

## 讲 座

## 固体催化剂的研究方法

## 第四章 化学吸附与表面酸性测定(下)

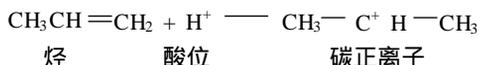
余励勤,李宣文

(北京大学化学与分子工程学院,北京 100871)

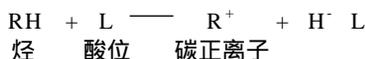
## 第二部分 固体催化剂表面酸性的测定

在固体酸催化以及含酸功能的双功能催化过程中,催化剂及其载体表面中心的酸碱性质会直接决定催化剂的催化性能。因此,在研究催化剂的作用原理、改进现有的和研制新型的固体酸催化剂、以及在研究新型酸催化材料酸位的性质、来源及结构等方面,都离不开对表面酸性的表征。通常,对固体酸表面酸性的表征包括酸位的类型、酸强度、酸量、酸位的微观结构四个方面。

酸位的类型分类有多种方法,如质子酸、路易斯酸、软酸、硬酸等。从研究酸式催化反应的角度,我们将酸位的类型分成质子酸和路易斯酸。研究表明,通常酸式催化反应是通过生成碳正离子中间体的机理进行的。这就要求固体酸催化剂具有促进反应分子转化为碳正离子的能力,例如在烃转化反应中,固体酸催化剂的酸中心可能通过两种不同的方式使烃分子转化成碳正离子。一种是给出质子使烃分子质子化,例如:



另一种方式是从烃分子中通过接受一对电子抽出一个负氢离子,例如:



这样,按照固体酸表面酸位起作用的方式,将酸位分成两种类型,即质子酸(简称 B 酸)和路易斯酸(简称 L 酸)。质子酸位是质子的给予体;路易斯酸位是电子对受体。

酸强度是指给出质子(B 酸)或是接受电子对(L 酸)的能力。不同的测定方法采用不同的物理化学参数来表征。例如在指示剂法中用酸度函数  $H_0$ ;在量热法中用微分吸附热,而在程序升温脱附法中用脱附峰的最大峰位时的温度或脱附活化能来表示……。

酸量又称酸度或酸密度,按实际需要可用不同的单位,如单位质量或单位表面积样品上酸位的量,记以  $\text{mmol/g}$  或  $\text{mmol/cm}^2$ ,又如对沸石样品,可用单位晶胞上的酸位数表示。

固体表面酸位往往是不均匀的,有强有弱。为全面描述其酸性,需测定酸量对酸强度的分布。

为了对固体表面酸性有更深入更本质的了解,还需对酸位的微观结构进行分析。例如,通过应用多种物理化学方法

进行研究,了解酸性沸石的质子酸部位主要是与硅铝骨架相连的桥羟基,路易斯酸酸位则是骨架上或骨架外配位不饱和的铝物种如  $\text{AlO}^+$ 、 $\text{Al}_x\text{O}_y$  等或其它骨架外阳离子。

随着化工及石油炼制、石油化工的发展,特别是近年来对环境友好化学过程的推动,要求设计研制新的催化剂以减少对环境的污染,给固体酸催化剂的研究与开发注入新的活力,加上新的物理化学研究方法与科学仪器不断改进,使得固体酸表面酸性的测定方法不断进步。至今已建立了许多酸性测定法,其中比较常用和重要的有吸附指示剂滴定法、程序升温热脱附法、红外光谱法、吸附微量热法、热分析方法、核磁共振谱等,如表 1 所示。由于固体表面酸的结构比

表 1 常用的固体表面酸酸性的测定方法

方 法	表 征 内 容
吸附指示剂正丁胺滴定法	酸量、酸强度
吸附微量热法	酸量、酸强度
热分析(TA、DTA、DSC)方法	酸量、酸强度
程序升温热脱附	酸量、酸强度
羟基区红外光谱	各类表面羟基、酸性羟基
探针分子吸附红外光谱	B 酸、L 酸、沸石骨架上、骨架外 L 酸
$^1\text{HMASNMR}$	B 酸量、B 酸强度
$^{27}\text{AIMASNMR}$	区分沸石的四面体铝、八面体铝(L 酸)

较复杂,可能同时存在 B 酸和 L 酸位,而每种酸位的强度并不单一。一个理想的成功的酸性测定方法要求能区别 B 酸和 L 酸,对每种酸型酸强度的标度物理意义准确,能分别定量地测定它们的酸量和酸强度分布。上述的每种方法都具有某方面的优势,但都存在缺陷,不可能对固体酸的酸性进行全面的、完全定量的表征。因此需要了解每种方法的长处和短处,根据需要进行选取,有时还需选用两个或两个以上的方法配合起来使用。关于酸性测定比较重要的文献<sup>[20~25]</sup>不断发表。



[作者简介] 余励勤(1936 - ),女,广东省顺德县人,大学,教授,曾在荷兰莱顿大学和香港浸会大学进行合作研究。专长:多相酸式催化。主要研究领域:沸石催化剂及其催化作用。发表论文多篇,获发明专利三项(合作)。曾获国家教委科学技术进步二等奖。电话 010 - 62752980,电子信箱 liqin@chemms.chem.pku.edu.cn。

下面分别介绍吸附指示剂正丁胺滴定法、吸附微量热法、红外光谱法,其它将在本系列讲座的有关部分介绍。

### 1 吸附指示剂胺滴定法

早在 50 年代初, Walling 提出利用吸附在固体酸表面的 Hammett 指示剂的变色的方法来测定固体表面酸的酸强度; Tamele 用对二甲氨基偶氮苯为指示剂,以正丁胺滴定悬浮在苯溶剂中的固体酸来测定酸量。随后 Benesi 做了重大的改进,先让催化剂样品分别与不同滴定度的正丁胺达到吸附平衡,再采用一系列不同 pKa 值的 Hammett 指示剂来确定等当点。这样就可以用比较短的时间测得酸强度分布,形成了一个测定固体表面酸酸强度分布的吸附指示剂正丁胺滴定法<sup>[20-24]</sup>,又称非水溶液胺滴定法。由于操作比较简便,指示剂法广泛被采用。但是这个方法从理论依据到试验操作都有不少缺陷,只有对此了解清楚,正确地使用,才能得到有价值的信息。几十年来,这个方法有了一些改进,包括使用超声波振荡器加快吸附平衡的到达,随着超强固体酸的出现选用硝基取代苯类具更弱碱性的化合物作为指示剂,针对不同的样品体系选用合适的滴定用有机胺和溶剂等。另外,采用分光光度法代替目测来测定等当点愈来愈受到重视。

