剂是固载在载体上的  $\text{AlCl}_3$   $\text{HCl}$  配合物<sup>[20]</sup>。超强酸活性中心是由  $\text{AlCl}_3$  蒸气和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的单电子中心相互作用形成的:

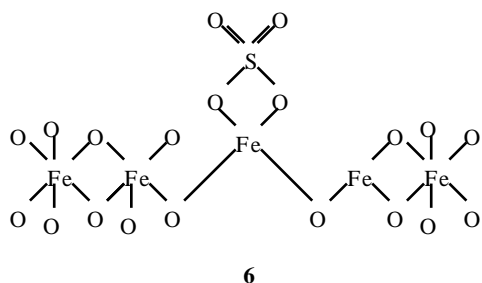


这时吸附的  $AlCl_3$  可诱导一个电子转移, 从而导致强 Lewis 酸位的形成, 通过 IR 和 ESR 研究, 确认这样的反应可使表面上的所有羟基转化, 最后在催化剂表面上完全没有 B 酸位。同时也证明了单电子的存在<sup>[21]</sup>。这样制得的超强酸用作催化剂时, 活性下降很快。

氯化  $PtAlO_3$  是一种重要的超强酸催化剂, 已在烃类重整反应中引起极大兴趣。在工作发现, 即使是通过  $AlO_3$  浸渍铂的氯化物, 也能制得含有少量氯的催化剂, 利用四氯化碳处理固载一族金属 (Pt, Pd, Rh, Ir, Rn) 的  $AlO_3$  也能制得一系列超强酸催化剂<sup>[22]</sup>, 其中最具活性和最稳定的是  $PtAlO_3 \cdot 2Cl$ 。通过对比  $PtAlO_3$  和用  $CCl_4$  调变的  $AlO_3$  可以发现氯化  $AlO_3$  的稳定性不好, 很容易失活。这就表明 Pt 具有稳定作用, 表面上金属 Pt 的存在有助于酸中心的形成并认为这种催化剂的活性结构如 5 所示。但是也有人认为 Pt 并不能参与超强酸结构, 由于加氢的关系, 仅限于起稳定催化剂和阻止碳化的作用。



除此之外, 还有由卤化铝分别与金属硫酸盐或氯化铜等的混合物<sup>[24]</sup>以及嵌入石墨当中的金属卤化物<sup>[25]</sup>等都能形成超强酸体系。

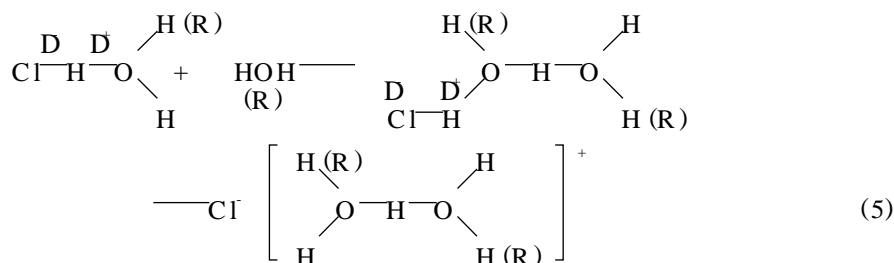


最近, 一种由硫酸根和金属氧化物组成的超强酸 ( $-14.5 H_0$  -  $-16.04$ ) 如  $SO_4^{2-} \cdot Fe_2O_3$ ,  $SO_4^{2-} \cdot TiO_2$ ,  $SO_4^{2-} \cdot ZrO_2$  等由于其酸强度特高, 引起了人们极大的兴趣, 经 IR 研究, 它们的表面酸结构, 例如  $SO_4^{2-} \cdot Fe_2O_3$  如 6 所示。这里一个  $S=O$  吸收峰的频率 ( $1540 cm^{-1}$ ) 要比  $Fe_2(SO_4)_3$  中的  $S=O$  ( $1460 cm^{-1}$ ) 约高  $100 cm^{-1}$ , 和有机磺化物中的

$S=O$  相当。这种高频率的  $S=O$  有较强的双键性质, 在它的诱导下可以使  $Fe^{3+}$  具有更强的 L 酸性。这一发现已为开发由混合氧化物制取超强酸提供了一个新的方向<sup>[26]</sup>。

