

聚合物超强酸催化剂及其应用

罗家忠 黄文强 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

提要 本文综述了各种有机聚合物超强酸体系的分类、合成、结构、以及它们在石油化工和有机合成中的催化作用。

关键词 超强酸、催化剂、有机聚合物、树脂

1 引言

超强酸(Superacid)又叫超酸,是一类酸强度比100% H_2SO_4 ($H_0 = -12$)更强的酸性物质体系,其 Hammett 酸度参数 $H_0 \leq -12^{[1\sim3]}$ 。按状态分,有液体、固体、气体3种超强酸。

本世纪60年代以来,人们对液体超酸进行了深入的研究,已广泛用于催化有机反应和反应机理的研究^[4]。液体超强酸能催化多种反应,最典型的是烷烃类的骨架异构化。由于液体超强酸存在对设备的强烈腐蚀性,分离回收困难等缺点,因此70年代以来,人们对固体超强酸的研究产生了极大兴趣。虽然其酸性与相应的液体超强酸相比可能有所下降,但它具有液体超强酸所无法比拟的优点^[4,5]: (1)易于分离; (2)可以连续化生产; (3)可以再生和重复使用; (4)催化反应具有较高的选择性; (5)对设备无腐蚀,减少了环境污染。

无机固体超强酸的种类很多,应用也十分广泛,已有多篇评述^[4~6]。本文将讨论有机聚合物超强酸催化剂的分类、制备、结构以及它们在石油化工和有机合成中的应用。

2 现有聚合物超强酸体系的分类、制备以及结构

根据载体所起的作用和性质,高分子超强酸可分成3类,惰性支载型、键联支载型(高分子金属络合物型)和树脂型。

2.1 惰性支载型

采用溶液吸附法直接将小分子液体超强酸

附载在惰性高分子载体上形成的体系即为惰性支载型聚合物超强酸。在氢氟酸等低粘度溶剂中,采用浸渍法可以把 $\text{SbF}_5\text{-HF}$ 负载在聚乙烯上,得到 $\text{SbF}_5\text{-HF/PE}$ 超强酸体系^[5,7]。属于此类体系的还有 $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H/聚乙烯}$ ^[6], $\text{SbF}_5\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{SO}_3\text{H/聚四氟乙烯}$ ($x=1\sim7$)^[8], $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H/PS-DVB}$ 共聚物珠体^[9]。此类体系与液体超强酸相比,酸点和结构未发生变化,但能减小腐蚀性,并且可作为非均相催化剂进行连续反应,在气相流动反应体系中容易隔绝空气中的 O_2 和 H_2O , 操作简便。

2.2 键联支载型

磺酸树脂能与 Lewis 酸络合,生成键联支载型聚合物超强酸。树脂一般为氢型或部分氢型的大孔交联聚苯乙烯型或全氟型磺酸树脂, Lewis 酸可以是: AlCl_3 、 BF_3 、 SbF_5 、 AsF_5 、 TiCl_4 、 TaF_5 、 NaF_5 、 AlBr_3 、 BBr_3 等。

合成此类体系的方法有两种,一是气固固定床法,即将 Lewis 酸的蒸气随 N_2 通入树脂中。二是液固溶剂法,先将 Lewis 酸溶于溶剂中,再加入树脂加热回流。两种方法各有利弊,前者不产生废水,但合成时间较长,消耗载气较



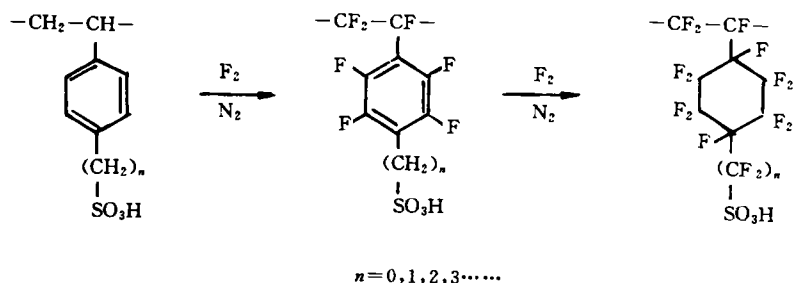
罗家忠 男,硕士研究生,1968年出生于湖北松滋县。1990年毕业于南开大学化学系,同年考入本校高分子化学研究所攻读硕士学位,在何炳林和黄文强先生指导下,从事功能高分子的研究。现已发表论文4篇,会议论文3篇。