#### 1.1 基本原理

##### 1.1.1 酸强度

将固体表面酸的酸强度定义为固体表面的酸中心使吸附其上的中性(不荷电的)碱指示剂转变成为其共轭酸的能力。用 Hammett 酸度函数  $H_0$  来表示<sup>[20a]</sup>。

酸度函数  $H_0$  原来是用来表征强酸溶液的酸强度的<sup>[26]</sup>。Hammett 和 Deyrup 利用一系列具有不同碱性的有机碱作指示剂,通过测定酸溶液使指示剂质子化生成其共轭酸的能力表示其酸强度。

指示剂 B 本身呈碱型(或中性)色,加上一个质子后转变成其共轭酸  $BH^+$ ,呈酸型色。指示剂碱性的强度用其共轭酸  $BH^+$  的离解常数的负对数 pKa 来表示。指示剂碱与其共轭酸存在以下平衡:



平衡常数也是共轭酸  $BH^+$  的离解常数

$$K_a = \frac{a_B a_{H^+}}{a_{BH^+}} = \frac{f_B c_B a_{H^+}}{f_{BH^+} c_{BH^+}} \quad (2)$$

式中,  $a$  为活度;  $f$  为活度系数;  $c$  为浓度。

$$pK_a = -\log \frac{c_B}{c_{BH^+}} - \log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \quad (3)$$

当指示剂加到酸溶液中,建立新的平衡,而式(1)到式(3)的关系仍成立。酸溶液使指示剂质子化的程度可通过测定碱型与酸型的浓度比  $c_{BH^+}/c_B$  来鉴定。对给定指示剂, pKa 是定值,  $c_{BH^+}/c_B$  的数值由式(3)中最后一项来决定。于是定义

$$H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \quad (4)$$

也可写成

$$H_0 = pK_a - \log \frac{c_{BH^+}}{c_B} \quad (5)$$

从式(5)可见,  $H_0$  愈小,则  $c_{BH^+}/c_B$  愈大,即酸溶液使指示剂质子化成  $BH^+$  的程度愈高,酸性愈强。所以称  $H_0$  为酸度函数,是表征溶液酸强度的对数标度。

将  $H_0$  推广应用到固体表面酸,这时假设指示剂是吸附到固体酸表面并达到吸附平衡,其平衡时表面的质子酸位( $H^+$ )与指示剂(B)反应的关系仍符合式(1)到式(5)。当固体表面酸与给定 pKa 值的指示剂作用后,可能有三种情况:(1)固体酸表面呈酸型色,这说明  $c_{BH^+} > c_B$ ,称固体酸的酸度函数  $H_0 < pK_a$ ; (2)呈过渡色,则  $c_{BH^+} \approx c_B$ ,  $H_0 = pK_a$ ; (3)呈碱型色,则  $c_{BH^+} < c_B$ ,  $H_0 > pK_a$ 。

这样,便可用指示剂的 pKa 值来表示  $H_0$  值。指示剂的共轭酸的 pKa 值愈小,其碱性愈弱,能使其质子化成酸型的固体酸则愈强。于是选用一系列碱性由强到弱其共轭酸的 pKa 值由大到小的指示剂与固体酸作用,通过颜色变化便可确定固体酸的酸强度范围。

能用作这类碱性指示剂的条件,除要求其酸型色比碱型色有明显的变化外,还要求酸型与碱型的活度系数之比为一常数,即

$$\frac{f_{B_1 H^+}}{f_{B_1}} = \frac{f_{B_2 H^+}}{f_{B_2}} = \frac{f_{B_3 H^+}}{f_{B_3}} \dots \quad (6)$$

这是由于指示剂的 pKa 值采用“重叠交错”法测定所要求的<sup>[26]</sup>。式中  $B_1, B_2, B_3$  表示不同的指示剂。所谓 Hammett 指示剂是指能满足上述要求的指示剂,列于表 2。

表 2 用于测定酸强度的碱性指示剂<sup>[20(a), 24]</sup>

指示剂	颜色		pKa	相当硫酸的质量分数*/%
	碱型	酸型		
中性红	黄	红	+6.8	$8 \times 10^{-8}$
甲基红	黄	红	+4.8	—
苯偶氮基萘胺	黄	红	+4.0	$5 \times 10^{-5}$
对-二甲氨基偶氮苯(二甲基黄)	黄	红	+3.3	$3 \times 10^{-4}$
2-氨基-5-偶氮甲苯	黄	红	+2.0	$5 \times 10^{-3}$
苯偶氮二苯胺	棕黄	紫	+1.5	$2 \times 10^{-2}$
4-二甲基胺偶氮-1-萘	黄	红	+1.2	$3 \times 10^{-2}$
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	—
二苯基壬四烯酮	橙黄	砖红	-3.0	4.8
亚苄基乙酰胺	无	黄	-5.6	71
葱醌	无	黄	-8.2	90
2,4,6-三硝基苯胺	无	黄	-10.10	—
对-硝基甲苯	无	黄	-11.35	—
间-硝基甲苯	无	黄	-11.99	—
对-硝基氟苯	无	黄	-12.44	—
对-硝基氯苯	无	黄	-12.70	—
间-硝基氯苯	无	黄	-13.16	—
2,4-二硝基甲苯	无	黄	-13.75	—
2,4-二硝基氟苯	无	黄	-14.52	—
1,3,5-三硝基甲苯	无	黄	-16.04	—

\*酸强度等于该 pKa 值的硫酸溶液中  $H_2SO_4$  的质量分数。



$H_0$  酸度函数严格来说只能用于表征 B 酸。但是 L 酸也能使某些指示剂变色,而使其变色的酸强度则不一定能用该指示剂的  $pK_a$  值表示。Deno 及其合作者提出了另一系列芳基醇类化合物指示剂和相应的酸度函数  $H_R$  [21~23,25]。 $H_R$  指示剂只与质子酸起作用,与 L 酸不起作用。例如硅酸铝催化剂能使三苯甲醇呈黄色,而活性氧化铝则不能使  $H_R$  指示剂呈黄色,是因为  $Al_2O_3$  上的酸中心是 L 酸。

以上两系列指示剂用于固体酸测定时,观察的是其吸附在表面的颜色,又称吸附指示剂。

### 1.1.2 酸强度分布

固体表面酸的酸量通过有机胺滴定法测得,采用已知  $pK_a$  值的吸附指示剂,以碱强度比指示剂强的有机胺(最常用的是正丁胺,也可按实际需要选用别的胺,如测沸石外表面酸性用三丁基胺等)对悬浮在惰性溶剂中的固体酸粉末进行滴定。吸附在固体酸表面的指示剂呈酸性色,使指示剂刚刚恢复到过渡型色时的胺的滴定度,即为酸强度  $H_0$  小于或等于该指示剂的  $pK_a$  值的酸量。用具有不同  $pK_a$  值的指示剂进行滴定可以测定出不同酸强度范围的酸量-酸强度分布。

