

# 负载型杂多酸催化剂的研究进展

罗 茜<sup>1,2</sup>, 张 进<sup>2</sup>, 胡常伟<sup>2</sup>

(1. 西昌学院 生化系, 四川 西昌 615022;

2. 四川大学 化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064)

**【摘要】** 本文介绍了以活性炭, SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MCM-4分子筛, 炭化树脂, 活性炭纤维, 膨润土等为载体制备负载型杂多酸催化剂的方法及在国内外的应用情况, 并展望了未来的研究方向。

**【关键词】** 杂多酸; 负载型酸催化剂; 载体

**【中图分类号】** O643.37 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1673-1891(2005)01-0101-04

杂多酸是由中心原子(如P, Si, Ge, Fe, Co等)和配位原子(如Mo, W, V, Nb, Ta等)以一定的结构通过氧原子配位桥联而成的含氧多元酸的总称, 按其阴离子结构可分为Keggin, Dawson, Anderson, Waugh, Silverton 5种类型。杂多酸具有“准液相行为”和多功能(强酸性, 强氧化性, 阻聚作用, 光电催化)等优点, 已有文献予以报道<sup>[1]</sup>。

杂多酸在催化领域中受到越来越多的关注, 主要原因是: 1. 随着石油化工与精细化工的发展, 催化材料的多功能性成为研究的新目标, 杂多酸是一种酸碱性及氧化还原性兼具的双功能型催化剂, 对于新催化过程的研究具有重要意义; 2. 随着分子“剪裁”技术的迅速兴起, 新型催化材料层出不穷, 杂多酸的阴离子结构稳定, 性质却随组成元素不同而不同, 可以以分子设计的手段, 通过改变分子组成和结构来调变其催化性能, 以满足特定催化过程要求; 3. 杂多酸是一种环境友好的催化剂, 可以减少对环境的污染和对设备的腐蚀<sup>[2-3]</sup>。

由于杂多酸比表面积较小(1~10 m<sup>2</sup>/g), 在实际应用中, 需要将其负载在适当的载体上以提高其比表面积, 常用的催化载体包括活性炭, SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MCM-41分子筛等。以及近年来出现的较新的杂多酸催化载体如炭化树脂, 活性炭纤维, 膨润土等。将杂多酸固载于载体上, 可以实现均相多相化, 且催化剂易回收, 不但克服了其腐蚀性, 而且还可以增加催化剂的比表面积, 增强机械强度和热稳定性等<sup>[4]</sup>。因此, 将杂多酸负载在载体上制备成负载型杂

多酸催化剂, 在催化领域中显得尤为重要<sup>[5]</sup>。本文将对上述载体负载杂多酸的应用情况作以介绍, 并认为麦饭石<sup>[5]</sup>, 蒙脱土<sup>[6]</sup>, 多孔玻璃微珠<sup>[7]</sup>, 炭纳米管<sup>[8]</sup>, 负载型纳米TiO<sub>2</sub>复合载体<sup>[9]</sup>可作为杂多酸载体。

## 1 负载型杂多酸催化剂的制备

负载型杂多酸催化剂的制备常用的方法有:

**浸渍法:** 称一定量的杂多酸溶于去离子水, 加入一定量的载体于室温下搅拌、静止一定时间, 使杂多酸浸入载体中, 然后在水浴上将多余的水蒸去, 样品于一定温度下烘干后备用<sup>[4]</sup>。

**吸附法:** 将一定量的载体放入200ml烧瓶中, 向其中加入一定量的杂多酸的水溶液, 然后加热回流, 并不断搅拌, 反应一段时间后放置隔夜, 滤去液体, 可由母液测出吸附杂多酸的量, 制得的固体样品于一定温度下烘干后备用<sup>[4]</sup>。

**溶胶-凝胶法:** 按一定量的摩尔比加入正硅酸乙酯、乙醇、水和0.04mol/L HCl于烧杯中, 搅拌至形成硅溶胶后, 将一定量的杂多酸水溶液加入到上述硅溶胶液, 搅拌至凝胶形成, 老化, 放入烘箱干燥, 一定时间后取出即成产品<sup>[10]</sup>。

