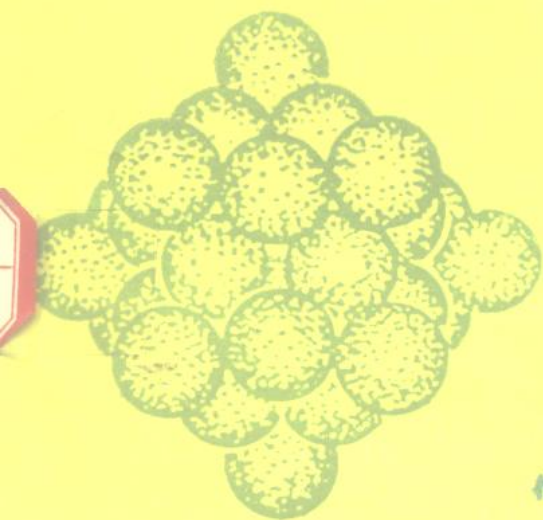


新 固体酸和碱 及其催化作用

〔日〕 田部浩三 御園生雄 著
小野嘉夫 監修



化学工业出版社

0643.3
T58

365701

新固体酸和碱及其催化作用

【日】 田部浩三 御国生誠 著
小野嘉夫 服部 英
郑禄彬 王公慰 张盈珍
应慕良 徐柏庆 译

化学工业出版社

365701

(京)新登字 039 号

田部浩三 御園生誠 著
小野嘉夫 服部 英

**New Solid Acids And Bases
Their Catalytic Properties**

Kodansha Ltd. Japan
1989 Tokyo

新固体酸和碱及其催化作用

郑祿彬 王公慰 张盈珍
应慕良 徐柏庆 译

责任编辑:李迟善 何曙霓
封面设计:任辉

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 5 号)

北京市燕山联营印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

基本 850×1168 1/32 印张 12 3/4 字数 367 千字
1992 年 11 月第 1 版 1992 年 11 月北京第 1 次印刷

印数 1—2,000

ISBN 7-5025-1068-0/TQ·626

定 价 11.20 元

DU58/19
内 容 提 要

在催化剂方面，对固体表面酸碱双功能催化作用的研究，不但发展迅速，而且越来越受到研究者重视。本书纵观近二十年来固体酸碱研究的成果和进展，在系统阐述固体酸和碱的基本知识、化学原理及催化作用的同时，对本学科的发展进行了全面总结和评价。主要包括固体酸和碱的定义与分类，固体表面酸碱性能测定，各类酸碱中心结构和固体酸碱的催化活性与选择性。对催化剂失活与再生，固体酸碱相关课题的研究也分别作了介绍。

本书可供化学化工专业研究人员、科技人员和大中专院校师生阅读参考。



译 序

这是一本日本学者用英文发表的关于固体酸碱催化剂的催化化学著作。本书为第二版，第一版于1970年出版，系由国际知名的酸碱催化专家田部浩三先生独立写成，中译本于1979年出版发行14000余册。第二版由田部浩三等4位专家协力写成，新版的内容较第一版大大增加，其范围、深度及着重点已于作者所写前言中作了简介。中译本由我和王公慰、张盈珍、应慕良及徐柏庆5人完成。

一般地说，日本学者不太习惯用外文写作，用英文发表著作的不多见，而田部浩三先生打破常规，其中是隐含着一些深意的。书上引用的文献，很多是日本学者的研究成果，发表于日文杂志中，大概是为了让世界上的学者了解日本学术界罢。我想更重要的是促进各国科学、文化的交流。

催化学科的突起，当自1835年贝采里乌斯提出催化概念起算，当时科学家们对这一新“点金术”作过不懈的探索，目光终于集中到从 N_2 、 H_2 元素直接合成氨这一课题上来，集无数次的失败与教训，1907年能斯特和约斯特才成功地用铂片作催化剂，于75大气压下由 H_2 、 N_2 元素直接合成出 NH_3 来。次年哈勃又在钨及其它金属催化剂上获得了成功。他们当时所追求的，也许只是出于对探索未知的好奇心，可是当这一自然奥秘被揭露后，到了德国BASF公司工程师布什手中，却成了具有潜在市场的未来的热门商品。于是，他集中公司的全部技术力量进行了开发，最终于1913年在德国建立了第一个合成 NH_3 工厂。在那时谁也不会预料到合成 NH_3 会独霸世界化肥市场，且一直延续到今天。据有关统计资料，1987—1988年度全世界合成 NH_3 总产量达8200万吨（以N计）。