由于胺滴定法的反应是在两相间进行,要达到反应平衡相当慢,特别是快到等当点时,每加一滴滴定剂都需等待一定时间,要完成一个酸碱滴定相当费时,要测酸强度分布耗时更多。为此, Benesi [22] 发展了一种称“渐近法”的技术来测定酸强度分布,其原理如下。

称取若干份样品依次加入不同且等差的滴定度的正丁胺溶液,使各份样品被中和的程度不同,由不足到接近等当点到过量。经充分振荡达到平衡后,再分别取样加入指示剂,检查每份样品分别与各指示剂作用后颜色的变化,确定由不同指示剂滴定得到的等当点。当试验用样品的份数不够多时,各份样品的滴定度间隔较大,得到的等当点是比较粗的。再按需要称取若干份样品,在初测得到的等当点附近截取适当的滴定度范围,按上述方法再进行一遍,直到测得的等当点范围足够窄为止。

与普通的酸碱滴定比,固体表面酸的滴定有以下特点。

(1) 反应达到平衡比较慢,要多采取措施加快平衡的到达,下面将进一步讨论这个问题。

(2) 固体表面酸会含有比较强的酸位需用非常弱的碱性指示剂(如  $pK_a = 3$ )进行滴定。这些指示剂的碱性会比  $H_2O$ (其共轭酸  $H_3O^+$  的  $pK_a = -1.7$ )弱, $H_2O$  的存在会与指示剂发生竞争吸附,中毒酸强度  $H_0 = -1.7$  的酸中心而干扰测定结果。所以所用试剂都需脱水干燥,操作过程中应防止样品暴露于大气中。

(3) 用作滴定剂的正丁胺能与 B 酸和 L 酸反应,所测得酸量是两种酸之和。

## 1.2 仪器及试验操作

利用本试验方法可按需要分别测定酸强度、总酸量和酸强度分布。

### 1.2.1 酸强度测定

#### 1.2.1.1 目测法

样品过 100 目筛(最好过 300 目以上)按要求的活化条

件进行活化,置保干器冷却到室温。悬浮催化剂样品用的溶剂可采用石油醚、正庚烷、正己烷、环己烷、苯等,所用溶剂事先用活化过的 A 型分子筛干燥。某些超强酸样品在这些溶剂中会显色,无法采用。测试  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  类样品时有人使用磺酰氯(sulfonyl chloride) [27] 或二氯亚砷 [28]。

快速将约 0.1 g 样品放进透明无色的小试管中,加入约 2 ml 溶剂覆盖,加入几滴指示剂的苯溶液(指示剂的质量分数为 0.1%),摇动,观察样品表面颜色的变化。通常从  $pK_a$  值最小的指示剂试验起,按  $pK_a$  值由小到大的顺序进行试验。若指示剂呈酸性色,则样品的酸度函数  $H_0$  等于或低于该指示剂的  $pK_a$ ,这样,其它  $pK_a$  较大的指示剂不用试了。若呈碱性色,说明样品的酸强度为  $H_0 > pK_a$ ,需按  $pK_a$  顺序试验下一个指示剂,直到能使其呈酸性色,则样品酸强度为  $H_0 < pK_a$ 。例如某固体酸能使 1,3,5-三硝基甲苯呈黄色,则此样品为固体超强酸,  $H_0 = -16.04$ 。如某样品不能使亚苾基乙酰苯变色而能使二苾基四烯酮呈砖红色,该样品的酸强度记作  $-5.6 < H_0 < -3.0$ 。

#### 1.2.1.2 分光光度法 [29,30,32]

当目测法对指示剂颜色判断有困难或不准确时,特别是使用  $pK_a = 5.6$  的指示剂时,使用紫外-可见分光光度法会得到更准确的结果。分光光度法使用的指示剂见表 3。

表 3 分光光度法使用的指示剂

指示剂	$pK_a$	谱带峰位/nm	
		碱型	酸型
苾基偶氮萘胺	+4.0	411	537 <sup>[30]</sup>
对-二甲氨基偶氮苯	+3.3		
氨基偶氮苯	+2.8	370	495,315 <sup>[31]</sup>
苾基偶二苾胺	+1.5	400	530 <sup>[31]</sup>
对-硝基苾胺	+1.1		
邻-硝基苾胺	-0.2		
对-一硝基二苾胺	-2.4	370	460 <sup>[31]</sup>
2,4-二氯-6-硝基苾胺	-3.2		
三苾甲醇	-3.3	215,260	410,430 <sup>[29]</sup>
对硝基偶氮苯	-3.3	340	510 <sup>[32]</sup>
2,4-二硝基苾胺	-4.4		415 <sup>[29]</sup>
亚苾基乙酰苯	-5.6	300	430 <sup>[31]</sup>
对-苾基乙酰苯	-6.2		405 <sup>[31]</sup>
葱醌	-8.1	265	470 <sup>[29]</sup>
2,4,6-三甲苾醇	-8.7	265	
2,4,6-三硝基苾胺	-9.3		
3-氯-2,4,6-三硝基苾胺	-9.7		
对-硝基苾胺	-11.3	264	377 <sup>[29]</sup>
对-硝基苾胺	-12.44	255	360 <sup>[29]</sup>
2,4-二硝基苾胺	-13.7	234	339 <sup>[29]</sup>
2,4-二硝基苾胺	-14.52		

(1) 制样:为降低光散射对样品透过率的影响,样品颗粒尺寸应小于所用光线的波长<sup>[30]</sup>,所以应尽可能磨细。样品磨细后用约 350 kg/cm<sup>2</sup> 压力压成薄片(7~10 mg/cm<sup>2</sup>)。

