金属氯化物的催化活性与键参数

I. 乙烯、丙烯氧氯化反应

白 迺 彬

(北京化工研究院)

烯烃氧氯化反应是石油化学中重要反应之一. 就乙烯氧氯化反应而言，显有催化活性的金属氯化物有 $AuCl_3$、$PtCl_4$、$RuCl_2$、$PdCl_2$、$CuCl_2$、$FeCl_3$、$AgCl$、$MnCl_2$、$NiCl_2$、$CrCl_3$ 等. 载体亦有 Al_2O_3、SiO_2、活性炭等. Allen[1] 概括了有关氧氯化催化剂的主剂成份和常用载体，大体如上述. 小南直也等[2] 试图建立催化活性与键参数（金属氯化物的生成热）之间的联系，并指出：随金属氯化物的生成热的增加，催化活性先增加、后降低呈山字形变化，以 $CuCl_2$ 的活性最大. 本文作者看到，金属氯化物的生成热与 M-Cl 键离子性有关，进一步将催化活性与键的离子性%相关联，企图探讨它们之间的规律.

我们取小南直也的催化活性数据，与 Pauling[3] 的离子性%对应作图，可以满意地看到由两条直线组成的山字形图形(图 1).

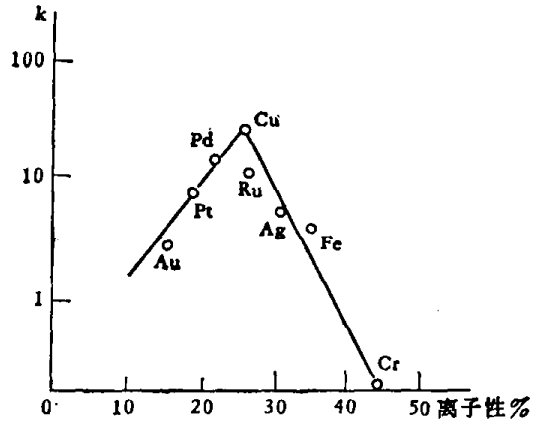


图 1 金属氯化物对乙烯氧氯化反应催化活性与 M-Cl 键离子性%对应图

应该说明的是，我们所取电负性值按 Бацанов 值[4]，再依公式： 离子性 % $= 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2}$ 计算而得. 列于表 1.

由图 1 看出，以 Cu 为界可把金属氯化物分为两组. 电负性比铜大的，列于左方，命之为 A 组；电负性比铜小的，列于右方，称之为 B 组. 在 A 组，催化活性随电负性的增加而降低；在 B 组，催化活性随电负性的增加而增加. Cr^{+3} 的电负性值是 1.6，活性几乎为 0. 电负性值若小于 1.6 的金属离子活性应该很低或全无活性. 这个规律与其它作者的数据大体相符.

首先，至今尚未看到电负性值在 1.0 以下的 Na^+、K^+、Cs^+、Ca^{+2}、Sr^{+2}、Ba^{+2} 等离子有活性

表 1 金属氯化物 M-Cl 键的离子性 %

M-Cl 键	Au-Cl	Pt-Cl	Pd-Cl	Ru-Cl	Cu-Cl	Ag-Cl	Fe-Cl	Cr-Cl
$x_A - x_B$	0.8	0.9	1.0	1.1	1.1	1.2	1.3	1.5
离子性%	15	19	22	26	26	30	35	43

本文 1977 年 4 月 21 日收到.

的报道，它们的氯化物 M-Cl 键离子性 % 大于 60%，具有离子键特征．这些离子由于电负性弱，很难吸引电子而本身还原为金属，也就是说，在反应条件下，不会成为烯烃的氧化剂．

我们看 B 组．和藤堂尚之等人[5]的数据相比，大体上是电负性值愈大，活性愈高(表 2)．

表 2　B 组金属氯化物催化活性与离子性%

(230℃、300Hr^{-1}、MCl_x/Al_2O_3)

催　化　剂	$CuCl_2$	$FeCl_3$	$MnCl_2$	$NiCl_2$	$CrCl_3$
M-Cl 的 x_A-x_B	1.1	1.3	1.7	1.3	1.5
离　子　性　%	26	35	51	35	43
HCl%*	75	30	13	5	3

* HCl% 是氯化氢转化率，为催化活性指标．

从物理意义来说，电负性系指原子在分子中吸引电子的能力．正离子的电负性强，或键的离子性弱，就易于吸引电子，易于氧化烯烃，催化活性就大．

再看 A 组，和小南直也等人[6]另外的工作数据相比，催化活性顺序与金属离子的电负性顺序相反，却与键的离子性 % 相平行(表 3)．

表 3　A 组金属氯化物催化活性

(175℃，1200Hr^{-1}，MCl_x/C)