合成 NH_3 的发现，无疑是人类历史上的伟大创举。有人将其视之为现代科学宁馨儿。其意义远非证实了 NH_3 分子是由1个N原子3个

H 原子所组成，而更在于它对农业生产所起的增产作用，迎接了现代化农业的到来。换句话说，科学一旦和技术、生产与经济相结合，就会形成巨大生产力。而另一方面也正是为了催化合成 NH_3 的需要，反应速度理论、化学热力学平衡理论、表面吸附平衡理论，通过对最难活化的 N_2 分子以及最简单的双分子表面反应的研究而诞生和发展。在这里科学理论、技术、经济的密切的结合，也正体现了现代科学的精髓。

就化学工业而论，以美国为例，1978年该工业部门所消耗的催化剂，其总金额为3.14亿美元，其中1/3用于聚合催化，1/3用于有机催化合成，1/3用于水蒸气重整、合成 NH_3 、合成甲醇、加氢、氧化、 NH_3 氧化及氟氧化，而其中合成 NH_3 及合成甲醇所消耗的催化剂，只合前述总金额的2%。这一事实说明，催化在化学工业中的作用，还蕴藏着巨大的潜力。合成氨规模巨大，但由于其催化剂效率高、寿命长，因此催化剂耗量甚少。如果其它化学工业能加以效仿，可大幅度的降低耗量。

催化技术在石油炼制工业中也占有重要地位。1978年美国炼制工业中催化剂耗量，约合3.7亿美元，其中酸催化剂的耗量占3/4的金额，而固体酸和液体酸(H_2SO_4 , H_2F_2)各占一半。由此可知，如果能以固体酸催化剂代替液体酸，不但可降低耗量，节省开支，而且还可防止废酸催化剂的污染。

与石油炼制工业不同，固体酸催化剂在化学工业中的用途还不广，催化剂消耗所占的份额不大。但是当你阅读本书之后，你会得出结论，固体酸碱催化剂在化学工业上将是大有前途。这里列出了最近20多年以来固体酸碱催化剂在石油化工以及其它有关领域中的新催化剂体系、新反应、新工艺方面的新进展，重点在于介绍其化学原理。虽然对某些有关酸碱中心的形成机制，阳碳离子及阴碳离子机理以及量化计算等理论问题着墨不多，但对大学生、研究生以及在工厂、研究所从事技术工作的人员来说，这还是一本很有实际意义的书籍。

第一个固体酸催化剂的研究与开发，始于本世纪20年代（法国的胡德利），第一个催化裂化工厂始建于1937年（美国），比合成氨的铁

催化剂晚了20年。石油炼制工业以及其后石油化学工业的建立，始终是以催化技术为核心的。在近代石油化学工业中，90%以上的工艺过程是采用催化工艺。而且随着科学技术的进步，资源的蕴藏量的限制，人和自然关系的调整，已有的催化过程也在不断地更新、深化。第一代催化裂化催化剂是天然白土（硅酸铝），因易被硫中毒，40年代更换成第二代人造无定形硅酸铝，60年代又有第三代晶形硅酸铝（沸石分子筛），这是一次革命性的飞跃，催化剂的裂化活性增加了近6个数量级。80年代为迎接重渣油的裂化，又进一步更新为高硅分子筛。有趣的是这些更新换代的催化剂，其组成却基本不变，仍然都是由硅、铝、氧三元素所组成，但活性却相差如此之悬殊。由此推论催化剂的组成果然能起决定性的作用，但催化剂的结构（尤其是表面结构）更是非常重要，同时沸石分子筛的引入，第一次人们检测到孔道结构大小、形状对催化反应选择性的重要性。