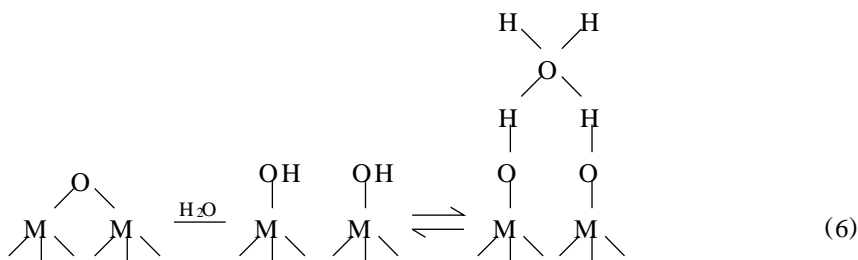
### 三、统一的强酸结构模型, 开发固体强酸催化剂的途径

根据现代均相酸催化理论<sup>[27]</sup>, 液体酸的强度不仅取决于酸物种本身离解  $H^+$  的能力, 还和溶剂化作用有着密切的关系。溶剂的作用不仅可加大酸分子的离解, 而且通过溶剂分子还可加速  $H^+$  的传递。如溶剂为  $H_2O$  或  $ROH$  时, 可表示为:

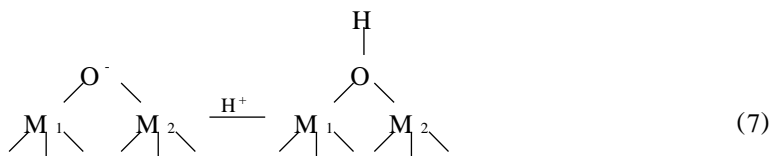


如前所述, 氧化物, 不管是简单氧化物还是双元氧化物, 表面上的酸中心都是羟基, 这可以是通过金属氧键的部分水解形成的端羟基:

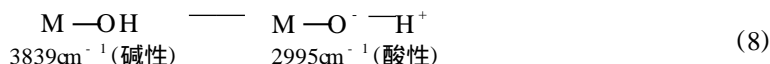




也可以是通过质子  $\text{H}^+$  抵消表面局部过剩负电荷形成的桥式羟基:



由于固体表面的复杂性,即使是单一的氧化物( $\text{M}_1 = \text{M}_2$ ),表面上也能同时存在多种能量上不同的羟基(酸位)。例如,  $\text{ZnO}$  上有 3 种,  $\text{NiO}$  上有 4 种,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上有 5 种等等。表面上这种能量不连续的酸位,在理论上认为是由氧原子与其周围阳离子配位不同,也就是说由氧原子轨道杂化引起的。这种能量上不同的酸位可以从它们的酸碱性表现出来。根据自由羟基价键的振动频率,它们可在碱性的  $3839\text{cm}^{-1}$  到酸性的  $2995\text{cm}^{-1}$  范围内振动:



氧化物表面上最简单的酸位是简单氧化物表面上的端羟基  $\text{M}-\text{OH}$ 。目前,已有多种用来标度简单氧化物酸碱性的方法。最新和最易接受的是 Sanderson 根据电负性均衡原理提出的,用氧化物中氧原子的部分电荷来标度简单氧化物酸碱性的方法<sup>[28-29]</sup>。他认为两个以上具有不同电负性的原子在成键过程中能自动调整各自原来的电负性直至趋于均衡,并把该值称为该化合物的电负性均衡值。由于电负性的均衡化,必然使每个原子带上部分电荷,用