2.3 树脂型有机聚合物超强酸

若阳离子交换树脂本身的酸性属于超强酸的范围,即为树脂型超强酸。现有的树脂超强酸都是全氟磺酸树脂,按合成方法分,主要有以下两类。

2.3.1 用氟化法制得的大孔全氟磺酸树脂

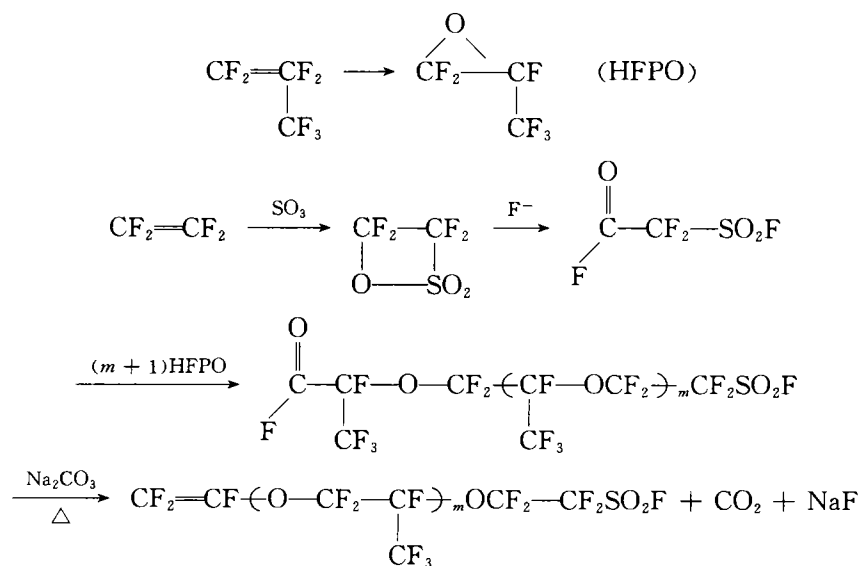
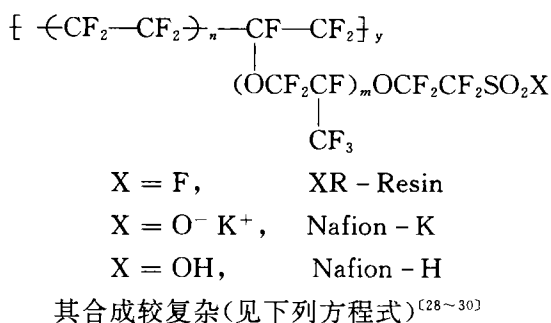
将大孔 PS-DVB 磺酸树脂直接氟化可制得大孔全氟磺酸树脂^[23], 其化学稳定性和酸性都大大提高。磺烷基取代树脂的氟化结果与此类似^[24]。

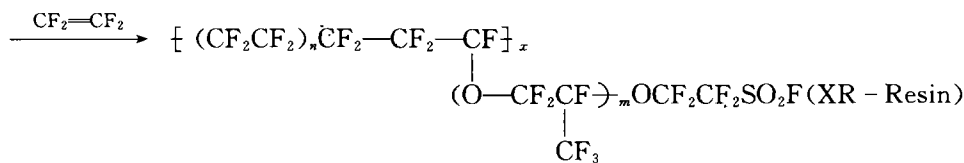


产品质量取决于氟化条件^[25],采取温和条件可避免树脂碎裂,氟化可从-50℃和较低F₂浓度下开始,随反应的进行,逐步提高温度和氟气含量。这种处理方法相当快。

2.3.2 全氟单体制备的全氟磺酸树脂——

Nafion 树脂 Nafion 树脂是 DuPont 公司发明并商品化的一种全氟磺酸树脂^[26,27],其化学结构为:





为提高其热塑性, DuPont 公司将 XR - Resin 先转变为磺酰氯的形式, 然后用 KOH 将其转变为磺酸钾型, 再用 HNO_3 转变为 Nafion - $\text{H}^{[31]}$ 。

