

固 体 酸 碱

及 其 催 化 性 质

〔日〕 田部 浩三 著

化学工业出版社

固 体 酸 碱

及 其 催 化 性 质

〔日〕 田部 浩三 著

赵君生 张嘉郁 译

庞 礼 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 简 介

本书是一部有关固体酸碱的专著。全书分六章：固体的酸和碱；固体表面酸性的测定；固体表面碱性的测定；酸中心和碱中心，它们的结构与酸-碱性；酸-碱性和催化活性，选择性之间的相互关系；最后讨论了结论和今后的问题。本书可供从事石油化学和催化科学的研究、技术人员参考，也可供有机化学、物理化学及催化专业的师生阅读。

〔日〕田部 浩三

Solid Acids and Bases

Their Catalytic Properties

东立讲谈社 (Kodansha) 1970年

固 体 酸 碱

及其催化性质

赵君生 张嘉郁译

鹿 礼 校

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₃₂印张5¹/₂字数120千字印数1-14,750

1979年5月北京第1版1979年5月北京第1次印刷

书号15063·3068定价0.58元

序 言

早已发现固体酸可用作烃类裂化、烯烃异构化、聚合、水合、芳烃烷基化、醇类脱水等许多重要反应的催化剂。近二十多年来，固体酸催化作用的广泛研究对于基础理论研究和工业发展尤其是在石油化学领域已作出了较大的贡献。最近，发现的许多新型固体酸，已有效地用作很多种化学反应的催化剂。

对于催化活性、选择性和催化剂表面的酸性（酸性部位的数量、强度和类型——质子酸或路易斯酸）相互关系的系统研究，已有可能不同程度地根据这些酸的性质来鉴定最佳的催化剂。为什么象金属氧化物、硫酸盐等这样一些看来是中性的固体物质，会呈现显著的酸性和催化活性呢？这个问题通过对酸中心结构的研究并与均相酸催化作用动力学的对比是可以作出解释的。

在固体碱催化作用方面，根据已完成的不太多的工作可预计，固体碱作为许多重要反应的有效催化剂也将获得进一步的应用。目前，对于固体碱催化活性和碱性的研究采取了类似于固体酸催化剂的研究方法。

本书将对固体的酸碱性以及它们的催化活性和选择性在研究方面的最近进展情况加以综述，并详细介绍固体酸、碱催化剂的效能及其特征。

作者希望这部专著对从事有机化学、无机化学、物理化

学、石油化学和催化方面的化学家、大学生以及所有对固体表面酸碱性感兴趣的人都能有所帮助。

.....

北海道大学化学系

田部 浩三

一九七〇年六月于札幌

目 录

序言

第一章 固体的酸和碱	1
第二章 固体表面酸性的测定	5
2.1 酸强度	5
2.1.1 目测变色法	5
2.1.2 分光光度法	7
2.1.3 碱性气体吸附法	11
2.1.4 其它方法	13
2.2 酸量	14
2.2.1 胺滴定法	14
2.2.2 有色样品的胺滴定法	18
2.2.3 在水溶液中的滴定	21
2.2.4 碱性气体的吸附和脱附	21
2.2.5 其它方法	25
2.3 质子酸和路易斯酸部位	25
2.3.1 质子酸的单独测定	26
2.3.2 路易斯酸的单独测定	27
2.3.3 单独测定B酸和L酸的方法	29
2.4 酸强度和酸量之间的相互关系	31
第三章 固体表面碱性的测定	37
3.1 碱强度	37
3.1.1 指示剂法	37
3.1.2 苯酚蒸气吸附法	39
3.2 碱量	40

