

12-钼磷酸的 Brönsted 酸位和 Lewis 酸位

杨上闰* 郑凤妹** 傅献彩

(南京大学化学系, 南京 210008)

研究了加热、抽空等预处理对固态 12-钼磷酸 (PMA) 酸位的影响, 发现了 PMA 上除存在 B-酸位外, 还可生成 L-酸位, 研究了 PMA 上 L-酸位的成因, 水在两类酸位形成过程中的作用, L-酸位与 B-酸位的相对强度, 以及 PMA 上酸强度的分布, 据此, 对 Misono 等认为 PMA 中只存在质子酸和酸强度分布均匀的观点提出了不同的看法。

关键词: 12-钼磷酸 磷钼酸 酸性 质子酸 路易斯酸 酸位

引言

酸性和酸催化作用是杂多酸(HPA)的重要特性之一。HPA 在进行酸催化反应时的高选择性⁽¹⁾促使人们重视对 HPA 酸性的研究, 其中 12-钼磷酸(PMA)是研究得较多的一种。Furuta 等⁽²⁾对 PMA 的研究表明, PMA 几乎为纯的质子酸(B-酸), 水蒸气能使 PMA 的结构稳定。Misono 等⁽³⁾研究了 PMA 的表面性质、丁烯异构化的催化性质以及吸附吡啶的红外光谱, 提出 PMA 具有酸强度几乎均匀一致的强质子酸性。但是对 PMA 热稳定性的研究结果⁽⁴⁾表明, PMA 经高温抽空处理后有可能生成大量的 Lewis 酸位 (L-酸位); 在高温条件下抽脱的质子水还表现出不同的结合强度。可见对 PMA 的酸性、酸位及酸强度分布等基本性质尚有待深入考察。本文拟以吡啶、氨等为探针分子, 以 IR、TPD 等方法作进一步的研究。

实验部分

一. 试剂及样品制备: 所用试剂均不低于化学纯级。以 MoO_3 和 H_3PO_4 仿文献⁽⁵⁾方法制得 PMA 粗品后, 经重结晶在空气中风化 24h, 置于广口瓶中备用。取此结晶状的 PMA 经 773 K 焙烧 4h 后, 测得总含水量为 $\text{H}_2\text{O} / \text{P} = 36.4$, 故此 PMA 的化学式为 $\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 34.9 \text{H}_2\text{O}$ 。

二. IR 测定: 以 PERKIN-ELMER 983 型红外分光光度计配 NaCl 盐窗测 IR 谱, 以与之相配的微机作谱图处理, 样片系将饱和的 PMA 溶液涂在 KBr 片上自然晾干后制得的 PMA/KBr 片。

三. TPD-IR 测定: 将程序升温脱附(TPD)技术⁽⁶⁾与 IR 测定相结合, 置 PMA/KBr 片于可通气流、可加热的原位 IR 池中, 升温速率约 10Kmin^{-1} , IR 谱的扫描速率为 $637\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$, 录取 PMA 吸附吡啶后 TPD 过程中的 IR 谱。

本文于1988年10月22日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

** 系八五级硕士生, 现在中国药科大学基础部物化教研室工作。

四. TPD 测定: 仿文献⁽⁷⁾装置, 进行 PMA 吸附 NH₃ 的 TPD 实验.

结果与讨论

一. PMA 中通常只存在 B-酸位

PMA 吸附吡啶的 IR 谱可以表征 PMA 中存在何种酸位.

图 1 表明, PMA 经 293K 抽空(0.027Pa)30min 后吸附吡啶(吸后不再抽空)测得的 IR 谱上存在 1441cm⁻¹ 谱带(线 a), 经 398K 抽空 20min 后该谱带消失(线 b), 故线 a 的 1441cm⁻¹ 谱带可归属于物理吸附的吡啶⁽⁸⁾. 谱线 b~e 均有 1529cm⁻¹(表征 B-酸位)和 1482cm⁻¹(表征 B+L-酸位)谱带, 表明 PMA 中通常只存在 B-酸位. 谱线 e 还表明, 在 603K 抽空 20min 后, 吸附在 PMA B-酸位上的吡啶还有若干残留. 在 SiO₂-Al₂O₃ B-酸位上吸附的吡啶经 573K 抽空后仅有少量残留, 经 623K 抽空后完全脱附⁽²⁾. 可见 PMA 的酸性不比 SiO₂-Al₂O₃ 的弱, PMA 具有强酸性.