Nafion - H 酸性很强, 属于树脂型超强酸 ($H_0 = -11 \sim -13$), 其酸性比普通磺酸树脂 (如 Amberlyst15, $H_0 = -2.16$) 强得多^[32~33]。Nafion 树脂具有高度化学稳定性和热稳定性, 耐强酸、强碱以及氧化剂和还原剂, 最高操作温度可达 $180 \sim 190^\circ\text{C}$ ^[34]。它是无孔结构, 非共价交联的离聚物, 但是内部具有一定规整性, 具有离子簇或微胶束结构^[35~36]。

3 有机聚合物超强酸的催化作用

由于有机高分子载体具有特殊的微观结构和高分子效应, 同时又具有固体超酸的所有优点, 特别是具有较高的催化活性和反应选择性, 因此聚合物超强酸广泛用于或将用于石油化工和有机合成中。

3.1 惰性支载体型聚合物超强酸的催化作用

关于惰性支载体型超强酸的催化作用, 文献报道较少。SbF₅-CF₃(CF₂)_xSO₃H (X=1~7)/聚四氟乙烯, 可在 50°C 下催化戊烷的异构化反应^[8]。CF₃SO₃H 固载在 Amberlite XAD-2 上后对丁烷异构化反应具有催化活性^[9], 反应中同时存在部分脱氢反应。温度升高, 催化活性下降, 这是由于催化剂在较高温度下失去卤素所致。

3.2 键联支载体型聚合物超强酸的催化作用

键联支载体型聚合物超强酸能催化烷烃的裂解、歧化、异构化、烷基化反应, 所需温度较低, 并且具有高选择性, 但此类催化剂都存在失活现象, 如果这一问题得到较好解决, 这类催化剂在石油化工中将会有相当的应用前景。

3.2.1 BF₃/PS - DVB 磺酸树脂催化剂

BF₃/凝胶型或微孔型 PS - DVB 树脂体系, 曾用于 25°C 下异丁烷-乙烯烷基化反应^[10], 但烯类副产物很多, 且烷基化选择性不好。当载体为大孔树脂时, 能在低温或常温下较好催化烯烃与异构烷烃的气相烷基化反应, 转化率很高, 如 13.9 g Amberlyst15 负载 4.7 g BF₃ 制得的催化剂在 40°C 下催化异丁烷与丁烯的烷基化反应, 丁烯转化率为 100%, 产物组成为含碳 C₉ 以上 19.5%, C₈-54.9%、C₇-5.9%、C₆-7.2%、C₅-12.6(mol%), 结果表明, 降低温度可以大幅度提高烷基化选择性, 树脂表面积增大, 选择性也增大。表面酸度越小, 催化活性越大。值得注意的是树脂含水量超过 20% 或不足 0.5% 都无催化活性。加入小于 400 ppm 的脂肪醇等化合物, 引入适量的水可以增加催化剂的活性与稳定性^[12,37]。

此外, Widdecke 和 Dooley 研究表明, 此类体系还可以催化正丁烷异构化反应^[9,13,19]。

3.2.2 AlCl₃/PS - DVB 磺酸树脂体系 此种催化剂应用较广, 能催化丙烯-异丁烷的烷基化^[13]、正己烷的裂解和异构化, 正丁烷异构化、歧化和脱氢反应, 还有正戊烷的歧化反应。

(1) 正己烷的异构化和裂解反应

在 0.1 MPa 358 K 下, 以 He 为载气, 正己烷通过 AlCl₃/PS - DVB 磺酸树脂体系发生异构化和裂解反应^[38], 生成产物有异丁烷, 异戊烷以及支链 C₆ 异构体。随反应进行, 裂解活性降低而最终异构化的选择性接近 100%, 反应最终总产率为 80%, 而商品化的催化剂 (如沸石, SiO₂-Al₂O₃) 要高于 600 K 时才能达到相当的转化率^[39]。此反应的比空间速率为 $1 \sim 2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{s/mol}$ ^[40], 并且用 H₂ 代替 He 气或在反应体系加入己烯对反应影响不大^[41]。

(2) 正丁烷的异构化、脱氢和歧化反应

$\text{AlCl}_3/\text{PS-DVB}$ 大孔磺酸树脂体系可以催化正丁烷异构化反应^[40]。Magnotta 等人研究表明,反应初始速率正比于正丁烷分压(P_b),反应活化能为 $34.7 \pm 3.4 \text{ kJ/mol}$ 。对于新鲜催化剂,反应初始速率 $\gamma = 0.0025 e^{-8300/RT} \times P_b$, 含有 42% $-\text{SO}_3\text{Na}$ 和 58% $-\text{SO}_3\text{H}$ 的树脂制出的催化剂对正丁烷异构化反应活性最大。一般温度越高,反应时间越长,催化活性越低。这是由于催化剂失氯所致,而部分钠型、部分氢型的树脂制得的催化剂失氯不明显,但存在脱硫现象。并且加入 1-丁烯对正丁烷异构影响很小。