3.2.1	滴定法	40
3.2.2	离子交换法	43
3.2.3	酸吸附法	43
3.2.4	量热滴定法	44
第四章	酸中心与碱中心, 它们的结构与酸-碱性	47
4.1	金属氧化物与硫化物	47
4.1.1	氧化铝	47
4.1.2	碱土金属氧化物	53
4.1.3	其它氧化物与硫化物	57
4.2	混合金属氧化物	61
4.2.1	氧化硅-氧化铝	61
4.2.2	氧化铝-氧化硼, 氧化硅-氧化锆与氧化硅-碱土 金属氧化物	70
4.2.3	其它混合的金属氧化物	74
4.3	天然粘土 (沸石等)	77
4.4	金属硫酸盐与磷酸盐	84
4.4.1	金属硫酸盐	84
4.4.2	金属磷酸盐	93
4.5	其它	95
4.5.1	碳酸盐、氢氧化物与卤化物	95
4.5.2	润载酸	98
4.5.3	活性炭	100
第五章	酸-碱性和催化活性、选择性之间的相互关系	108
5.1	固体酸的催化作用	108
5.1.1	酸量和催化活性之间的相互关系	108
5.1.2	酸部位的强度和催化活性之间的相互关系	123
5.1.3	酸部位的类型和催化活性之间的相互关系	129
5.1.4	固体酸催化剂的选择性和特征	136
5.2	固体碱的催化作用	141

5.2.1 固体碱催化的反应.....	141
5.2.2 催化活性和碱性之间的相互关系.....	146
5.3 固体酸-碱双功能催化作用	151
第六章 结论和今后的问题	166

第 一 章

固体的酸和碱

文献中有许多酸和碱的定义,其中阿雷尼乌斯 (Arrhenius)^[1], 富兰格林 (Franklin)^[2], 布朗斯台德 (Brønsted)^[3], 格尔曼 (Germann)^[4], 路易斯 (Lewis)^[5], 乌沙诺维奇 (Ussanowitch)^[6], 边鲁姆 (Bjerrum)^[7], 约翰逊 (Johnson)^[8], 勒克斯 (Lux), 弗勒德 (Flood) 等人和汤姆林森 (Tomlinson)^[9], 沙坦施坦因 (Shatenshtein)^[10] 和皮尔逊 (Pearson)^[11] 的酸、碱定义是最著名的。一个固体酸,通常我们可以把它理解为一种能使碱性指示剂变色,或者能使碱发生化学吸附的固体。比较严格的是按布朗斯台德和路易斯的定义:一个固体酸具有给出质子或接受电子对的倾向;而一个固体碱具有接受质子或给出电子对的倾向。这些定义对于理解各种固体所显示的酸、碱现象是适当的,对于清楚地描述固体酸、碱的催化作用也是适用的。

根据上述定义将固体酸碱汇总于表1-1和表1-2。后面的几章将要详细论述各种固体表面上酸、碱中心的数量、强度和性质,以及这些特性与物质纯度、制备方法、热处理、压缩和辐射的关系。

第1组中的固体酸已有悠久的历史,它们包括天然存在的粘土类矿物。虽然沸石只是最近才开始研究的,但是第1组固体酸中的某些矿物早在二十世纪以前就已作过研究,特

表 1-1 固 体 酸

1.天然粘土类矿物: 高岭土, 膨润土, 活性白土(attapulgit), 蒙脱石, *脱色土(Clarit), 漂白土 (fuller's earth), 沸石
2.润载的酸(Mounted acids): 润载在二氧化硅, 石英砂, 氧化铝或硅藻 土上的 H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$
3.阳离子交换树脂
4.氧化物的混合物: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MoO}_2 \cdot \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$
5.无机化学品: ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , As_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , ZnS , CaS , CaSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 , CdSO_4 , SrSO_4 , ZnSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , BaSO_4 , KHSO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CaCO_3 , BPO_4 , FePO_4 , CrPO_4 , $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, AlCl_3 , TiCl_3 , CaCl_2 , AgCl , CuCl , SnCl_2 , CaF_2 , BaF_2 , AgClO_4 , $\text{Mg}_2(\text{ClO}_4)_2$
6.活性炭 300℃下焙烧的炭

* Clarit 德国Süd-Chemie A. G. München一种漂白土。

别是在一九二〇年以后, 针对它们的催化活性又作了许多研究。第1组中固体酸的主要成分是氧化硅和氧化铝。人们所熟知的合成氧化硅-氧化铝固体酸催化剂列在第4组中, 第4组中还包括最近发现的显示酸性和催化活性的许多氧化物的混合物。在第5组中包括许多无机化学品, 例如金属氧化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐和磷酸盐。近来, 发现这组中许多化合物作为催化剂具有特殊的选择性。