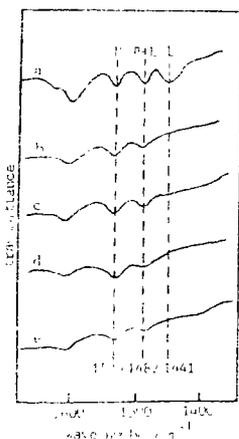


图 1 抽空温度对 PMA 吸附吡啶 IR 谱的影响

Fig.1 Effect of evacuation temperature on the IR spectra of pyridine adsorbed on PMA. Spectra were recorded at ambient temperature (about 293K). (a) pyridine adsorbed after vacuum outgassing at 293K for 30min (b) vacuum outgassing at 398K for 20 min after (a) (c) vacuum outgassing at 478K for 20 min after (b) (d) vacuum outgassing at 573K for 20 min after (c) (e) vacuum outgassing at 603K for 20 min after (d).

二. PMA L-酸位的成因

在图 1 条件下, 吸附吡啶时的 PMA 中仍存在相当量水. 改变吸附吡啶前的预处理条件, 发现 PMA 中除有 B-酸位外, 还有 L-酸位.

图 2 的谱线 a~e 为 PMA 在不同温度下抽空(0.027Pa)30min 后, 降至室温(约 293K)吸附吡啶($P_{\text{吡啶}} = 2.0-2.7\text{kPa}$) 30min, 再经 403K(谱线 a 在室温)抽空(0.027Pa) 60min 后测得的 IR 谱. 除谱线 a 外, 均存在 1441cm⁻¹ 谱带. 谱线 a 1441cm⁻¹ 谱带的消失, 进一步证实了图 1-a 的 1441cm⁻¹ 谱带应归属于物理吸附的吡啶. 谱线 b~e 的 1441cm⁻¹ 谱带表明, 经 403-603K 抽空后, PMA 中的水大部分被抽脱, 桥氧(O_b)和端氧(O_t)被部分抽脱, 从而产生了裸露的 Mo⁶⁺, 形成了 L-酸位.

12-钼磷酸中水的存在状态及其热稳定性研究⁽⁴⁾表明, PMA 中的 P-O_p、Mo-O_t 和 Mo-O_b-Mo 键在 403-603K 之间均可逐步断裂, 从抽脱过程中残键值百分数(见[4]之表 2)的变化趋势推测, 经 403K 抽脱 1h 后, Mo-O_t 和 Mo-O_b-Mo 键的断裂数可能较 P-O_p 键的断裂数多. Mo-O_t 键的断裂可能导致脱氧, Mo-O_b-Mo 键的断裂可能生成新的 Mo-O_t 键、L-酸位和脱氧. 总之, 高温抽空可能导致 PMA 局部脱氧并使 Mo⁶⁺(或 Mo⁵⁺)暴露出来, 形成 L-酸位.

图 2 谱线 b~e 1441cm^{-1} 谱带(L-酸位)与 1529cm^{-1} 谱带(B-酸位)面积的比值 S_L/S_B 分别为 0.4、1.5、5.2 和 ∞ 。这表明 L-酸位数目随抽空预处理温度升高而迅速增加。