**水热分散法:** 将定量HAlMCM-41和已知浓度杂多酸溶液按一定质量比调制成稠浆, 转入聚四氟乙烯衬里的热压釜于363~383K下处理24h, 所得湿润固体物质在微波场下处理20min, 迅速除去残留水份, 研磨均匀后于383K下干燥24h, 在给定温度下焙烧4h, 得负载产品<sup>[11]</sup>。

收稿日期: 2005-01-20

\* 国家自然科学基金(NO.20072024)和高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助。

作者简介: 罗 茜(1970-), 女, 讲师, 研究方向: 催化化学。

## 2 负载杂多酸催化剂应用<sup>[12]</sup>

### 2.1 HPA/硅胶

硅胶具有较高的比表面积和热稳定性,与杂多阴离子相互作用较弱,负载后的杂多酸能较好地保持其阴离子结构和酸强度,成为杂多酸的合适载体之一,刘琪英<sup>[13]</sup>等人将磷钨酸负载在硅胶( $\text{SiO}_2$ )上,并用此做催化剂,在100mL间歇式不锈钢高压反应釜中,研究了萘与异丙醇的烷基化反应。发现当磷钨酸的负载量为30%,反应温度为200℃,醇萘比为3时产率可达85%,区位选择性可达78%。周原<sup>[14]</sup>等人则将磷钨酸固载在变色硅胶上,用以催化醋酸与异戊醇的反应。当醇酸摩尔比为1:1.4,加入0.9g该固载催化剂和5mL环己烷作带水剂,用分水装置在回流条件下反应60min,酯产率可达81.2%,催化剂重复使用4次后产率下降到61.3%。另外王海彦<sup>[15]</sup>等人将磷钨酸负载于硅胶上用于轻汽油的醚化反应,取得了很好的效果。

### 2.2 HPA/活性炭

Izumi<sup>[16]</sup>等的研究发现杂多酸对活性炭具有很强的亲和力。把活性炭浸渍于高浓度的杂多酸溶液后干燥,磷钨杂多酸不脱落,即使在Soxhlet抽提器中用甲醇长期抽提,负载在活性炭微孔里的杂多酸也不会被抽提出来。楚文玲等<sup>[17]</sup>人在液-固反应体系中研究了负载在几种国产活性炭上具有Keggin结构的杂多酸对乙酸与正丁醇酯化反应的催化性能,发现不同活性炭对杂多酸的负载牢度显著不同,所得催化剂具有较高的酸催化活性和选择性。

3-皮考林-1-氧是超高效杀虫剂吡虫啉和有机合成等的重要中间体,由氧化3-皮考林制得,通常在过氧化物的醋酸溶液中合成时间需20h,产率小于75%。张亨<sup>[18]</sup>采用活性炭负载磷钨酸为催化剂在环己烷溶剂中以过氧化氢氧化3-皮考林合成3-皮考林-1-氧,反应时间仅5h,产率达92.0%,催化剂重复使用9次,活性未见明显下降。许多研究者将活性炭负载的杂多酸应用于有机酯化反应,显示出催化剂高活性、高选择性、回收方便、重复使用性能好、无污染等优点,具体如表1

表1 活性炭负载杂多酸的催化酯化反应<sup>[19-21]</sup>

产物	催化剂及用量(相对酸重质量)/%	反应条件	产率	催化剂重复性能
二甘醇二苯甲酸酯	PW <sub>12</sub> /C(0.7)	180℃/3h	98.5	10次无大变化
柠檬酸三丁酯	HPA/C(1)	145℃/3h	97.4	5次后无大变化
巯基乙酸异辛酯	PMo <sub>12</sub> /C等(0.8)	125~130℃/3h	95.0	12次后无大变化