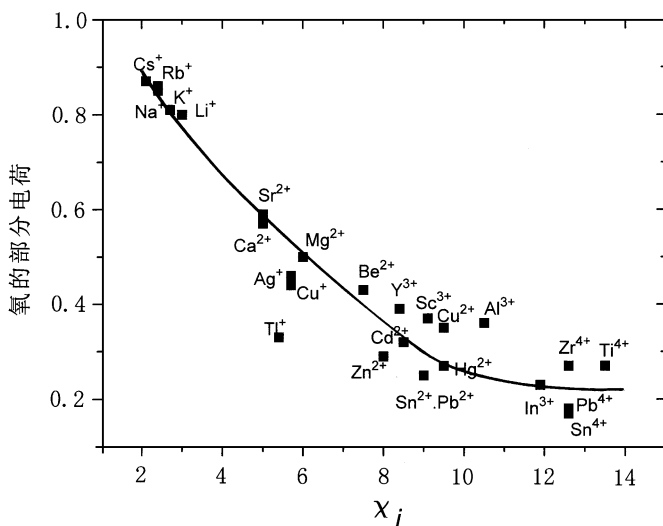


图 1 氧化物中氧的部分电荷与金属离子电负性( $\chi_i$ )的关系

D表示。氧化物中氧原子上的部分电荷,可以用来标度简单氧化物的酸性, D值愈大,表示  $\text{H}^+$  愈难离解,呈碱性  $\text{OH}$ , 相反则呈酸性。一系列氧化物中氧的部分电荷与金属离子的电负性值之间有如图 1 所示的关系<sup>[30]</sup>。

桥式结构的羟基对了解混合氧化物酸性具有重要意义。首先,这里氧对金属阳离子的配位数为 2, 不同于端羟基,具有更大的电负性;其次,由于  $\text{M}_1$  和  $\text{M}_2$  不同,它们不仅对羟基氧所能施加的影响不同,而



且两者还相互影响, 这就会影响到羟基中  $H^+$  的离解能力<sup>[31]</sup>。在硅酸铝催化剂中重要的酸位

就是这样的桥式结构  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \quad \text{O} \quad \text{A} \quad \text{I} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ , 羟基除了受  $\text{Si}(\text{M}_1)$  施加的极化作用外, 还在作为 L

酸的  $\text{A I}(\text{M}_2)$  的影响之下。如果把这样的结构写成  $\left[ \text{B 酸} \left( \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \quad \text{O} \end{array} \right)^- \text{I L 酸} \left( \text{A} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \end{array} \right) \right]$ , 和

液体酸相类似, 那么,  $\left( \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \quad \text{O} \end{array} \right)^-$  就相当于酸的残余部分 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), 而 L 酸  $\text{A} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \end{array}$  则

相当于溶剂。说明混合氧化物表面上酸位的强度和液体酸一样也取决于两个因素: (1) 简单氧化物 ( $\text{M}_1 - \text{OH}$ ) 释放质子能力, 这可由简单氧化物的酸碱性或者电负性所决定; (2) L 酸 ( $\text{M}_2$ ) 对羟基氧的配位能力 (溶剂化), 这可用 L 酸 ( $\text{M}_2$ ) 与酸残留部分结合的热效应作为标度。

超强酸的一个主要组分是 L 酸, 作为 L 酸的代表, 是一些金属卤化物, 它们的酸性来自可从碱性反应物接受电子对的缺电子中心原子, 常常使用的金属卤化物有  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  等等<sup>[32]</sup>, 其中,  $\text{p}$  族元素的卤化物乃是用来说明整个金属卤化物酸性源的最好例子。 $\text{p}$  族元素价电子层的电子构型为  $ns^2 np^1$  ( $\text{B}: 2s^2 2p^1$ ;  $\text{Al}: 3s^2 3p^1$ ;  $\text{Ga}: 4s^2 4p^1$ ;  $\text{In}: 5s^2 5p^1$ ;  $\text{Tl}: 6s^2 6p^1$ )。它们的三价特性与  $ns^2 np^1 \rightarrow ns^1 np^2$  易于转化有关。在正常状态下, 它们的价电子层中是不存在电子八偶体的, 也就是说它们总是缺电子的, 同时, 小于 4 个电子时就会产生较弱的斥力, 这样它们就能起到电子受体的作用。这些金属的卤化物也都是八偶体不完全的简单分子,  $sp^2$  杂化键位于电子对尽可能远离的平面内, 它们完成八偶体的趋势使它们能够形成具有  $sp^3$  杂化的配合物或化合物。第  $\text{p}$  族金属的化合物主要是共价性的, 这是因为它们形成不大的三价阳离子的关系, 这就使具有六偶体价电子的铝族金属卤化物能起到强受体分子的作用, 也就是它们具有 Lewis 酸的性质。当这样的 L