Fuents 等人对上述反应进行了动力学研究^[21],反应可由 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程描述: $\gamma = K' P_b / (1 + k P_b)$ 。反应速率对丁烷分压 P_b 为 0~1 级,但对吸附浓度为一级反应。结果还表明,Cl/Al 比值增大,催化活性增加。

Dooley 也对丁烷反应进行了研究^[9],结果与 Fuents 等人的结果基本相似,但与 Magnotta 的存在不同之处:异构化同时存在脱氢反应,加入 1-丁烯,正丁烷的异构化初始速率可以提高一个数量级,但是反应速率很快降至无烯烃时的大小。

在经典的催化剂如沸石作用下,丁烷与戊烷的歧化反应,必需在温度高于 200 °C 时才能进行,而 $\text{AlCl}_3/\text{PS-DVB}$ 磺酸树脂在常压 70~143 °C 下可以催化烷烃的歧化反应^[42]。正丁烷的歧化产物由多到少的次序是:异丁烷、丙烷、异戊烷、正戊烷、甲烷和乙烷。甲烷与乙烷只在反应开始有,并且丙烷与戊烷的摩尔比为 1:1,异构化速率比歧化速率大一个数量级。戊烷的歧化产物有从甲烷到乙烷,主要产物是丙烷和异丁烷,文献中还对歧化机理作了研究。

3.2.3 各种不同 Lewis 酸/PS-DVB 磺酸树脂体系比较 Dooley 以 Amberlyst15 为载体,研究了一系列键联支载型超强酸体系。它们在 60 °C 下催化正丁烷异构化的相对活性如下:

SbF_5/P AlCl_3/P BF_3/P TiCl_4/P SnCl_4/P
1.0 0.23 0.15 0.027 0.00

其活性顺序与溶液中小分子类似物的酸度参数大小顺序一致。可见 $\text{SbF}_5/\text{Amberlyst15}$ 活性最高,但不如 $\text{AlCl}_3/\text{Amberlyst15}$ 稳定,失活较快,温度升高,活性下降。

Widdecke 研究了以 AsF_5 、 SbF_5 、 AlCl_3 、 AlBr_3 作 Lewis 酸,以 PS-DVB 磺酸树脂为载体的一系列体系催化丁烷异构化反应。其活性顺序为 $\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{SbF}_5 > \text{BF}_3$ 。另外还发现以 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 型树脂制出的催化剂活性比 H 型树脂制出的催化剂活性高。

3.2.4 Lewis 酸/全氟磺酸树脂体系 Lewis 酸如 SbF_5 、 TaF_5 、 NaF_5 等可以增强 Nafion-H 的酸性,其复合体系能有效催化正己烷异构化,苯烷基化和烷基苯去烷基化^[4]。

3.3 树脂型超强酸体系的催化作用

3.3.1 全氟化 PS-DVB 磺酸树脂的应用 大孔 PS-DVB 磺酸树脂氟化后对非极性反应(如:苯的烷基化反应)的催化活性明显增强^[43]。此树脂能有效催化苯酚和异丁烯以及苯与丙烯的烷基化反应^[23],由于其多孔结构,因此这种树脂比 Nafion 树脂具有更高的催化活性^[24]。

3.3.2 Nafion 树脂在有机合成中的应用 Nafion 树脂是一种高效高选择性的非均相超强酸催化剂,广泛用于各种有机合成中。它能催化烷基化、酰基化、异构化、歧化、齐聚(聚合)、水合、脱水、重排、缩合等反应。对此作者已作过详细的综述,参见文献^[44]。

4 结语及展望

有机聚合物超强酸是高效率,高选择性的非均相催化剂,有广阔的基础研究和应用研究价值,今后研究可从以下几个方面着手:(1)合成新的聚合物超强酸,提高体系的酸度;(2)解决某些体系易失活问题;(3)进步拓宽催化剂在有机合成中的应用面;(4)寻求一种能准确测定聚合物超强酸的酸度的方法。在催化剂结构与催化活性关系的理论方面还有大量的工作需要进行研究。