自本书第一版问世以来的20年，正是沸石分子筛作为固体酸碱催化剂发现和发展的黄金时代。这一事实也在第二版中得到了反映。书中所列的各种催化体系，几乎包括了所有各种无机物（氧化物、多元复合氧化物、硫化物、卤化物、无机盐类、晶形沸石等），而其应用范围之广，也几乎囊括了所有有机反应类型。这两种广度也许是互相依存的。可是在深度上，可以有不同酸碱强度催化剂，适应于不同类型的酸碱反应。特别值得注意的是固体超强酸、超强碱体系的发现，以及弱酸-弱碱共存的双功能催化体系的存在，都将为今后新催化工艺的开发，提供广阔的前途。这些情况表明固体酸碱催化剂在广度、深度上都存在着机遇和挑战，是大有可为的，希望这本译书能作为入门向导，预祝你不但能从本书得到一种在知识海洋中冲浪的快感，同时也为你开发新的催化体系和催化工艺予以启发和激励。那么译者的心愿也就满足了。

译者水平、学识有限，错误在所不免，希望读者不吝指正，译者将感激不尽，并在此谢过。

郑禄彬

1992.3.26-

前 言

自从《固体酸和碱》一书于1970年问世以来，已经20多年。在此期间，发现并合成了多种新固体酸和碱。这些新发现固体的结构和表面性质，尤其是它们的酸碱性质，都已用近代仪器和技术，以及新发展的测试方法予以研究和阐明。这些表征过的固体酸和碱正在各种各样的反应中作为催化剂使用；同时还发现它们的催化活性或选择性与酸碱性之间有良好的关联。近来，固体表面酸碱双功能催化作用，正逐渐成为令人关注的重要研究领域。

已经证明，催化剂和催化剂载体的酸碱性质，即使在氧化、还原、加氢、加氢裂化等反应中也起重要作用。固体酸和碱的制备方法及预处理条件对酸、碱性能的影响、酸碱中心的本质以及有关酸碱性的形成机理，已经作过或正在继续作实验上的验证和理论上的探讨。在已有固体酸碱认识的基础上，目前，有可能为某些反应来设计和开发高活性、高选择性的固体酸或碱催化剂。

此外，固体酸和碱的化学正向其它领域渗透，并得到相应应用。例如吸附剂、传感器、化妆品、燃料电池、敏化记录纸等等。

本书总结和评价了前20年在固体酸碱方面的巨大成就和进展，重点则放在基本知识及化学原理上。

我们在此谨向讲谈社（Kodansha）科学出版社的 Hamagami 夫人和 I. Ohte 先生表示衷心的感谢，感谢他们在编写此书英文版时所做的极为宝贵的协助。

田部浩三
御園生誠
小野嘉夫
服部 英
1989年夏

目 录

译 序

前 言

第一章 固体酸和碱的定义及分类	1
第二章 固体表面酸碱性能的测定	4
2.1 酸性	4
2.2 碱性	14
2.3 酸碱性	19
第三章 酸和碱中心：结构及其酸碱性	27
3.1 金属氧化物	27
3.2 复合金属氧化物	118
3.3 粘土矿物	140
3.4 沸石分子筛	154
3.5 杂多酸化合物	178
3.6 离子交换树脂	189
3.7 金属硫化物	201
3.8 金属硫酸盐和磷酸盐	203
3.9 超强酸	219
3.10 超强碱.....	233
第四章 催化活性及选择性	236
4.1 异构化反应	236
4.2 烷基化反应	247
4.3 酰基化反应	263
4.4 烷基芳烃的烷基转移反应	266
4.5 烯烃水合反应	273
4.6 甲醇转化为烃类的反应	279