酸和经常作为催化剂的 B 酸 ( $\text{HX}$ ) 相互作用时, 富电子的酸的残余部分就很容易参与八偶体的形成并组成超强酸, 这时在 B 酸和 L 酸的作用下, 通过形成酸结构 7, 使  $H^+$  更容易离解, 强度更高。通过以上讨论, 不难看出可以增大酸强度的三种酸结构如图 2 所示。

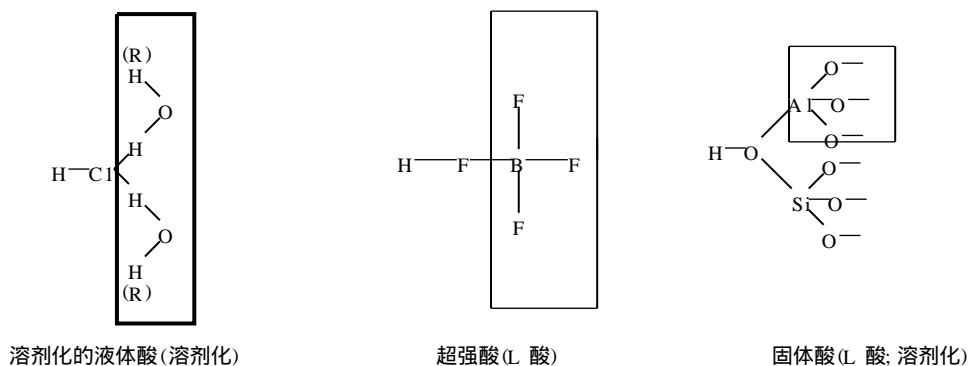


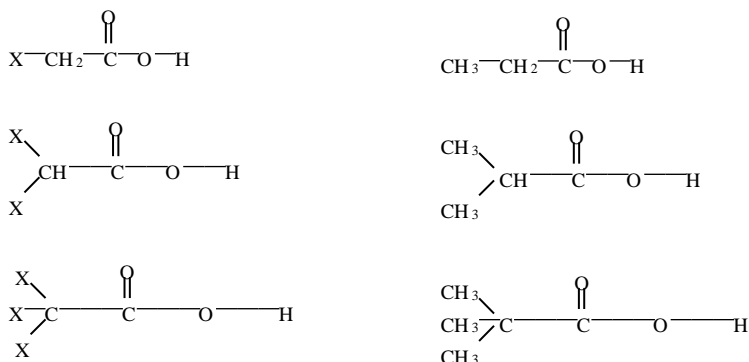
图 2 统一的酸结构模型



它们的共同特点就是为了增强酸强度,即提高  $H^+$  的离解能力,必须通过溶剂或者 L 酸对酸的残余部分,即富电子部分施加影响,减弱它和质子之间的相互作用。

增大酸强度的可行途径有:

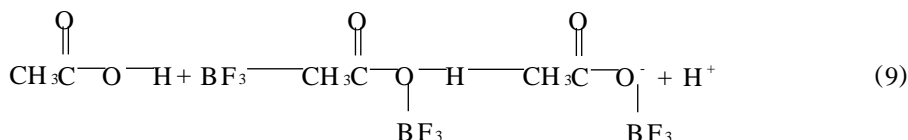
(1) 在分子中引入吸电子物种。含卤酸比一般的酸具有更强的酸性就是由于在分子中引入卤离子的关系,相反,如果引入斥电子基团,例如烃基,就将减小酸性:



如果把氧化物例如  $\text{SOH}$ 、 $\text{AlOH}$ , 用  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ <sup>[33]</sup>, 以及  $\text{Cl}_2$ <sup>[34]</sup> 处理, 由于晶格中  $\text{O}^{2-}$  离子部分被  $\text{Cl}^-$  或  $\text{F}^-$  所取代, 它们的强受电子性, 将明显改变氧离子的部分电荷, 从而加强质子的离解作用。

(2) 在 B 酸中添加电子受体 (L 酸)

超强酸就是通过这个途径被发现的<sup>[11]</sup>:



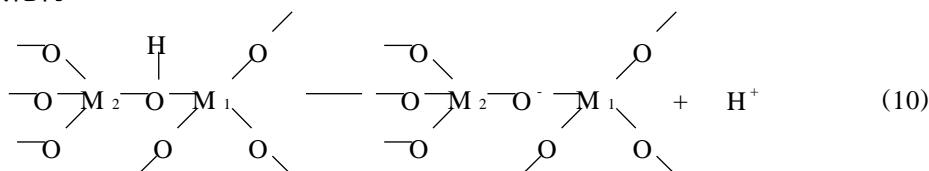
把 L 酸加入氧化物中可取得十分满意的结果 (表 4)<sup>[3]</sup>。

表 4 组成超强酸常见的 B 酸和 L 酸

氧化物	电子受体	$H_0$ (氧化物)	$H_0$ (修饰氧化物)
$\text{SO}_2$	$\text{SbF}_5$	4-7	-13.175
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SbF}_5$	-5.6—8.2	-13.75
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlCl}_3$	-5.6—8.2	-13.75

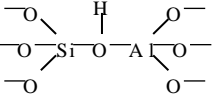
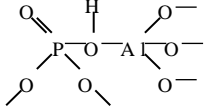
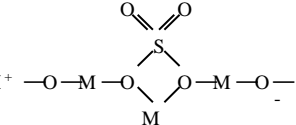
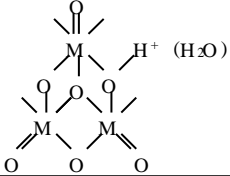
(3) 选择合适的氧化物制成高酸强度的双元氧化物

a) 复合氧化物



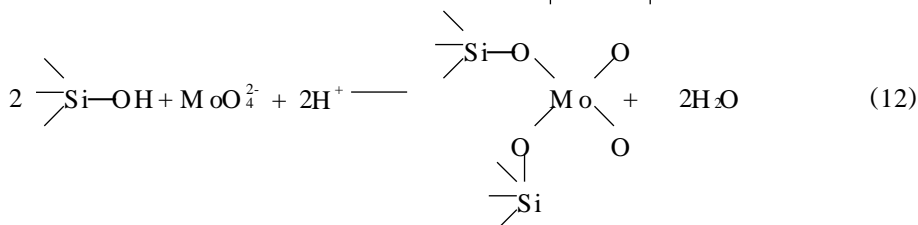
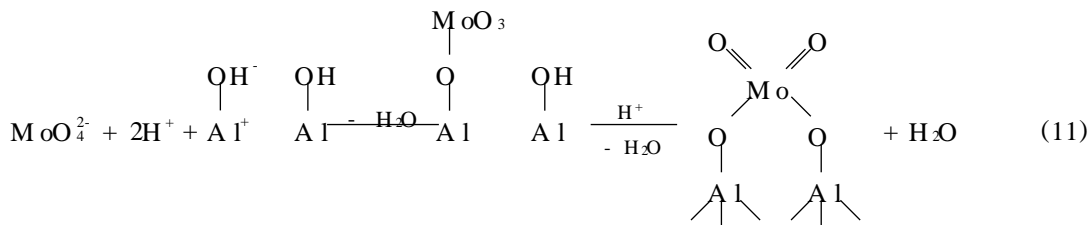
目前已制成多种高酸强度的复合氧化物如下表 (表 5) 所示:

表5 常见的高酸强度复合氧化物的组成

类别	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	酸结构	H <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub> A-1 分子筛	A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[35]</sup> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[37]</sup> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[36]</sup>	SiO <sub>2</sub>		A <sub>2</sub> Si > Ga <sub>2</sub> Si > B <sub>2</sub> Si - 13.75, pK <sub>a</sub> = - 5.6 — 8.2
磷酸盐	A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		- 14.5 - 16.4 - 13, - 11.9 — 16.4
超强酸	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>[40]</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , WO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> <sup>[39]</sup> , SiO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HfO <sub>2</sub>		- 14.5 - 16.4 - 13, - 11.9 — 16.4
分子内超 强酸 (杂多酸)	WO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>		H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)

### b) 负载型氧化物<sup>[42-43]</sup>

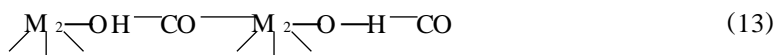
在  $\text{MoO}_3(\text{WO}_3)\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ( $-3.0 < H_0 < -6.8$ );  $\text{WO}_3(\text{MoO}_3)\text{ZrO}_2$  ( $H_0 < -12.7$ ,  $< -14.5$ );  $\text{BaO}_3\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[37]</sup> ( $-5.6 \sim -8.3$ );  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Sb}_2\text{O}_3$ <sup>[44]</sup> ( $< -5.6$ ) 等双元氧化物表面上可能形成如下的酸结构:



由多种氧化物组成强酸性催化剂时, 需要满足以下两个要求, 即:

(1) 具有B 酸性质的氧化物( $M_1-OH$ ), 其表面羟基应有较大释放质子的能力, 即电负性大的金属离子, 这可视为必要条件。如周期表中 IV 族的 Si, Zr, Ti 等(参见图 1)。

(2) 作为L 酸的氧化物( $M_2-OH$ ), 金属离子应有较强吸电子的能力, 即和氧的配位能力(充分条件)。这可由氧化物吸附例如 CO (电子给体) 的红外光谱位移获得参考信息<sup>[45]</sup>:



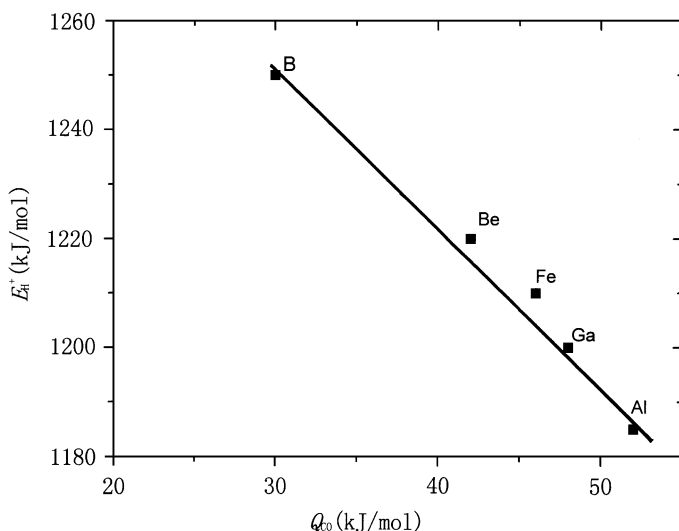


图 4 高硅分子筛 B 酸中心强度  $E_{H^+}$  和 L 酸中心配位强度的关系

这对一些元素来说,已在它们的复合氧化物的酸强度  $E_{H^+}$  (kJ/mol) 和 L 酸对 CO 的吸附热  $Q_{oo}$  (kJ/mol) 之间获得了很好的线性关系<sup>[46]</sup> (参见图 4), 考虑到Ⅲ族元素(Cr, Mo, W, S, Se)氧化物结构的类同性, 它们都具有强吸电子的端氧结构, 有可能和  $SO_4^{2-}$  一样, 用作复合氧化物中的另一组分<sup>[47]</sup>, 因此除了原来由Ⅱ族元素(B, Al, Ga)和Ⅳ族元素(Si)组成分子筛类的酸催化剂之外, 还有可能由Ⅲ族和Ⅳ族金属氧化物, 组成另一类复合氧化物强酸催化剂。

### 参 考 文 献

- [1] 吴越, 催化化学(上, 下册), 科学出版社, 北京, 1990, 第三章; 1995, 第九章
- [2] 吴越, 工业催化, 1994, 2(4), 3- 15
- [3] Malinowski S, Marczewski M, in *Catalysis, Vol 8*, Chapter 4
- [4] Knozinger H, Ratnassamy P, *Catal Rev Sci Eng.*, 1978, 17, 31
- [5] Ghorbel A, Hoang Van C, Teichner S J, *J. Catal.*, 1973, 10, 298
- [6] Bratsch S G, *J. Chem. Edu.*, 1988, 68(10), 877- 878
- [7] Thomas C L, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, 41, 2654
- [8] Tanabe K, Sumiyoshi T, Kitagawa J *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, 47, 1064
- [9] Shibata K, Kiyonra T, Kitagawa J *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, 46, 2985
- [10] Hall N F, Conant J B, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 3047, 3062
- [11] Meerwein H, *Ann. Chem. Leipzig*, 1927, 455, 227; 1931, 484, 1
- [12] Gillespie R, *J. Can. Chem. Edu.*, 1969, 4, 9
- [13] Hammett L P, Deyrup A J, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 1271
- [14] Gillespie R J, Moss K C, *J. Chem. Soc.*, 1966, 1170
- [15] Siskin M, Schlosberg R H, Kocsi W P, *Industrial and Laboratory Alkylations, A SC Symp. Ser.*, No 55, 1977, 186
- [16] Olah G M, Commeyras A, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2929
- [17] Magnotta V L, Gates B C, *J. Catal.*, 1977, 46, 266
- [18] Olah G A, Meidar D, Nou V, *J. Chim.*, 1979, 3, 269
- [19] Tanabe K, Hatton H, *Chem. Lett.*, 1976, 625
- [20] Chenley H A, Raymond C L, *Trans Am. Inst. Chem. Eng.*, 1946, 42, 595
- [21] Krzywicki A, Marczewski M, *J. Chem. Soc., Faraday I*, 1980, 76, 1311
- [22] Goble A G, Lawrence P A, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal. Amsterdam, Vol 1*, 1964, Wiley, New