(2) 装置见图 10。特制的紫外吸收池(1×1 cm)通过活塞与高真空吸附系统相连,上部接一密封的斜管,一个盛有溶剂的带易碎封口的封管存放斜管内。

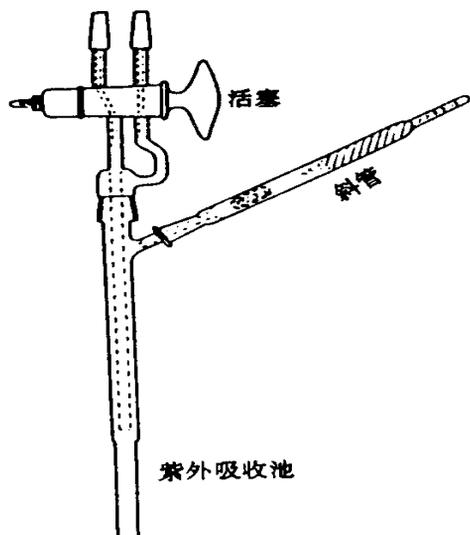


图10 特制的紫外吸收池

(3) 操作:选用合适的溶剂在真空体系中经冷凝-抽气-融化循环进行提纯。4 ml 提纯过的溶剂导入小玻璃管中,真空下熔封成易碎封口的封管放入图10侧管内。样品片置吸收池内,接上真空系统按要求条件对样品进行预处理。冷却后关上活塞将整个吸收池部件取下,弄碎封管封口使溶剂流入吸收池浸没样品片。将吸收池取下在分光光度计上摄谱,得基线谱B。加入适量指示剂溶液平衡后摄谱,为A。将吸收池转90°摄谱,测定留在溶液中未被吸附的指示剂的吸收谱C,见图11<sup>[29]</sup>。这样,由谱A和谱C得到差谱A-C谱,再作A-C与B的差谱便得到吸附指示剂的吸收光谱。图12中c是吸附在氧化硅-氧化铝(含12%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上的苯基偶氮萘胺(pK<sub>a</sub>=4.0)的吸收光谱<sup>[30]</sup>。曲线a和b分别是碱式与酸式光谱。对比表明,指示剂全部为酸式吸附。图13<sup>[29]</sup>是吸附在沸石HY(8.1)上对硝基氟苯的吸收光谱。已知其酸型物种吸收率最大值在360 nm,对比说明HY(8.1)的酸强度为H<sub>0</sub>>-12.24。

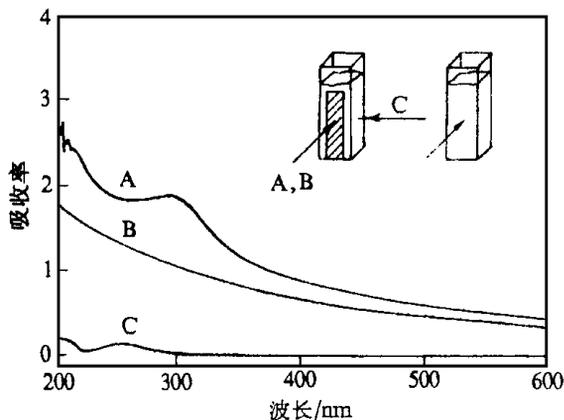


图11 吸附在沸石HY(8.1)上的对硝基氟苯指示剂的吸收光谱

(A) 光束通过样品和指示剂溶液;

(B) 吸附指示剂前样品+溶剂; (C) 残余的指示剂溶液

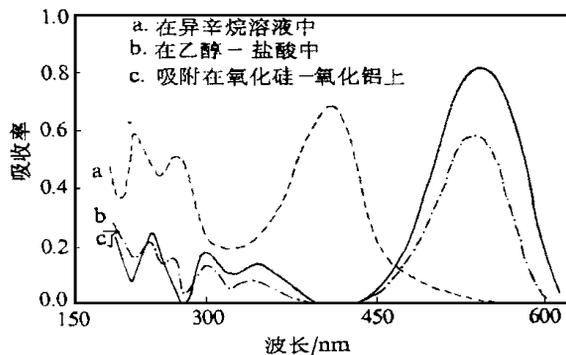


图12 苯偶氮萘胺的吸收光谱

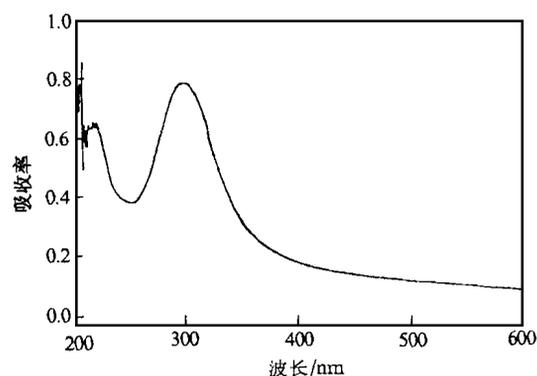


图13 吸附在沸石HY(8.1)上的对硝基氟苯(pK<sub>a</sub>=12.24)的吸收光谱

### 1.2.1.3 气相吸附法

为了避免溶剂对某些固体超强酸颜色的影响和潮气的干扰,可利用气相吸附法<sup>[33]</sup>。测试在真空体系中进行,将指示剂置安瓿内,经冷凝-抽气-融化循环提纯后,与经预处理冷却到室温的样品接触,观察吸附到样品表面的指示剂颜色的变化。

### 1.2.2 正丁胺滴定法测酸强度分布<sup>[21-23,25]</sup>

主要操作溶液是0.1 mol/L 正丁胺石油醚溶液,其配制及标定方法可参考文献<sup>[25]</sup>;指示剂苯溶液的质量分数为0.1%,根据待测样品酸强度可能的范围选择指示剂系列。操作步骤如下。

(1) 待测样品研细过200目筛(最好过320目),按要求条件活化处理后移入保干器冷至室温。

(2) 将N个(N约为10,视总酸量大小而增减)带橡皮帽小瓶(如青霉素小瓶)编号,准确称量,快速向每个小瓶加入约0.1 g 样品,马上加盖(此步严格来说应在干箱内进行),准确称量后随即用注射器加入经活化过的分子筛干燥的石油醚约2 ml。

(3) 确定各小瓶内样品的滴定度。估计样品可能的总酸量,加入过量的正丁胺(例如0.2 mmol/g),定为最大滴定度(每克样品加入正丁胺的毫摩尔数,mmol/g),从0滴定度到最大滴定度中间分成N份(N个小瓶),使各小瓶内样品的滴定度之间有一增量(如0,0.05,0.10……最大滴定度),

根据小瓶中样品质量计算每个小瓶需加入正丁胺溶液的体积  $V$ 。

$$V(\text{ml}) = \frac{\text{滴定度}(\text{mmol/g}) \times \text{样品质量}(\text{g})}{\text{正丁胺浓度}(\text{mol/L})}$$

(4) 用微量注射器向各编号小瓶准确加入计算量的正丁胺溶液, 将各样品瓶置样品架上放在超声波振荡水浴中合适的位置振荡至反应到达平衡(一般为 0.5 h), 水浴上通冷却水, 防过度发热, 每个小瓶的橡皮塞上插上注射器针头防密封的小瓶增压破裂。