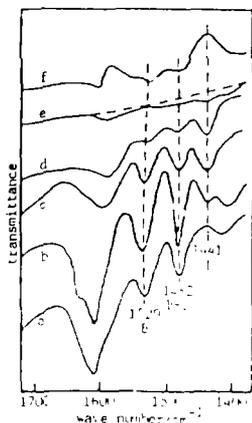


图 2 预处理温度对 PMA 吸附吡啶 IR 谱的影响

Fig.2 Influence of pretreatment condition on the IR spectra of pyridine adsorbed on PMA. Spectra were recorded at ambient temperature (about 293K), pretreated as follows: outgassed at (a)293 K, (b) 403 K, (c)473K, (d) 573K, (e) 603K for 30 min. adsorbed pyridine at 293 K for 30 min. evacuated at 293 K (a) or 403 K (b~e) for 60 min. (f) After spectrum (e) was recorded, adsorbed water vapor at 293 K for 30 min, then adsorbed pyridine at 293 K for 30 min and evacuated at 293 K for 60 min.

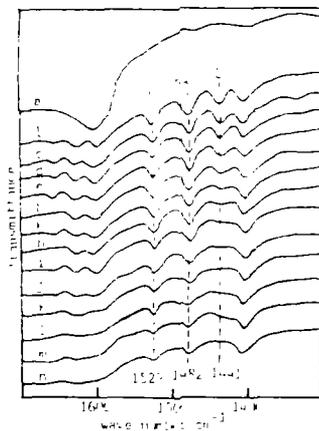
三. 水在 PMA 酸位形成过程中的作用

图 2-e 表明, 603K 抽空后的 PMA 中由于只有少量质子残留在 Keggin 结构内部, 吡啶大分子难以到达这些地方, 故测不出 B-酸性。

继谱线 e 后, 于 293K 吸附水($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33\text{kPa}$) 0.5h, 再吸附吡啶 ($2.0 \sim 2.7\text{kPa}$) 0.5h, 293K 抽空 1h 后录谱得图 2-f, 发现原有的 1441cm^{-1} 谱带(L-酸位)消失, 1529cm^{-1} 谱带(B-酸位)恢复。 1482cm^{-1} 谱带亦恢复, 应归属于 B-酸位的贡献。由此可见, 水在 PMA 酸位形成过程中起着重要作用。由于水具有解离吸附的特性⁽⁹⁾, 故适量水的存在可使 L-酸位(配位不饱和的裸露 Mo^{6+} 、 Mo^{5+})转变成 B-酸位。

图 3 PMA 吸附吡啶 TPD 过程中的原位 IR 谱

Fig.3 In-situ IR spectra of pyridine adsorbed on PMA in the TPD process. (a) kept in N_2 flow at 573 K for 30 min. (b) adsorbed pyridine in the lowering temperature process, kept in N_2 flow at 293 K for 10 min. temperatures: (c) 340K, (d)361K, (e)383K, (f) 413K, (g)433K, (h)486K, (i)526K, (j)583K, (k)615K, (l) 638K, (m)683K, (n)713K.



四. B-酸位与 L-酸位酸性强度的比较

采用 TPD 过程中的原位 IR 技术录取了图 3。首先让 PMA / KBr 在 573K 被 N_2 气流吹扫 0.5h, 以创造 PMA 的 L-酸位(产生裸露的 Mo^{6+})。在未吸吡啶时录取本底 IR 谱(图 3-a)后让 PMA / KBr 降温吸附吡啶, 在 293K 经 40ml min^{-1} 的 N_2 气流吹扫 10min 后录取的 IR 谱(图 3-b)有 1529、1482 和 1441 谱带, 表明 L-酸位已与 B-酸位并存。然后在 N_2 气流中 TPD 并录取图 3-c~n 各 IR 谱线。结果表明, L-酸位吸附的吡啶在 486K (谱线 h) ~ 526 K (谱

线 i) 间基本脱尽, 与此相应的 B-酸位上的吡啶脱附甚少。随着温度的继续升高, B-酸谱带逐渐减弱, 直至 713K 时, B-酸位吸附吡啶的 1529cm^{-1} 谱带减小至初始时(谱线 b)的 $\frac{1}{3}$ 左右。所以 PMA B-酸位的酸性远较 L-酸位的强⁽¹⁰⁾。