York, **1965**, 320

- [23] Rommeyons A, Franck J P, Montwnal C R, *A cad Sc Paris Serc*, **1977**, 284, 593
- [24] Ono Y, Tanake T, Kitajima N, *Chem. Lett*, **1979**, 56, 47.
- [25] Lalancette J M, Lafontaine J, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*, **1973**, 815
- [26] A rata K, *Appl Catal A*, **1996**, 146, 3- 32
- [27] , . , **1988**, 57(12), 1937- 1962
- [28] Sanderson R T, *Chem ical Bonds and Bond Energy*, 2nd., Acad Press, New York, **1976**
- [29] Carniti P, Gervasini A, Auroux A, *J. Catal*, **1994**, 150, 274- 283
- [30] 催化剂手册(按元素分类), 化学工业出版社, 北京, **1982**
- [31] , , . . . . . , **1987**, 12(4), 3- 7.
- [32] Olah G A, in *Friedel Crafts and Related Reactions* (ed Olah G A), Vol 1, Intersciences, New York, **1964**
- [33] Benegi H A, W inquist B H, *Adv. Catal*, **1978**, 27, 97.
- [34] Marcgaw ski M, Derew inski M, Malinow ski S, *Can. J. Chem Eng.*, **1983**, 61, 93
- [35] Yoshida S, Kaw akami H, in *Acid Base Catalysis* (eds Tanake K, Hattori H, Yamaguchi T *et al* ), Kodaw sha VCH, **1988**, 123- 138
- [36] M enaudeau P, Nacucku C, *Catalysis Today*, **1996**, 31(3- 4), 265- 273
- [37] Gutierrey E, Aznar A J, Ruiz Hitzky E, in *H eterogeneous Catalysis and Fine Chem icals II* (eds Guisnet M, Barrauet J, Bouchoule C *et al* ), Elsevier, **1991**, 539- 547.
- [38] Tada A, in *Acid Base Catalysis* (eds Tanake K, Hattori H, Yamaguchi T *et al* ), Kodaw sha VCH, **1988**, 439- 452
- [39] M atsuhashi H, Hino M, A rata K, *ibid.*, 357- 362
- [40] M ikaida K, M iyashi T, Saton T, *ibid.*, 363- 369
- [41] , , . . . , **1982**, 51(11), 1875- 1896
- [42] Okamoto T, Inanaka T, in *Acid Base Catalysis* (eds Tanake K, Hattori H, Yamaguchi T *et al* ), Kodaw sha VCH, **1988**, 224- 229
- [43] Bernhole J, Horsley J A, Murrell L L, Sheman L G, Soled S, *J. Phys Chem.*, **1987**, 91, 1526- 1530
- [44] Iwasawa Y, in *Acid Base Catalysis* (eds Tanake K, Hattori H, Yamaguchi T *et al* ), Kodaw sha VCH, **1988**, 267- 280
- [45] Knozuiger H, *ibid.*, Kodaw sha VCH, **1988**, 147- 167.
- [46] , , . . . , **1983**, 52(3), 426- 454
- [47] Hasegawa S, Kudo M, Tanaka T, in *Acid Base Catalysis* (eds Tanake K, Hattori H, Yamaguchi T *et al* ), Kodaw sha VCH, **1988**, 2- 6, 183- 190