4.7	脱水反应	286
4.8	脱卤化氢反应	299
4.9	齐聚和聚合反应	302
4.10	酯化反应	310
4.11	水解反应	314
4.12	催化裂化	320
4.13	加氢裂化 (氢解)	328
4.14	催化重整	331
4.15	加氢反应	337
4.16	脱氢反应	345
4.17	氧化反应	350
4.18	其它反应	356
第五章	失活与再生	369
5.1	失活	369
5.2	焦炭的沉积	369
5.3	焦炭的沉积与失活	372
5.4	再生	374
第六章	与固体酸和碱相关的课题	377
6.1	气体敏感元件	377
6.2	吸附剂	378
6.3	压敏记录纸 (无碳记录纸)	380
6.4	化妆品颜料	383
主题索引		386
催化剂索引		394

第一章 固体酸和碱的定义及分类

一般而言,固体酸可以理解为凡能使碱性指示剂改变颜色的固体,或者凡能化学吸附碱性物质的固体。严格地讲,按照勃朗台 (Brønsted) 和路易士 (Lewis) 的定义,则固体酸是具有给出质子或接受电子对能力的固体,而固体碱则是可接受质子或给出电子对能力的固体。这些定义适于了解各种固体所显示的酸碱现象,便于清楚地描述固体酸和碱的催化作用。

按照上述定义,可将固体酸和碱归纳列表于表1.1及表1.2中。表

表 1.1 固 体 酸

1. 天然粘土矿物: 高岭土、膨润土、山软木土、蒙脱土、漂白土、沸石 (X-, Y-, A-, H-ZSM 等) 离子交换的沸石及粘土
2. 担载酸: H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$ 载于氧化硅、石英砂、氧化铝或硅藻土上
3. 阳离子交换树脂
4. 焦炭经573K 热处理
5. 金属氧化物和硫化物: ZnO , CdO , Al_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , PbO , As_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , CdS , ZnS
6. 金属盐: MgSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 , NiSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, KHSO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CaCO_3 , BPO_4 , AlPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, AgCl , CuCl , CaCl_2 , AlCl_3 , TiCl_3 , SnCl_2 , CaF_2 , BaF_2 , AgClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
7. 氧化物 混合物: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-BeO}$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{SiO}_2\text{-Ca}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-CuO}$, $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-CdO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, $\text{ZrO}_2\text{-CdO}$, ZnO-MgO , $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, 杂多酸

1.1中第一类固体酸包括了粘土类矿物,其主要成分为氧化硅和氧化铝。各种类型的合成沸石,如 X-, Y-, A-, ZMS-5, ZSM-11 型沸石都具有其典型的催化活性和选择性。而有名的合成硅铝固体酸则归到第七类中,其中还包括了很多其它氧化物混合物,最近的研究表明,它们也都显示酸性和催化活性。第五、第六两类中包括很多无机化合物,如金属氧化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐和卤化物。它们都具有其特殊的催化选择性。

至于表 1.2 中所列的固体碱,值得特别一提的是第四类碱土金属氧化物和第六类混合金属氧化物,最近发现这些氧化物的碱性和催化活性极为独特和有趣。固体超强酸可定义为:固体的表面酸强度大于 100% 硫酸的,都可称之为固体超强酸。由于 100% 硫酸的酸强度用哈默特(Hammett)酸函数 H_0 表示为 -11.9, 所以固体酸的 $H_0 < -11.9$ 就是固体超强酸。表 1.3 列出了固体超强酸的种类,从第一类到第六类都属于超强酸担载在各种固体上的。

表 1.2 固 体 碱

1. 担载碱: NaOH, KOH 载于氧化硅或氧化铝上, 碱金属及碱土金属分散于氧化硅、氧化铝、炭、 K_2CO_3 上或油中; NR_3 , NH_3 , KNH_2 载于氧化铝上、 Li_2CO_3 载于氧化硅上, 硬硅钙石上的叔丁氧基钾
2. 阴离子交换树脂
3. 炭于 1173K 下热处理, 或用 N_2O , NH_3 , 或 $ZnCl_2-NH_4Cl-CO_2$ 活化后
4. 金属氧化物: BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Na_2O , K_2O
5. 金属盐: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $KHCO_3$, $KNaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, KCN
6. 氧化物混合物, SiO_2-MgO , SiO_2-CaO , SiO_2-SrO , SiO_2-BaO , SiO_2-ZnO , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-ThO_2 , SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 , SiO_2-MoO_3 , SiO_2-WO_3 , SiO_2-MgO , $Al_2O_3-ThO_2$, $Al_2O_3-TiO_2$, $Al_2O_3-ZrO_2$, $Al_2O_3-MoO_3$, $Al_2O_3-WO_3$, ZrO_2-ZnO , ZrO_2-TiO_2 , TiO_2-MgO , ZrO_2-SnO_2
7. 经碱金属或碱土金属交换的各种沸石