五. PMA₁ 的酸强度分布

PMA 在 623K、 N_2 气流 40ml min^{-1} 吹扫下活化 1h, 降温吸 NH_3 后, 298K N_2 气流吹扫 30min, 以 7.5K min^{-1} 进行 TPD, 热导检测得到图 4 的实线谱, 呈现三个峰, 其中峰 3 的 $T_m = 747\text{K}$, 与 PMA 中的 H_2O 的 TPD 谱(图 5)中峰 6 的 $T_m(743\text{K})$ 十分接近。由于在图 4 中 PMA 的预处理温度下不足以将水脱尽, 故其实线谱的高温峰可能含水。质谱检测表明, 低温峰为 NH_3 峰, 高温峰为 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 的混合峰。扣除 H_2O 的影响后得图 4 虚线谱, 它表明经 N_2 气流中 623K 预处理的 PMA 中含有强酸位(3)、中强酸位(2)和弱酸位(1)。根据图 3, L-酸位吸附的吡啶在 486~526K 之间已基本脱尽, 故图 4 中的峰 1 可表征 PMA 的 L-酸位, 而峰 2 和 3 可表征 PMA 的 B-酸位。

尽管 PMA 中 L-酸位与 B-酸位的相对数量可因预处理条件而异, 但是十分明显, PMA 可具有不同的酸位, 它的酸强度分布是不均匀的。

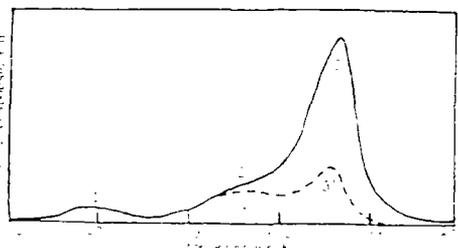
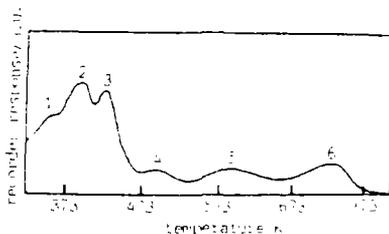


图 4. PMA 吸附 NH_3 的 TPD 谱

Fig.4 TPD spectra of NH_3 adsorbed on PMA pretreatment procedure: Kept in N_2 flow (40ml min^{-1}) at 623K for 60 min, adsorbed NH_3 in the lowering temperature process, kept in N_2 flow at 298K for 30 min, then TPD by $\beta = 7.5\text{K min}^{-1}$. — $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, — NH_3 .

图 5 PMA 中 H_2O 的 TPD 谱

Fig.5 TPD spectra of H_2O in PMA



六. 对某些文献结果的讨论

1. Furuta 等⁽²⁾ 将二份 PMA 分别加热到 403K 和 573K, 吸附吡啶后在 403K 抽空 60min, 测得的 IR 谱表明只存在 B-酸位。我们认为, 在他们的预处理条件下, 从 PMA 脱出的水仍在 PMA 周围, 由于 PMA 吸水-脱水具有可逆性, 使得在吸附吡啶时, 并不存在裸露的 Mo^{6+} , 故未能观察到 L-酸位的存在。图 1 中 PMA 也仅表现出 B-酸性, 是因为 293K 抽空未能抽掉 O_i 和 O_b , 不存在裸露 Mo^{6+} 的缘故, 两者情况类同。

其实 Furuta 等⁽²⁾ 已测到了某些在 PMA 上存在 L-酸位的实验结果, 即导入水蒸气能使 473K 预处理后吸附吡啶的 PMA 的 B-酸谱带强度明显增加(大约三倍)。可惜他们没有给这一由 L-酸位向 B-酸位转变的实验事实以恰当的解释, 而只是笼统地把它归结为表面层易于结构