表 1-2 固 体 碱

1. 润载的碱: 润载在二氧化硅或氧化铝上的NaOH、KOH, 分散在二氧化硅、氧化铝、活性炭、 K_2CO_3 上或油中的碱金属和碱土金属, 载在氧化铝上的 NR_3 、 NH_3 、 KNH_2 , 载在二氧化硅上的 Li_2CO_3
2. 阴离子交换树脂
3. 氧化物的混合物: $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, $SiO_2 \cdot MgO$, $SiO_2 \cdot CaO$, $SiO_2 \cdot SrO$, $SiO_2 \cdot BaO$
4. 无机化学品: BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $KNaCO_3$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, KCN
5. 活性炭 900℃下焙烧的或用 N_2O 、 NH_3 或 $ZnCl_2-NH_4Cl-CO_2$ 活化的炭

在有关固体碱的表1-2中, 也许应该特别提到第4组的碱土金属氧化物, 这些金属氧化物的碱性和催化作用最近做过研究。氧化铝, 氧化锌和氧化硅-氧化铝具有酸碱双重性的这一事实, 对于酸-碱双功能催化作用是特别重要的。可以预期, 在测定酸、碱性的方法方面所取得的显著进展, 将会有助于发现更多的固体酸和碱。

参考文献

1. R. P. Bell, *Acids and Bases*, p. 5, Methuen, 1952.
2. E. C. Franklin, *Am. Chem. J.*, 20, 820 (1898); 47, 285 (1912); *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 820 (1905); 46, 2137 (1924).
3. J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chim.*, 42, 718 (1923); *J. Phys. Chem.*, 30, 777 (1926); *Chem. Rev.*, 5, 231, 284 (1928); *Z. Phys. Chem.*, A169, 52 (1934).
4. A. F. O. Germann, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 2461 (1925).
5. G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.*, 226, 293 (1938); *Valency and Structures of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., 1923.
6. M. Ussanowitch, *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Transl.)*, 9, 182 (1939); H. Gehlen, *Z. Phys. Chem.*, 203, 125 (1954).
7. J. Bjerrum, *Fys. Tidssk.*, 48, 1 (1950); B. Sansoni, *Naturwissenschaften*, 38, 461 (1951).

8. R. E. Johnson, T. H. Norris and J. L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3052 (1951).
9. H. Lux, *Z. Elektrochem.*, **45**, 303 (1939); H. Flood and T. Förland, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 592, 781 (1947); J. W. Tomlinson, *The Physical Chemistry of Melts* (A symposium on molten slags and salts), p. 22, Institution of Mining and Metallurgy, 1953.
10. A. I. Shatenshtein, *Advances in Physical Organic Chemistry*, vol. 1, p. 174, Academic Press, 1963.
11. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).

第二章

固体表面酸性的测定

全面地描述固体表面的酸性必需要测定酸性中心的强度、数目和类型（质子酸或路易斯酸）。

2.1 酸强度

按照沃林 (Walling)^[1] 的描述, 固体催化剂的酸强度就是指固体表面的酸性中心使吸附的中性碱转变成成为它的共轭酸的能力。如果这一反应是通过质子从固体表面转移到被吸附物的话, 则可用哈默特 (Hammett)^[2] 酸度函数 H_0 来表示:

$$H_0 \equiv -\log a_{H^+} f_B / f_{BH^+} \quad (2.1)$$

或
$$H_0 = pK_a + \log [B] / [BH^+] \quad (2.2)$$

式中, a_{H^+} 是质子的活度, $[B]$ 和 $[BH^+]$ 分别代表中性碱及其共轭酸的浓度, f_B 和 f_{BH^+} 是相应的活度系数。如果反应是通过电子对从被吸附物转移到固体表面, 则 H_0 可表示为:

$$H_0 \equiv -\log a_A f_B / f_{AB} \quad (2.3)$$

或
$$H_0 = pK_a + \log [B] / [AB] \quad (2.4)$$

式中, a_A 是路易斯酸或电子对接受体的活度。

2.1.1 目测变色法

吸附在固体表面上的合适指示剂显示的颜色是该固体酸强度的衡量。如果指示剂显示酸型色, 那么固体表面酸强度

函数 H_0 一定等于或低于指示剂的 pK_a 。显然, H_0 值越低, 相应的酸强度越大。因此, 以这种方式变色的指示剂, 其 pK_a 值愈小, 则所测的固体表面酸强度就愈强。例如, 能使苯叉乙酰苯 ($pK_a = -5.6$) 变黄而不能使蒽醌 ($pK_a = -8.2$) 变色的固体, 其酸强度 H_0 值就在 -5.6 到 -8.2 之间。如果一个固体的酸强度 $H_0 \leq -8.2$, 则它能使表2-1中的所有的指示剂从碱型色变成酸型色, 反之, 如果某一个固体不能使表2-1中的所有的指示剂改变颜色的话, 则其酸强度 H_0 就等于 $+6.8$ 或者更弱一些 ($H_0 > +6.8$)。

实际测定方法是把大约0.2克^①粉末状样品放进试管中, 加入2毫升约含0.2毫克指示剂的非极性溶剂, 然后稍加摇动。如果上述步骤全做到了, 那么, 吸附一定进行得非常迅速, 指示剂的碱型和酸型间的颜色变化则非常显著。使用的碱性指示剂就是表2-1中列出的那些。测定固体催化剂酸强度常用的溶剂有苯、异辛烷、十氢化萘和环己烷。 H_R 指示剂 (和酸起反应形成正碳离子的一系列烯丙基醇) 在某些专门的应用中用来测定酸强度也是可以的^[3]。

上述的指示剂法最初是由沃林^[1]、韦尔-马勒布 (Weil-Malherbe) 和韦斯 (Weiss)^[4]、艾克比 (Ikebe) 等人^[5]报道的, 现已得到许多人的广泛使用。用这个方法测得的一些固体的酸强度列在表2-2中^[6-9]。虽然该法受下一节将要提到的各种限制因素的约束, 但是用它能够很方便地测定出相对的酸强度。当催化剂样品本身是有色的或为黑色时, 通常的颜色变化是难于观察的。但是, 通过把催化剂样品和已知酸度的白色物质混合 (见2.2.2) 在一起, 或者通过使用分

① 原文误写为毫升。——译者注

表 2-1 测定酸强度①所用的碱性指示剂

指 示 剂	颜 色		pK_a	[H ₂ SO ₄]② %
	碱型	酸型		
中 性 红	黄	红	+6.8	8×10^{-8}
甲 基 红	黄	红	+4.8	—
苯偶氮基萘胺	黄	红	+4.0	5×10^{-5}
对二甲氨基偶氮苯(二甲基黄或奶油黄)	黄	红	+3.3	3×10^{-4}
2-氨基-5-偶氮甲苯	黄	红	+2.0	5×10^{-3}
苯偶氮二苯胺	黄	紫	+1.5	2×10^{-2}
4-二甲基胺偶氮-1-萘	黄	红	+1.2	3×10^{-2}
结 晶 紫	蓝	黄	+0.8	0.1
对硝基苯偶氮-(对'硝基)二苯胺	橙	紫	+0.43	—
对肉桂叉丙酮	黄	红	-3.0	48
苯叉乙醚苯	无色	黄	-5.6	71
葱 醌	无色	黄	-8.2	90

① 邻氮苯胺 ($pK_a = -0.17$) 和对氮邻硝基苯胺 ($pK_a = -0.91$) 不适合作指示剂, 因为它们的酸型是无色的。

② 酸强度相应于 pK_a 值的硫酸溶液中 H₂SO₄ 的重量百分数。

光光度法 (将在下节介绍), 就可以把观察颜色的困难减少到最低程度。

这里, 我们想说明一下, 采用这种方法测出酸强度后, 立刻用胺滴定法 (见 2.2.1) 来测定酸部位的数目, 将是很方便和理想的。

2.1.2 分光光度法

哈默特指示剂测定中的固体表面酸强度是凭视觉观察的, 考虑到它所带来的特有的不准确性, 有人对吸附在几种氧化硅-氧化铝和硅胶上的染料的特征吸收光谱进行了研究^[10,11] 表 2-3 中所列的哈默特指示剂, 是从异辛烷或苯溶剂中吸附到透明的催化剂薄片上。当这类指示剂的 pK_a 值等