(5) 确定各指示剂的滴定等当点

试验按指示剂  $pK_a$  值由小到大, 滴定度由小到大顺序进行。从小瓶中倒出少量样品(带溶剂)到无色透明的小离心试管中, 加入几滴指示剂溶液, 振荡, 观察样品颜色的变化, 将试管按次序排列在试管架上, 找到颜色变化最大处(突跃)所对应的滴定度定为等当点。下面以使用葱醌(-8.2)、亚苄基乙酰苯(-5.6)、二苯基壬四烯酮(-3.0)、二甲基黄(+3.3)为指示剂为例加以说明。

先用葱醌试验, 假如 0 滴定度的样品呈碱型的无色, 说明样品的酸强度为  $H_0 > pK_a$ , 则不必用葱醌再往下试。改试亚苄基乙酰苯, 若前面的滴定度的样品都呈黄色, 则依次往下试到黄色(酸性型)刚褪去, 记下相应的滴定度, 假设为 0.3, 接着用二苯基壬四烯酮从滴定度 0.3 开始试, 设样品呈酸型的红色, 按顺序往下试, 直到颜色变化最大处(橙色), 确定等当点在 0.5 处。从滴定度 0.5 起试二甲基黄, 假设呈橙色, 即试测前面一个滴定度样品, 发现呈酸型的红色, 再试下一个滴定度, 若颜色为黄色, 则可确定等当点同是 0.5。根据以上结果, 可用表 4 中的两种形式来表示试验样品的酸强度分布。同样, 也可以用酸量对  $H_0$  做图来表达。

表 4 酸强度分布的表示形式

形式一		形式二	
酸强度范围	酸量/ $\text{mmol g}^{-1}$	酸强度范围	酸量/ $\text{mmol g}^{-1}$
$H_0 - 8.2$	0	$H_0 - 8.2$	0
$-8.2 < H_0 - 5.6$	0.30	$H_0 - 5.6$	0.30
$-5.6 < H_0 - 3.0$	0.20	$H_0 - 3.0$	0.50
$-3.0 < H_0 + 3.3$	0	$H_0 + 3.3$	0.50

与测定酸强度类似, 正丁胺滴定法终点的判断同样可使用分光光度法。不过这时固体酸样品需悬浮在溶剂中, 加入正丁胺平衡后, 再测定吸附指示剂的吸收光谱<sup>[31]</sup>。图 14 列出吸附在脱铝  $\gamma$  沸石上的葱醌和氨基偶氮苯从酸式到碱式吸收光谱的变化。

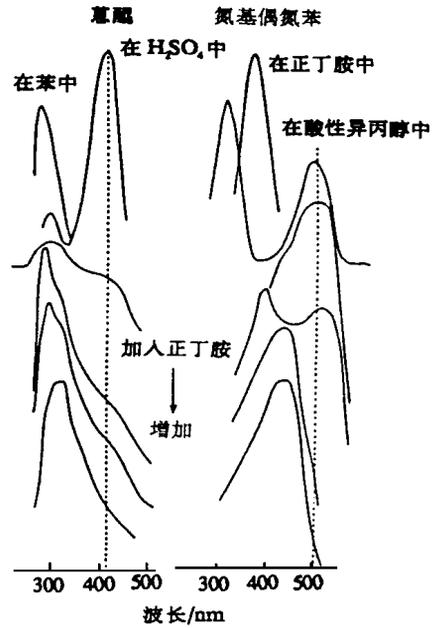


图 14 吸附在脱铝  $\gamma$  沸石上指示剂的吸收光谱

### 1.3 应用

#### 1.3.1 测定各类固体表面酸的酸强度和酸强度分布

由于方法简便, 大多固体酸催化材料的酸性都用指示剂法测定过。值得一提的是, 新的一类固体超强酸如  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的首次发现, 除了靠特异的催化反应性能外, 还靠的是用指示剂测到其具有超强酸性<sup>[34]</sup>, 尽管对后者目前有许多异议。一些固体酸的酸强度如表 5。一些固体酸的酸强度分布参见表 6 和图 15<sup>[39]</sup>

表 5 一些固体酸的最高酸强度

固体酸	$H_0$	参考文献
硅胶(873 K 焙烧)	$+1.5 < H_0 + 3.3$	[35]
M-46 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (12.5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$-8.7 < H_0 - 5.6$	[29]
超稳 $\gamma(8.1)^*$ 沸石	$-11.3 < H_0 - 8.7$	[29]
HM(8.5) $^*$ 沸石	$-13.7 < H_0 - 12.4$	[29]
(19.1) $^*$ 沸石	$-11.3 < H_0 - 8.7$	[29]
杂多酸 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$H_0 - 13$	[36]
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	$H_0 - 16$	[36]

\*化学分析 Si/Al 摩尔比。

#### 1.3.2 研究固体表面酸性产生的规律

吸附指示剂法在研究各类金属氧化物、二元金属氧化物及大孔酸性沸石的酸性起过很大作用, 下面举例说明。田部

表 6 某些固体酸的酸强度分布

固体酸	摩尔比	表面积 $/\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	酸量/ $\text{mmol g}^{-1}$					文献
			$H_0 - 14.2$	$H_0 - 8.2$	$H_0 - 5.6$	$H_0 - 3.0$	$H_0 + 3.3$	
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$	7.1	88	—	0.06	0.32	0.38	0.38	[35]
$\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	12.0	102	—	0.08	0.16	0.41	0.41	[35]
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	16.4	135	—	0.35	0.35	0.35	0.35	[35]
LaHY 沸石	—	—	—	1.00	1.00	1.00	1.50	[37]
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	—	147	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	[38]

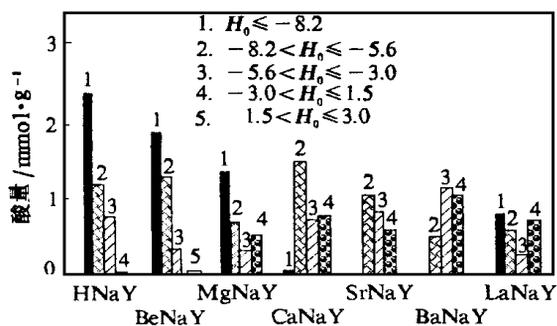


图 15 氢及二价、三价阳离子交换 Y 沸石的酸强度分布

浩三<sup>[20(b), 40]</sup>等用共沉淀方法制备了 18 种二元金属氧化物, 发现其最高酸强度与组成二元氧化物的金属离子的平均电负性有很好的关联。另外, 当两个金属氧化物组成二元氧化物后, 有些情况下酸性比组成的单元化合物增加, 有些则不增加。为了阐明酸性产生的规律。田部浩三提出酸性来源于二元金属离子与氧键合时产生的过剩电荷。为计算过剩电荷, 提出了两个假设<sup>[20(b), 40]</sup>。据此可预测二元复合物的酸性是否增加。他们对 31 个实例的酸性测定结果表明, 预测的命中率超过 90%, 验证了假设的合理性。