5 参考文献

- 1 Gillespie R J, Peel T E. *Adv. Org. Chem.*, 1972, 9:1
- 2 Gillespie R J, Peel T E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95:5173
- 3 Gillespie R J, *Endeavor*, 1973, 32:3
- 4 Olah G A, et al. in "Superacid" Wiley, New York, 1985
- 5 田部浩三, 野依良治. 超强酸与超强碱, 北京: 化学工业出版社, 1986
- 6 陆世维译, C₁化学——创造未来的化学. [日] 催化学会编, 1984
- 7 Oelderik J M. *Canadian Pat.* 794,400(1968)
- 8 Bernard J R, et al. *US* 3,960,764(1976)
- 9 Dooley K M, Gates B C. *J. Catal.* 1985, 96(2):347
- 10 Kelly T J. *US* 2,843,642(1958)
- 11 Huang T J, Yurchak S. *US* 3,855,342(1974)
- 12 Huang T J, Yurchak S. *US* 3,862,258(1975)
- 13 Dooley K M, et al. *J. Polym. Sci. polym. Chem. Ed.*, 1984, 22:2859
- 14 Huang T J, Yurchak S. *US* 3,855,343 (1974)
- 15 Magnotta V L, et al. *J. polym. Soc. Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, 1341
- 16 Gates B C. *Chem. Commn.* 1976, 10, 342
- 17 Struß K, Ph D Thesis, Technical University Braunschweig, 1985
- 18 Schlüter J, Ph D Thesis, Technical University Braunschweig, 1987
- 19 Fuentes—Zurita G A, Ph D Thesis, University of Delaware, 1980
- 20 Dooley K M, Ph D Thesis, University of Delaware, 1983
- 21 Fuents G A, et al. *J. Catal.* 1982, 78:436
- 22 H. Widdecke in "Syntheses and Seperations Using Functional Polymers" Edited by D. C. Sherrington and P. Hodge. John Wiley Sons Ltd 1988, p172
- 23 Klein J, et al. *Ger. offen.*, 3,023,455(1982)
- 24 Klein J, et al. *Frdol. V. Kohle.* 1983, 7:307
- 25 Widdecke H, *Brit. polym. J.*, 1984, 16:188
- 26 Conolly D J, et al. *US* 3,282,875(1966)
- 27 England D C. *US* 2,852,554(1958)
- 28 Suan J Sondheimer, et al. *J. Macromol. Soc. Rev. Macromol. Chem. phy.*, 1986, 2613, 353
- 29 Hans—Georg Elias in "New Commerical polymers 1969—1975" 1977, p33
- 30 Stephen C S, *Chem. Eng. News*, March 15 1982, 22—25
- 31 Olah G A, et al. *Synthesis*, 1986, (7):513
- 32 Childs R F, et al. *J. Org. Chem.*, 1982, 47:4204
- 33 Olah G A, et al. *Science*, 1979, 206:13
- 34 Olah G A, et al. *J. Org. Chem.*, 1977, 42:4187
- 35 Gierke T D, et al. *J. Polym. Sci., Polym. phys. Ed.*, 1981, 19, 1687
- 36 Gierke T D. in "perfluorinated Ionomer Membranes" Chapter 13, Eisenberg, A. H. I. Yeager Ed. ACS Washington, D. C. 1982
- 37 Yurchak S, Miale J N. *US* 3,879,489(1975)
- 38 Magnotts V L, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 342
- 39 Heinemann H. *Acta Cientif Vencrolana*, 1974, 24, Supplement, 2, 5
- 40 Magnotta V L, Gates B C. *J. Catal.* 1977, 46:266
- 41 Magnotta V L, MchE thesis, Univ. of Delaware (1976)
- 42 Fuentes G A, et al. *J. Catal.* 1982, 76:440
- 43 Klein J, et al. *Pro. Symp. Macromol.* Straßburg. 1987. 403
- 44 罗家忠, 黄文强, 何炳林. 离子交换与吸附, 1992, 8(3):267

Polymeric Superacid Catalysts and Their Applications

Luo Jiazhong, Huang Wenqiang, He Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin, China, 300071)

Summary This review deals with various polymeric superacid catalysts. Their classifications, preparations, structures and applications in petroleum chemistry and organic synthesis are discussed.

Key words Superacid, Catalyst, Polymers, Resin