重排等。

2. Misono 等⁽³⁾ 将 PMA 置于干燥 He 气流中于 323~723K 区间内的不同温度下加热 1h, 降至 323K 后测定单位面积上 PMA 对丁烯异构化的活性, 当预处理温度不高于 573K 时, 初始及稳态催化活性几乎为一常数。他们据此(及某些 IR 结果)推论 PMA 的酸强度是均匀的。我们认为, 他们的结果表明丁烯异构化的活性中心主要为 PMA 的中强酸位。当预处理温度 < 573K 时, PMA 的中强酸位基本上都存在, 因此其活性为一常数。当预处理温度 > 723K 时, 中强酸位消失, 转变成为 L-酸位(弱酸位), 故 PMA 的活性降低。

结 论

1. 12-钼磷酸可具有 L-酸位和 B-酸位。
2. 含有适量水的 12-钼磷酸只有 B-酸位, 具有强酸性。
3. 干燥气流中加热或加热抽空处理可使 12-钼磷酸脱水、脱氧, 产生裸露的 $\text{Mo}^{6+}(\text{Mo}^{5+})$, 形成 L-酸位。适量水的存在可使 L-酸位转变成 B-酸位。
4. 12-钼磷酸的 L-酸位为弱酸位, B-酸位为中强酸位和强酸位。

参 考 文 献

- (1) 钱铭熙, 现代化工, (4), 52 (1985).
- (2) Furuta, M., Sakata, K., Misono, M. and Yoneda, Y., *Chem. Lett.*, 31 (1979).
- (3) Misono, M., Konishi, Y., Furuta, M. and Yoneda, Y., *Chem. Lett.*, 709 (1978).
- (4) 杨上闰、吕德义、汤伟、傅献彩, 第四届全国催化学术报告会论文集, 详细摘要, 1-E-24 (1988年8月·天津); 物理化学学报, 6(1), 89 (1990).
- (5) Tsigdinos, G.A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 13, 267 (1974).
- (6) 杨上闰、徐卫星、傅献彩, 催化学报, 9(1), 92 (1988).
- (7) 杨上闰、徐卫星、傅献彩, 高等学校化学学报, 9(2), 153 (1988).
- (8) 辛勤, 石油化工, 10, 576 (1981).
- (9) 杨上闰、刘立、傅献彩, 分子催化, 2(1), 44 (1988).
- (10) 杨上闰, 物理化学学报, 3(3), 313 (1987).

BRÖNSTED AND LEWIS ACID SITES OF 12-MOLYBDOPHOSPHORIC ACID

Yang Shangrun Zhen Fengmei Fu Xiancai

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

A sample of dodecamolybdophosphoric acid (PMA) with the Keggin structure and a chemical formula of $\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 34.9\text{H}_2\text{O}$ was prepared for studying the acid sites of solid PMA by varying pretreatment conditions and using IR, TPD and in-situ IR techniques with pyridine and ammonia as probe molecules. It was revealed that both Lewis (L-) and Brönsted

(B-) acid sites can exist on / in PMA. Infrared studies of pyridine adsorbed onto PMA indicate that only B-acid sites exhibit with strong acidic property for PMA containing a definite quantity of H₂O (Fig.1 and Fig. 2-a).

Heating PMA in a dry N₂ flow (Fig.4) and vacuum outgassing of PMA at high temperatures (Fig. 2-b~e) both can make a part of water and lattice oxygen of PMA being desorbed, and it results in the formation of baring ions of Mo⁶⁺(Mo⁵⁺). which are L-acid sites. It is proved that the L-acid sites can be converted to B-acid sites while an adequate quantity of H₂O exists (Fig.2-e, f).

In-situ IR spectra of pyridine adsorbed onto PMA, recorded in a TPD run, show that the acid strength of B-acid sites is much stronger than that of L-acid sites (Fig.3).

TPD spectra of NH₃ adsorbed onto PMA (Fig.4) display three peaks of NH₃, which are assigned to the weak acid sites (peak 1), medium strong (peak 2') and strong (peak 3') acid sites, respectively, leading to the conclusion that the distribution of acid strength in PMA is heterogeneous.

Based on the findings of this paper, some results of references [2,3] are discussed and reasonable explanations are proposed.

Keywords: molybdophosphoric acid acidity protonic acid Lewis acid acid sites