合成得到的钠型沸石经  $H^+$  和多价阳离子交换后能产生酸性, 那么, 多价阳离子的交换度和产生的酸量有什么关系呢? Barthelemy 等利用吸附指示剂正丁胺滴定法测定样品总酸量(用  $pK_a$  值为 3.3 的二甲基黄作指示剂测得的酸量), 研究了八面沸石的 X 和 Y 型沸石的阳离子交换度和 Si/Al 比对产生的酸量的影响, 发现  $H^+$  或多价阳离子每交换一个钠离子, 实际上并不产生一个酸性羟基的酸量, 而需乘上一个分数  $\alpha$ , 称酸位效率。  $\alpha$  值随 Si/Al 比的增加而增加。例如 HNaX 沸石, 当 Si/Al 摩尔比 = 1.23 时,  $\alpha = 0.16$ ; 而对 Si/Al 摩尔比为 2.43 的 HNaY 沸石来说,  $\alpha = 0.6$ 。这可解释为, 当铝含量增加, 酸位密度增加, 由于“自抑制”作用, 使能滴定到的有效酸位减少,  $\alpha$  相当于浓酸溶液的活度系数<sup>[39]</sup>。

### 1.3.3 酸性与活性关联的研究

固体酸的酸量和强度对反应活性有何影响, 对给定的反应需要什么样的酸强度范围的中心, 这都是研究酸性要解决的重要问题。利用吸附指示剂滴定法得到的结果与活性进行关联, 可以得到有关信息。文献上有许多报道, 下面只举例说明。

Sabu 等<sup>[35]</sup>测定了不同组成的二元以及三元金属氧化物的酸强度分布, 发现异丙醇与甲苯烷基化生成烷基苯反应的活性与酸强度为  $H_0 + 1.5$  的酸量有线性关系。Guo 等<sup>[41]</sup>研究焙烧温度对  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  活性的影响, 发现样品的酸强度与异丁烷烷基化反应活性有平行关系。Jacobs<sup>[42(a)]</sup>总结了七类在 HY 沸石上进行的反应达到最大活性所要求的焙烧温度, 得出了不同反应对酸中心最佳酸强度的要求, 并按顺序排列成表。

### 1.4 局限性

吸附指示剂滴定法存在一些不足与局限, 只有充分了解

这些局限才能正确使用它来表征酸性, 否则会导至谬误。

#### 1.4.1 $H_0$ 作为固体表面酸强度标度的缺陷

(1) 大多固体酸的活度系数是不清楚的。所以固体的酸度函数的定义在热力学上并不确切, 然而作为相对比较是很有价值的; 只要认识其缺陷和精度的范围, 其绝对值也是有用的<sup>[43]</sup>。

(2) 只将酸强度简单地与指示剂  $pK_a$  值相关联而没有与能量因素相关联<sup>[42(b)]</sup>。

(3)  $H_0$  值是利用两个邻近的指示剂的  $pK_a$  值给出一个范围来表示的, 实际是平均酸强度, 数据是比较粗的。

(4) 用指示剂  $pK_a$  值确定的  $H_0$  来表征酸强度严格说来只能用于 B 酸<sup>[22]</sup>, 因为从  $H_0$  的定义式(5)到  $pK_a$  值的测定都是来自 B 酸体系。而 L 酸的相对强度极大地受空间因素和固有的配位能力的影响, 能使指示剂变色的 L 酸的强度未被清楚描述。然而某些 L 酸能使一些 Hammett 指示剂转变成其共轭酸, 当固体酸样品存在这些 L 酸时便会使酸强度测定受到干扰。我们在研究 Y 型沸石的酸性与活性关联时, 严格控制样品处理条件使样品上产生 L 酸位尽可能少, 才能得到有规律性的结果<sup>[37]</sup>。

#### 1.4.2 关于吸附平衡问题

吸附指示剂法假设正丁胺和指示剂分别与表面酸中心达到反应与吸附平衡。在酸强度分布的测定中要求正丁胺应优先吸附到较强的酸位上。如果先吸附到较弱酸位就应经脱附 - 再吸附的过程达到平衡。在早期文献中, 一些作者通过静态下吸附的试验结果认为上述的平衡不能达到。后来的工作表明, 采取适当措施如加强振荡, 使用超声波振荡器, 充分将试样磨细等, 达到平衡问题是可以解决的<sup>[31, 44]</sup>。有文献<sup>[45]</sup>提到, 某些  $H_R$  指示剂如氨基取代的三苯甲醇会在超声波振荡时发生分解, 值得注意。

#### 1.4.3 对孔径小且孔道不通畅的固体酸样品不适用

利用正丁胺滴定法对八面沸石酸性研究取得了许多有意义的成果, 而对同样具有十二元环孔口的丝光沸石 HM 和十元环孔口的 HZSM-5 沸石则不适用, 测得的酸量比理论计算量低。曾将这归之于指示剂分子体积太大, 进入孔道有空间障碍, 一些指示剂的分子尺寸与某些沸石孔径列于表 7。进一步研究表明<sup>[44]</sup>, 更重要的原因可能是, 由于孔口小

表 7 一些指示剂的分子尺寸与某些沸石的孔径

名称	$pK$	分子尺寸或孔径/nm
中性红	+6.8	0.65 × 1.29(宽 × 长)
对-二甲氨基偶氮苯	+3.3	0.669(宽)
苯偶氮二苯胺	+1.5	0.76 (trans), 0.75 (cis) (宽)
二苯基壬四烯酮	-3.0	0.54(宽)
亚苯基乙酰苯	-5.6	0.656(宽)
蒽醌	-8.2	0.805(宽)
HY 沸石	—	0.74 三维孔道
HM 沸石	—	0.67 单维孔道
HZSM-5	—	0.56 × 0.53 二维孔道

(HZSM-5) 或一维孔道不通畅 (HM), 首先吸附在孔口附近酸中心上的正丁胺堵塞孔口, 妨碍其它正丁胺分子进入孔内进行反应。溶剂与酸中心的强相互作用也是另一重要原因。