表 2-2 一些固体的酸强度

固 体 酸	H_0	参考 文献号
原始高岭土	-3.0~-5.6	6
氢型高岭土(Hydrogen Kaolinite)	-5.6~-8.2	6
原始蒙脱土	+1.5~-3.0	6
氢型蒙脱土(Hydrogen Montmorillonite)	-5.6~-8.2	6
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	<-8.2	6
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	<-8.2	6
$\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$	+1.5~-3.0	6
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{SiO}_2$ 1.0毫升/克	+1.5~-3.0	6
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ 1.0毫升/克	-5.6~-8.2	6
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 1.0毫升/克	<-8.2	6
$\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 350℃焙烧	+6.8~-3.0	7
$\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 460℃焙烧	+6.8~+1.5	7
ZnS 300℃焙烧	+6.8~+4.0	8
ZnS 500℃焙烧	+6.8~+3.3	8
ZnO 300℃焙烧	+6.8~+3.3	9
TiO_2 400℃焙烧	+6.8~+1.5	9

于或大于固体酸表面的特有 H_0 时, 则为酸式吸附。图2-1是吸附在氧化硅-氧化铝 (含 12% Al_2O_3) 上的苯偶氮基萘胺 ($\text{p}K_a = +4.0$) 的吸收光谱^[10]。曲线 a 和 b 是分别在异辛烷和乙醇-盐酸溶液中获得的指示剂的碱式光谱和酸式光谱。在这种情况下曲线 c 清楚地表明指示剂全部为酸式吸附。

吉兹塞柯 (Dzisko) 等人用表 2-3 中的各种碱性指示剂通过分光光度法测定了金属氧化物混合物的酸强度^[12]。测得的酸强度的顺序是 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \sim \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 > \text{BeO} \cdot \text{SiO}_2 \sim \text{MgO}_2 \cdot \text{SiO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 > \text{SnO} \cdot \text{SiO}_2 \sim \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

小林 (Kobayashi) 研究了在非极性溶剂中被有机碱正

表 2-3 分光光度法测定酸强度用的碱性指示剂

指 示 剂	pK_b	pK_R^+
苯偶氮基苯胺	+ 4.0	
对-二甲氨基偶氮苯	+ 3.3	
氨基偶氮苯	+ 2.8	
苯偶氮二苯胺	+ 1.5	
对-硝基苯胺	+ 1.1	
邻-硝基苯胺	- 0.2	
对-硝基二苯胺	- 2.4	
2,4-二氯-6-硝基苯胺	- 3.2	
对-硝基偶氮苯	- 3.3	
2,4-二硝基苯胺	- 4.4	
苯叉乙酰苯	- 5.6	
对-苯甲酰联苯	- 6.2	
葱 醌	- 8.1	
2,4,6-三硝基苯胺	- 9.3	
3-氯-2,4,6-三硝基苯胺	- 9.7	
对硝基甲苯	-10.5	
硝 基 苯	-11.4	
2,4-二硝基甲苯	-12.8	
三苯基甲醇		- 6.6
二苯基甲醇		-13.3
2,4,6-三甲苯基甲醇		-17.4

丁胺部分覆盖的氧化硅-氧化铝上所吸附的二甲基黄、甲基红、溴苯酚兰的吸收光谱,并且发展了一个测定酸强度和总酸量的方法^[13]。假设正丁胺(B)、指示剂(I)分子是与酸部位($\overline{HS}$)、碱部位($\overline{S}$)相平衡,他导出以下的方程式:

$$Cx^2 - K_1(A - C)x - K_1A/K_2 = 0 \quad (2.5)$$

式中, C 是固体表面上胺的浓度, x 是指示剂光谱中酸性色与碱性色的比值, A 是酸部位的浓度。 K_1 和 K_2 分别为 $[I\overline{HS}][S]/$