### 2.3 HPA/MCM-41 分子筛

分子筛具有很高的比表面积( $1.192\text{m}^2/\text{g}$ )<sup>[22]</sup>和分布均一的大孔径,适合于大体积分子的反应。Kozhevnikov等<sup>[23]</sup>制备并表征了介孔分子筛负载的磷钨酸催化剂PW/MCM-41,载体上的磷钨酸分散极好,酸负载量达到50%(质量分数)是仍无磷钨酸晶相形成。在4-叔丁基苯酚(TBP)的液相烷基化反应中,PW/MCM-41与硫酸和本体磷钨酸相比表现出更高的催化活性,与本体磷钨酸和PW/SiO<sub>2</sub>相显示出择形性。孙渝等<sup>[22]</sup>制备的PW/MCM-41在酸量达到70%时也仍未检测到磷钨酸晶相峰,但其酸中心强度变弱且分布不均,只适合于中强酸和弱酸催化的反应(如异丙苯裂解和异丙醇脱水)。邓威等<sup>[24]</sup>制备了不同负载量的负载型PW/MCM-41催化剂,该催化剂对苯与1-十二烯烷基化反应显示出较高的催化活性、稳定性和线性烷基苯选择性,而且线性烷基苯异构体分布更合理。

### 2.4 HPA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

采用浸渍法,将硅钨酸( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,简称为HSiW)溶于水,用此溶液浸渍三氧化二铝,干燥后即得负载型杂多酸催化剂HSiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。对于负载型杂多酸催化剂来说,甲醇脱水制二甲醚的最佳工艺条件为:反应压力0.75~0.85Mpa,反应温度280~320℃,质量空速1.5~2.5h<sup>-1</sup>,负载型杂多酸催化剂具有较高的活性和较好的选择性,是一种比较理想的催化剂。

### 2.5 HPA/TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>也是引人注目的载体之一,其比表面积约35 m<sup>2</sup>/g,表观密度0.93,平500Å,孔径0.39ml/g<sup>[26]</sup>,应用TiO<sub>2</sub>负载杂多酸TiSiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>催化剂催化合成邻苯二甲酸二辛酯,其催化活性,转化率和质量均明显好于浓硫酸<sup>[27]</sup>。美国专利<sup>[28]</sup>将TiO<sub>2</sub>杂多酸催化剂用于催化苯酚与壬烯的烷基化反应,在LHSV为1h<sup>-1</sup>,n(烯):n(酚)=1:1.34、起始温度为393K的绝热反应器

中反应,壬烯转化率为91%,对位产物与间位产物摩尔比大于11.2。

## 2.6 HPA/炭化树脂<sup>[29]</sup>

将DKC氢型树脂(粒径0.9~0.18mm)进行炭化及水蒸汽活化后其比表面积比原树脂增大了十几倍。

表2 DKC树脂炭化前后的比表面积

Table2 Specific surface area of the carriers

Carrier	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)
DKC	45.6
C <sub>1</sub>	668.5
C <sub>2</sub>	804.3

这是由于在炭化树脂过程中,树脂经过脱水、脱磺酸基及部分脱氢后,其比表面积迅速增大,而用水蒸汽活化时,一部分炭与水蒸汽作用生成挥发性物质,从而强化了扩孔作用,另外,经水蒸汽活化,增加了炭化树脂表面的含氧物种。这些物种在催化剂的制备过程中具有重要的作用。

将PW<sub>12</sub>负载于炭化树脂制的催化剂具有机械强度高,活性组分溶脱少、能保持基材球状、酸强度大且活性组分分布均一及对异丁烷与丁烯的烷基化反应具有较高活性等特点,是一种具有较好应用前景的新型杂多酸催化剂。

## 2.7 HPA/活性炭纤维

活性炭纤维具有很高的比表面积,孔径较大,并且根据需要可以调节,是很好的催化剂载体,使用前经水蒸汽活化,获得一定的比表面和孔径,同时获得含氧官能团,这样才能通过化学键与钨硅酸键合,形成负载型催化剂。常采用常规浸渍法获得浸渍催化剂。该催化剂对异丁烯与甲醇合成MTBE反应具有很高的催化活性,并且选择性很高。

## 2.8 HPA/膨润土

(1)膨润土吸附 膨润土是一种具有片层结构,层间有孔道的硅铝酸盐,其结构如图1所示。载体表面上有大量的-OH结构,杂多酸分子因体积较大不能进入膨润土的孔道而只能被吸附在表面上。膨润土表面的-OH首先结合杂多酸的H<sup>+</sup>形成-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>(质子化羟基),然后再通过静电引力结合杂多酸阴离子,该膨润土可负载四种Keggin结构的杂多酸(PW<sub>12</sub>,SiW<sub>12</sub>,PMo<sub>12</sub>,SiMo<sub>12</sub>),用此催化乙酸和正丁醇的酯化反应,既可以提高转化率,又可以调节酸/醇比以提高产物的收率。