红外光谱试验表明,预先吸附了溶剂(如苯)的 HM 沸石,由于孔道不畅,使正丁胺置换苯并中和酸中心相当困难。而具三维孔道的大孔 HY 沸石则不存在上述这些问题。

#### 1.4.4 关于测定强酸中心所用指示剂存在的问题

用来测定酸强度强于  $H_0 - 5.6$  酸位所用的指示剂都有一个共同点,酸型色为黄,碱型色为无色。在有些情况下,目测法观察到黄色时,实际上指示剂分子并没有质子化成酸型。用分光光度法研究发现<sup>[29,32]</sup>,吸附在某些固体酸上的指示剂其碱型的物种的吸收带会发生红移,其拖尾处就移到  $>400$  nm 的可见光区而呈黄色。图 13 吸附在 HY 沸石上的对硝基氟苯的吸收光谱就是一例。对硝基氟苯的质子化物种(酸型)的吸收带最大峰位应在 360 nm 处,谱中没有出现这个吸收带,中型(或碱型)物种的吸收带最大峰值在溶剂中为 265 nm,但吸附到 HY(8.1)沸石后由于与表面较强的相互作用而红移到 299 nm 处且拖尾落入到  $>400$  nm 处而呈黄色。Hall 等<sup>[29]</sup>指出,过去有文献报道用目测法测得 M-46 或 Nikki 硅酸铝裂化催化剂的酸强度分别为  $H_0 - 8.2$ ,  $-12.7 < H_0 - 11.0$ ,经用分光光度法测得结果是  $H_0 - 5.6$ 。对由目测法用硝基苯类指示剂测得的固体超强酸的酸强度范围在  $-18 < H_0 - 13$  的结果,他们建议进一步验证。总之,我们在使用  $pK_a - 5.6$  的指示剂时都应小心。

#### 1.5 发展

有机胺滴定法的一个新进展是采用两个滴定剂分别测定 B 酸和 L 酸的酸量<sup>[46]</sup>。根据 2,6-二取代吡啶能与 B 酸强结合,与有空阻的 L 酸只能弱结合的原理,在待测固体酸样品中加入过量的 2,6-二取代基(例如甲基)吡啶,平衡后,用正丁胺滴定与 2,6-二取代基吡啶弱结合的 L 酸,另取样品用正丁胺滴定 B 酸和 L 酸的总量。

另一进展是用分光光度法测定指示剂碱型物种吸收带红移的峰位来测定固体表面酸的酸强度<sup>[47]</sup>。试验发现,碱性指示剂的碱型物种的吸收带的位置随着介质酸强度增加而发生红移(向长波长方向移动),直到发生质子化转变为酸型。据此,试验测定指示剂碱型在不同硫酸浓度的水溶液中的吸收带的峰位与浓度的关系作为标定曲线。因为硫酸浓度与酸度函数  $H_0$  的关系可从文献查到。这样,只要测出待测固体酸样品表面吸附的碱型指示剂物种的吸收带的峰位便能测到该样品的  $H_0$ 。这个方法测得的  $H_0$  是一个确定的数值而不是一个范围,其精密程度提高了。一些样品的测定结果如表 8<sup>[47]</sup>。

表 8 用吸收光红移分光光度法测得的酸强度

固体酸	类 型	$H_0$
M-46 $SiO_2 - Al_2O_3$	$SiO_2 - Al_2O_3$	- 5.8
LZ-210(6) <sup>a</sup> [2] <sup>b</sup>	Y 沸石	- 10.0
LZ-210(6)[0.45]	Y 沸石	- 10.5
LZ-210(6)[0.1]	Y 沸石	- 12.0
LZ-M8	丝光沸石	- 12.4
	沸石	- 10.0
$ZrO_2/H_2SO_4^f$	—	- 12.0

a.  $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比; b. Na 的质量分数, %; c. 由于透过率不好,用漫反射谱测定。

## 2 吸附微量热法

吸附微量热法是一种直接测定碱分子在固体酸表面吸附产生的微分吸附热来表征酸位的强度,同时测定相应的吸附量来表征酸量,从而获得酸强度分布的方法。最早在 60 年代到 70 年代初由 Hsieh 和 Stone 等人采用<sup>[48]</sup>。但因量热计不够精确,未能得到定量的酸强度分布,吸附热的数据也偏低。从 70 年代末 80 年代初,由于热流式量热计<sup>[48-51]</sup>的使用和推广,吸附微量热法得到了法国<sup>[49,50]</sup>、前苏联<sup>[52]</sup>、德国<sup>[53]</sup>、美国<sup>[48]</sup>以及我国<sup>[54]</sup>等众多催化研究人员的重视,这个方法已被用来研究各类固体酸催化剂的表面酸性,得到了许多有价值的结果。

### 2.1 基本原理<sup>[48,49]</sup>

在定温下,逐小量加入合适的碱化合物通过化学吸附逐渐地中和催化剂的表面酸位,达到饱和覆盖度,同时测定碱的吸附量(累计值)  $n$  和产生的吸附热  $Q$ (累计值),由  $dQ/dn$  得到微分吸附热  $q$ (kJ/mol),用来表示某一吸附量  $n$  酸位时的强度。首次加入的小量碱得到的微分吸附热用  $q_0$  表示,称起始吸附热,表征最强的酸位的酸强度。一个碱分子吸附在一个酸位上,用吸附量  $n$  表示酸量。将每加入一增量碱所测得的吸附热  $Q$  除以吸附增量  $n$  便得到相应吸附量为  $n$  时的平均吸附热  $Q/n$ ,用它对吸附量  $n$  作图得到一系列矩形组成的吸附热谱,将谱中每个台阶的中心连成曲线,即简化成  $q \sim n$  的关系图,用它来表示样品的酸强度分布,如图 16 所示。吸附位的能量分布可用  $-dn/dq \sim q$  图来表示,曲线下的面积代表某一微分吸附热范围内酸位数,如图 17 所示,这是酸强度分布的另一种形式。在第一次试验达到吸附达到饱和后,在同一温度下将样品抽空脱附去掉可逆吸附的碱分子,再进行第二次吸附试验。两次试验测得的饱和吸附量之差,即为不可逆化学吸附量  $N_s$ ,它表示强酸中心的量。在吸附量热测定中常用作吸附质的碱化合物有  $NH_3$ 、吡啶、正丁胺等,也可根据研究需要选用合适的其它有机碱。当选用酸性分子例如  $CO_2$  做吸附试验时,可以测定表面碱的碱性。