另一方面, 固体超强碱的定义为: 固体的碱强度函数 H_- 大于 +26 时, 就叫固体超强碱。有关此定义的基础论述可参照有关文献^[1]。固体超强碱的分类列于表 1.4 中, 同时还列出了制备方法和预处理温度。

表 1.3 固体超强酸

类别	酸	载体
1a	SbF_5	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$
1b	SbF_5	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{HF-Al}_2\text{O}_3$
2	SbF_5 , TaF_5	Al_2O_3 , MoO_3 , ThO_2 , Cr_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WB}$
3	SbF_5 , BF_3	石墨, Pt-石墨
	BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3	离子交换树脂、硫酸盐、氯化物
	$\text{SbF}_5\text{-HF}$, $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H}$	金属(Pt, Al) 合金(Pt-Au, Ni-Mo, Al-Mg) 聚乙烯, SbF_5 , AlF_3 , 多孔性物质(SiO_2 , Al_2O_3 , 高岭土、活性炭、石墨)
4	$\text{SbF}_5\text{-CF}_3\text{COOH}$	$\text{F-Al}_2\text{O}_3$, AlPO_4 , 活性炭
7	Nafion(全氟化树脂聚合物磺酸)	
8	$\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$	
9	HZSM-5 沸石	

表 1.4 固体超强碱

	原料, 或制备方法	预处理温度/K	H_-
CaO	CaCO_3	1173	26.5
SrO	Sr(OH)_2	1123	26.5
MgO-NaOH	(NaOH 浸渍)	823	26.5
MgO-Na	(Na 蒸气)	923	35.0
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$	(Na 蒸气)	823	35.0
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH-Na}$	(NaOH, Na 浸渍)	773	37.0

参 考 文 献

1. K. Tanabe, in: *Catalysis by Acids and Bases*, (eds. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudane, Y. Ben Taarit, J. C. Vedrine) Elsevier, Amsterdam, 1985, p.1.

第二章 固体表面酸碱性能的测定

固体表面的酸性和碱性的完整描述应包括酸碱中心的类型（即勃朗台（Brønsted）型或路易士（Lewis）型）、数量及强度的测定。

2.1 酸性

2.1.1 固体酸强度及数量

在测量某一固体酸或碱的强度时，应该承认，固体上物种的活性系数是个未知数，因此从热力学上说固体的酸度和碱度函数都是没有完全确定的。但相对地说，这些酸度和碱度函数还是有价值的。如果考虑到上述局限性，又不过分强调数值的精度，那么作为绝对值也还是有用的。

固体酸的强度可定义为：该固体表面将吸附于其上的中性碱分子转化为它的共轭酸的能力。如果反应是通过表面质子酸迁到吸附质分子上，那么酸强度可表示成哈默特（Hammett）酸度函数 H_0 。^[1]

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[BH^+] \quad (1)$$

其中 $[B]$ 及 $[BH^+]$ 分别表示中性碱（碱性指示剂）及其共轭酸的表面浓度，而 pK_a 则为 pK_{BH^+} 。如果反应的进行是由于吸附质分子传送一电子对给表面，那么 H_0 就可表示为