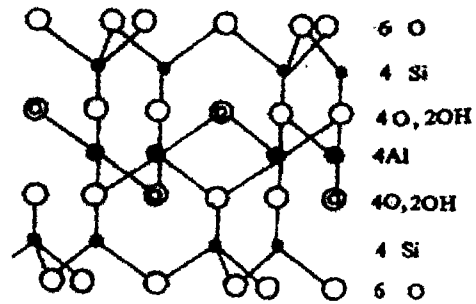


图1 膨润土的片层结构示意图

Figure 1 The cager structure of beaunite

(2)插层 采用层状膨润土为载体,因其层间距为1nm左右,与PW<sub>12</sub>的球体直径(1+0.01nm)相当接近,可通过离子交换,将杂多酸(PW<sub>12</sub>)插入膨润土的层间。其结构如图2。由于磷钨酸插进载体层内,形成比较牢固的结合力,比较稳定,催化活性也稳定,用该催化剂在2-辛基十二烷醇与乙酸乙酯化反应中具有良好的转化率和选择性。

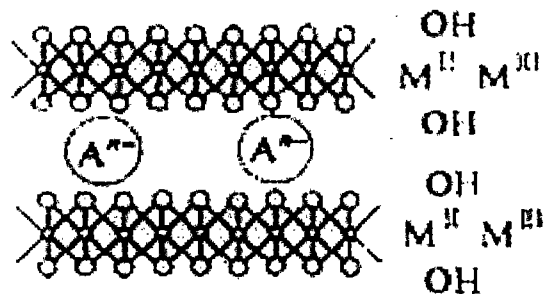


图2 阴离子膨润土的结构模型

Figure 2 structural model anion layered compound

## 3 结束语

对环境友好的负载型杂多酸催化剂既能保持低温高活性、高选择性的优点,又克服了酸催化反应的腐蚀和污染问题,而且能重复使用,体现了环保时代的催化剂发展方向。今后的研究重点应是进一步探明负载型杂多酸的负载机制和催化活性的关系,进一步解决活性成分的溶脱问题,并进行相关的催化机理和动力学研究,为工业化技术提供数据模型,使负载型杂多酸早日实现工业化生产,为石油化工和精细化工等行业创造更大的经济、社会效益。