催　化　剂	$AuCl_3$	$PtCl_4$	$RuCl_3$	$CuCl_2$
M-Cl 键 x_A-x_B	0.8	0.9	1.1	1.1
离　子　性　%	15	19	26	26
C_2H_4%*	6.1	9.4	12.5	23.0

* C_2H_4% 系乙烯转化率，为催化活性指标．

这说明，金属离子电负性过强，M-Cl 键的离子性%将更小，虽然易于氧化烯烃，但在金属离子氧化烯烃而还原为低价后，显然不利于由低价恢复原始的高价状态，活性就低了．

一般认为[2,5]，对于乙烯氧氯化为二氯乙烷这样的氧化还原反应，据动力学研究，可写为：

$$C_2H_4 + MCl_x \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + MCl_{x-2} \qquad (A)$$

$$MCl_{x-2} + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MCl_x + H_2O \qquad (B)$$

$$C_2H_4 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O \qquad (C)$$

金属氯化物催化剂所以由于离子性 % 不同而分为两组，催化活性规律相异，从机制上说，可能在以上氧化与还原的两个步骤里，两组氯化物的催化特性相异．对于 B 组氯化物可能反应(A)进行较慢；对于 A 组氯化物可能反应 (B) 进行较慢．催化剂若有良好的催化活性，就须既易于氧化，又易于还原，这就要有适宜的电负性差，或键的离子性 %．Cu^{+2} 最佳，已为实践证实，工业生产中实用有效催化剂主活性组份都用 Cu^{+2}[7]．

丙烯氧氯化反应，目前尚未见有人将催化活性与金属氯化物的键参数进行关联的研究的报道．高岛洋明等人[8]曾测得九种金属氯化物对于此反应的催化活性，但认为，难于将活性与 M-Cl 键参数相联系[9]．我们认为，丙烯、乙烯氧氯化在总的机理上应有相似之点，上面论证的

催化活性与M-Cl的离子性%对应的山字形图形，应适用于丙烯氧氯化．由于反应不同，山形顶点就不一定还是Cu^{+2}．我们尝试将高岛洋明等人[8]的数据与金属氯化物M-Cl键的离子性%相关联(表4)．

表4　金属氯化物对丙烯氧氯化的催化活性

(200℃，W/F = 7.4g − cat · Hr/mol，$C_3H_6:O_2:HCl:H_2O = 4:2:1:10$)

M-Cl*	Au-Cl	Pt-Cl	Pd-Cl	Rh-Cl	Ir-Cl	Ru-Cl	Fe-Cl**	Ni-Cl	Co-Cl
x_A-x_B	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1	1.3	1.3	1.4
离子性%	15	19	22	22	22	26	35	35	39
烯丙基氯***	1.14	9.18	9.37	18.5	6.86	2.14	1.23	0.197	0.159

* 氯化物以重量百分数3%载于活性炭上．

** 反应温度260℃．

*** 烯丙基氯生成速度，为催化剂活性指标．单位：$\times 10^4$mol/g-cat-Hr．

由表4可见，对于丙烯氧氯化反应，催化活性与离子性%的对应关系亦粗略呈山字形．以$RhCl_3$为界，左方为A区，右方为B区，两类化合物M-Cl键的离子性%与催化活性的对应关系，与乙烯时情况类似．

由于催化活性的影响因素颇多，所揭示的规律仅是粗略的定性关系，对于研究这类反应催化剂活性规律及催化剂设计可能有参考价值．另外，文中论及的氯化物，还有电负性相同而活性相异的情况，这说明只用电负性一个键参数有时还难以完满地说明问题．陈念贻[4]最近提出：用两个以上键参数来总结，有时效果比一个键参数好．应用键参数图于催化作用是作者努力的方向．

参　考　文　献

[1] Allen, J. A. etc., *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **21**(1971), 145.
[2] 小南直也等，触媒，**3** (1965)，359.
[3] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 1960.
[4] 陈念贻，键参数函数及其应用，科学出版社，1976.
[5] 藤堂尚之等，工化，**69** (1966)，1463.
[6] 小南直也等，石油学会志，**2** (1966)，100.
[7] Albright, L. F., *Chem. Eng.*, **74** (1967), **219**.
[8] 高島洋明等，触媒，**1** (1972)，32.
[9] 高島洋明，触媒，**4** (附录)(1972)，85.