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[AB] \quad (2)$$

其中 $[AB]$ 表示中性碱分子和表面Lewis酸中心或电子对受体A作用后生成AB的浓度。

固体上酸含量一般表示为固体单位重量或单位表面上所含酸中心数或毫摩尔数，可以测量已与固体酸作用的碱分子量来获得。这些量有时也笼统的称之为“酸度”。

固体酸的酸强度和酸量的测定方法主要有两种：一种是胺滴定法，用指示剂确定酸强度；另一种为气体碱吸附法。

A. 用指示剂的胺滴定法

利用某些指示剂吸附在固体表面上所呈现的颜色,可测定表面的酸强度,如果指示剂呈酸式形式的颜色,那么表面 H_0 函数数值应等于或小于该指示剂的共轭酸的 pK_a 值。 H_0 值越低相当于酸强度越强。由此可知,指示剂的颜色变化时的 pK_a 值越低,(即相当于其共轭酸的 pK_a)则固体酸的酸强度越强。例如某固体能使苧叉乙酰苯变黄($pK_a = -5.6$),而却不能使蒽醌变色,其酸强度函数 H_0 必然在 -5.6 与 -8.2 之间。具有 $H_0 < -16.04$ 的固体酸将使表2.1中所有指示剂从碱性变

表 2.1 测量酸强度用的碱性指示剂

指 示 剂	颜 色		pK_a ①	$[H_2SO_4]$ ② wt%
	碱性形态	酸性形态		
中性红	黄色	红色	+ 6.8	8×10^{-3}
甲基红	黄色	红色	+ 4.6	—
苯偶氮基苯胺	黄色	红色	+ 4.0	5×10^{-5}
<i>p</i> -二甲氨基偶氮苯	黄色	红色	+ 3.3	3×10^{-4}
2-氨基-5-偶氮甲苯	黄色	红色	+ 2.0	5×10^{-3}
苯偶氮二苯胺	黄色	紫色	+ 1.5	2×10^{-2}
结晶紫	蓝色	黄色	+ 0.8	0.1
对硝基苯偶氮-(对'硝基二苯胺)	橙色	紫色	+ 0.43	—
双亚肉桂基丙酮	黄色	红色	- 3.0	48
苧叉乙酰苯	无色	黄色	- 5.6	71
蒽醌	无色	黄色	- 8.2	90
2,4,6-三硝基苯胺	无色	黄色	-10.10	98
(<i>p</i> -)对硝基甲苯	无色	黄色	-11.35	98 ^③
间硝基甲苯	无色	黄色	-11.99	98 ^③
对硝基氟化苯	无色	黄色	-12.44	98 ^③
对硝基氟化苯	无色	黄色	-12.70	98 ^③
间硝基氟化苯	无色	黄色	-13.60	98 ^③
2,4-二硝基甲苯	无色	黄色	-13.75	98 ^③
2,4-二硝基氟化苯	无色	黄色	-14.52	98 ^③
1,3,5-三硝基甲苯	无色	黄色	-16.04	98 ^③

注① pK_a 为指示剂B的共轭酸 BH^+ 的平衡常数 ($=pK_{BH^+}$)。

② 硫酸溶液中硫酸的质量百分比,此硫酸溶液之酸强度恰等于相当的 pK_a 值。

③ 指示剂在室温时为一液体,其酸强度高于100%硫酸的酸强度。

成酸性颜色, 那么不能令表中所有指示剂变色的固体酸, 其酸强度必然有 $H_0 > +6.8$ 。

酸强度的测定方法的实验细则可参考笔者早期的著作^[2, 3]。固体超强酸, 一般都对水汽十分敏感, 其酸强度的测定必须在真空体系内进行, 置于密封玻璃管中的固体样品一经打破后即与室温下指示剂蒸汽接触, 由它在固体表面上吸附所呈现颜色的变化, 可判定其酸强度。检测时所用指示剂也一并列在表2.1中。

用上法取得酸强度后, 可立即进行胺滴定以测定固体表面上的酸中心数。该法系将固体酸粉末悬浮于苯溶液中, 其中加有指示剂, 用正丁胺进行滴定。使用不同 pK_a 值的各种指示剂就可通过胺滴定来测定各种酸强度的酸中心数。测定的实验细节, 诸如滴定时间的影响、指示剂用量、孔道大小以及水份等对测定酸量的影响可参见文献[2]。