## 参考文献:

- [1] 杨辉荣, 欧国勇. 负载型杂多酸(盐)催化剂的研究进展[J]. 中国科技成果, 2001, 15: 12~14.
- [2] 毛莹, 殷元骥. 杂多酸催化研究新进展[J]. 分子催化, 2000, 14(6): 483~487.
- [3] N.A.Alakar, V.Indira, S.B.Halligudi, D.Sriniras, S.Gopinathon, C.Cropinathon, Mol.Latal.A; chem.2000, (164): 181~189
- [4] 刘娜, 杨澎, 王海彦. 固载杂多酸的制备及应用[J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(3): 7~12.
- [5] 银叶, 麦饭石作为固体酸载体时催化剂制备及其对酯化反应的催化作用[J]. 化学通报, 1995, (12): 30~31.
- [6] 春晖, 蔡晔, 罗锡平, 等. 蒙脱土负载型固体酸催化剂的烷基化性能与结构研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(1): 96~100.
- [7] 袁启华, 罗大兵, 雷丽文. 载体多孔玻璃微珠的制备及其应用[J]. 硅酸盐通报, 2000, (3): 52~55.
- [8] 王敏炜, 李凤仪, 彭年才, 碳纳米管—新型的催化剂载体[J]. 新型炭材料, 2002, 17(3): 75~79.
- [9] 胡见波, 李传, 张明惠, 等. 负载型纳米TiO<sub>2</sub>复合载体催化剂及其HDS活性研究[J]. 南开大学学报, (自然科学版), 2002, 35(3): 1~5 2000, 20(3): 7~12.
- [10] 辛秀兰, 姚勇敢, 高丽华. 溶胶—凝胶法制备负载型杂多酸催化剂[J]. 北京工商大学学报(自然科学版)2000, 20(4): 18~21.
- [11] 金英杰, 沈健, 任杰, 等. 苯长链烯烃烷基化固体酸催化剂的研究[J]. 石油化工, 2000, 29(7): 479~483.
- [12] L.Cpassoni, F.J.Luna, M.Wallan, R.Buffon, Mol.CatalA: Chem. 1998, (134): 229~235.
- [13] 刘琪英, 王军, 武文良, 等. 硅胶负载的磷钨酸催化剂上苯的异丙基化反应[J]. 南京工业化学学报, 2003, 25(1): 23~27.
- [14] 周原, 刘新玲, 张春娟, 等. 硅胶固载磷钨杂多酸催化合成醋酸异戊酯[J]. 精细石油化工, 2002, (5): 14~16.
- [15] 王海彦, 魏名, 陈文艺, 等. 采用负载型磷钨酸催化剂的轻汽油醚化[J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 15(1): 21~24.
- [16] Izumi Y, Urabe K. Chem Lett, 1981, (5): 663~666.
- [17] 楚文玲, 杨向光, 叶兴凯, 等. 活性炭固载杂多酸催化合成乙酸丁酯的研究[J]. 工业催化, 1995, 3(2): 28~35.
- [18] 张亨. 活性炭负载磷钨酸催化合成3-皮考林-1-氧的研究[J]. 精细化工, 2000, 17(11): 676~678.
- [19] 张龙, 王树江, 杨文龙, 等. 固载杂多酸催化剂PW<sub>12</sub>/C催化合成二甘醇二苯甲酸酯[J]. 石油化工, 1998, 27(8): 564~566.
- [20] 吴茂祥, 高东寿, 李定, 等. 活性炭固载杂多酸催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 精细化工, 1999, 16(4): 24~27.
- [21] 李忠芳, 王素文, 活性炭固载杂多酸催化合成巯基乙酸异辛酯[J]. 化学世界, 1998, 39(12): 640~642.
- [22] 孙渝, 乐英红, 李惠云, 等. MCM-41负载钨磷杂多酸催化剂的性能研究[J]. 化学学报, 1999, 57(7): 746~753.
- [23] Koxbevnikov I V, Sinnema A, Jansen R J J, et al. Catal Lett, 1994, 30(1-4): 241~252.
- [24] 邓威, 金英杰, 任杰, PW/MCM-41催化苯与长链烯烃烷基化[J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(1): 38~42.
- [25] 守国, 王元鸿, 谢忠魏, 等. 氧化铝负载杂多酸催化甲醇脱水制备二甲醚[J]. 现代化工, 2000, 20(11): 39~41.
- [26] A.B 史泰尔 等著, 催化剂载体与负载型催化剂, 中国石化出版社出版, (1992).
- [27] 余新武, 张继余, 张淑云, 等. TiSiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>催化合成邻苯二甲酸二辛酯[J]. 东北师大学报, 1995, 2: 59~61.
- [28] Knifton J F. Aikyphenol Synthesis Using Heteropoly Acid Ctalysts. US, 5300703. 1994.
- [29] 张龙, 张继炎, 滕丽华, 等. 异丁烷与丁烯在炭化树脂负载PW<sub>12</sub>催化剂上的烷基化(1)炭化树脂负载杂多酸催化剂的制备、表征与催化活性, 分子催化, 2003, 17(1): 56~60.

## Advance in Research of Supported Heteropoly Acid as Catalysts

LUO Qian<sup>1,2</sup>, ZHANG Jin<sup>2</sup>, HU Chang-wei<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Xichang College, Xichang 615022; 2. Key Laboratory of Green Chemistry and Technology (Sichuan University), Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan)

**Abstract:** The preparation and application of supported heteropoly acid as catalysts with activated carbon, SiO<sub>2</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, MCM-41 zeolite, carbonized resin, activated carbon fiber and bentonite as supports were reviewed and suggestions for future study on supported heteropoly acid were proposed.

**Key words:** Heteropolyacid; Supported heteropoly acid catalyst; Support.