举例来说, ZnO 和 Al_2O_3 以及不同比例的 $ZnO-Al_2O_3$ 的酸强度及

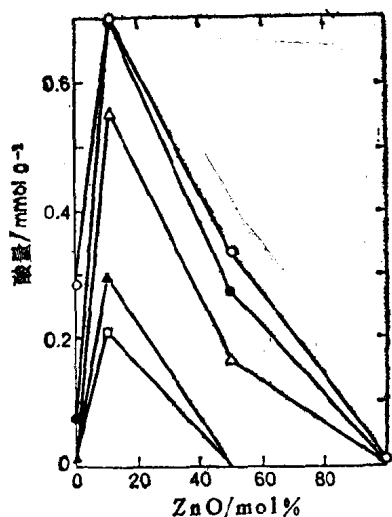


图 2.1 $ZnO-Al_2O_3$ 中不同酸强度的酸量和 ZnO mol% 的关系

—○—, $H_0 \leq 4.8$; —●—, $H_0 \leq 3.3$;
—△—, $H_0 \leq 1.5$; —▲—, $H_0 \leq 3.0$;
—□—, $H_0 \leq -5.6$

酸量的测定, 这些样品先经 773K 空气中焙烧, 测得的结果示于图 2.1 中。ZnO 含量在 10% 摩尔时, 酸量出现极大值, 而且在任何酸强度下均是如此。文献中有关酸量与催化活性间完好的对应关系的例子很多。图 2.2 即其中一例, 图中的直线说明各种双组分氧化物的催化活性随酸强度 $H_0 < -3$ 的酸中心量的增加而线性增加^[6]。

从胺滴定法测得的酸量, 是 Brønsted 酸和 Lewis 酸的总和, 因为在表面上无论质子给体或电子受体都可以和指示剂中的电子对 ($-N=$) 或胺中的 ($=N:$) 形成络合键。这种方法难于在带色的或黑色的试样上应用, 因为在这些情

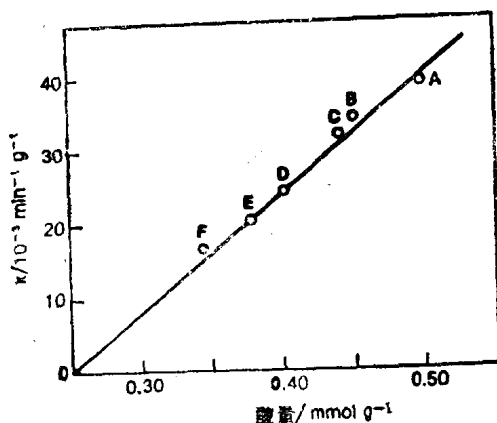


图 2.2 各种氧化物混合物催化剂上多聚甲醛解聚的一级反应
速度常数与酸强度在 $H_0 \leq -3$ 时的酸量之间的关系

A, $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$, B, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, C, $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$

D, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, E, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, F, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$

(引自 S.P. Wavekar *et al.*, *J. Res. Inst. Catal.*, 20, 223 (1972))

况下无法观察颜色的变化。然而这种困难可以用分光光度计法加以克服，或渗入已知酸强度的白色固体予以稀释。也可用胶量热滴定法来测定有色或黑色固体酸样品的酸量^[2, 7~9]。最近，Hashimoto 等开发了一种测定固体表面酸强度分布的方法，其方法为：先将固体样品悬浮于一非极性溶剂、如苯或环己烷中，再用一系列 Hammett 指示剂测定化学吸附等温线^[10]。指示剂在酸中心上的占有率可由兰格穆尔 (Langmuir) 方程来表示，其中既包含了酸强度也包括了指示剂的浓度。Hammett 指示剂的化学吸附等温线可以转换成酸强度垒积分分布曲线。曾应用此法测定 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的酸强度分布，此等分布范围颇广 $-15 \leq H_0 \leq -3$ 。Rys 和 Steinegger 提出一种模型，以求关联 Hammett，指示剂在载有质子酸的固体上的吸附，与指示剂在酸溶液中质子化之间的关系。从该关联得知分散在水溶液中的 Amberlyst-15 的酸强度相当于 35% 硫酸溶液。

B. 气相碱性物吸附法

某碱性气体在酸中心上吸附时，吸附在强酸中心上的比在弱酸中