为了正确得出表面酸性的信息,需要注意下列因素对测定结果的影响。

(1) 样品床层应尽可能的薄,以减少吸附分子在样品床扩散移动的时间。

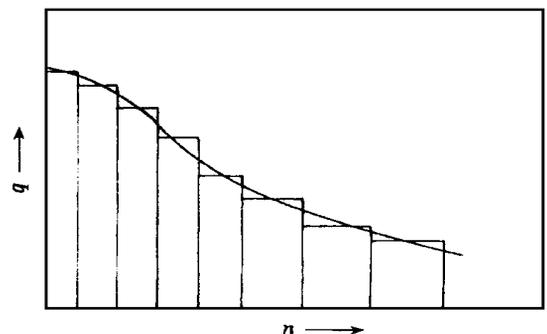


图 16 微分吸附热  $q$  与酸量  $n$  的关系图

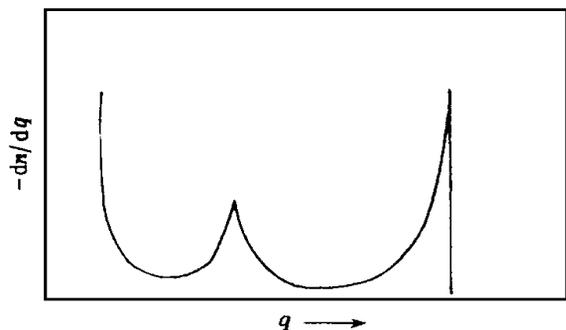


图 17 酸位的能量分布图

(2) 用作吸附质的碱分子的尺寸要合适,对小孔样品尤其要注意,防止扩散限制。

(3) 选择合适的吸附温度,使吸附能选择地进行,这就要求在从量热计取得热量数据的时间内,酸碱反应应达到热力学平衡。在平衡条件下,首先引入的碱分子应吸附在最强酸位,并由强到弱依次进行吸附,才能正确地得到酸强度分布。温度太低会发生无选择吸附,只能得到平均酸强度。温度高些有利于化学平衡的建立。但过高又会使吸附碱分子发生分解,或使在某些较弱酸位上吸附的平衡常数太小而测不到这酸位。一般来说,选用 473 K 对大多固体酸样品是合适的<sup>[48]</sup>。

(4) 为使直接测到微分吸附热,要求每次引入的碱量很少。一般为每克催化剂 3 ~ 10  $\mu\text{mol}$ 。每一次吸附所产生的热量从 < 100 mJ 到 1000 mJ,这要求有一个高灵敏度的热流式的微量量热计与一个灵敏的容量体系相联接进行工作。

(5) 在高覆盖度时,吸附质碱分子可能在非酸位上以氢键的形式吸附,因此,需注意将这部分在非酸位上的吸附区别出来。

## 2.2 仪器及试验方法<sup>[48,50,51,55]</sup>

整个试验系统是由热流式微量量热计与高真空容量法吸附量测定装置联接而成。如图 18 所示<sup>[55]</sup>。热流式量热计(热流计)由主体、微伏放大器、程序升温控制加热器、自动操作控制器、积分仪或微机等几部分组成,与真空容量系统通过控制阀相连。量热计的主体包括有样品池和参考池。池子四周装有近 500 对按辐射状均匀排列的相同的热电偶组成的热电堆,紧密地镶嵌在特殊形状的金属铝块中(见图 19)。每个热电偶的两个端点分别与池子的外壁和铝块紧接。试验过程中池子内产生的热量能通过热电堆传到铝块热容器中,并转化成电信号经微伏放大器放大(例如 1000 倍)而记录下来。铝块由程序升温控制器控温。参考池的设立为减少外部温度波动及吸附质引入时引起温度波动的影响,使基线保持稳定。

以  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  的酸强度分布的测定<sup>[56]</sup>为例简述试验操作如下。0.5 ~ 1 g 催化剂置于样品池内,473 K 下脱气 2 h,再抽真空以降低样品含水量。用纯氧在 723 K 下处理 4 h,在真空下冷却到 473 K。然后将量热计连接好。体系在 473 K 真空下恒温过夜达到热平衡。用作吸附质的吡啶在使用前用活化过的 3A 分子筛干燥并经冷凝 - 抽气 - 融化循环提纯,置在一恒温浴中产生约 640 Pa 的恒定蒸汽。一已

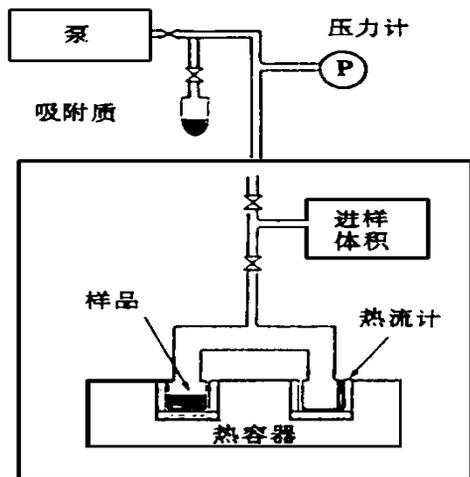


图 18 吸附微量量热法测表面酸性仪器装置示意图

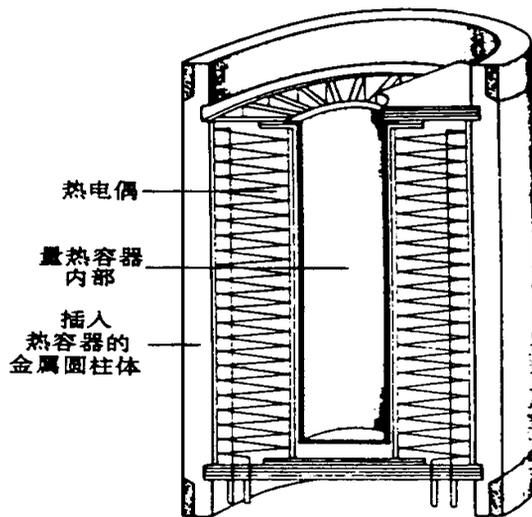


图 19 热流式量热计中的量热元件

知量吡啶气体(蒸汽)置于已校正过体积的进样气体瓶中,当压力稳定后将碱分子引入样品池和参考池。样品吸附产生的热通过量热计记录得吸附热  $Q$ ,按吸附容量法计算吡啶吸附量  $n$ ,由  $Q/n$  便得到微分吸附热  $q$  (kJ/mol)。再重复上述步骤,直到收集到的  $q$  的数据下降到相当于吸附的碱与  $\text{SiO}_2$  的表面位的氢键相互作用的范围(即酸位已中和完毕)为止。通常共进样约 25 次。得到一系列的  $q, n$  值,作  $q \sim n$  或  $-dn/dq \sim q$  图,即为酸强度分布。

## 2.3 应用

### 2.3.1 对各类固体表面酸的酸性表征

吸附微量热法已用来测定氧化物、混合金属氧化物固体酸、各类酸性沸石、杂多酸以及固体超强酸的酸性,一些结果收集在表 9 中。

表 9 数据表明,  $\text{SiO}_2$  和 Na 型沸石吸附热低,不存在强酸中心。其吸附热是  $\text{NH}_3$  通过形成氢键在非酸性的  $\text{Si}-\text{OH}$  羟基上吸附或在  $\text{Na}^+$  (弱路易斯酸)上吸附所产生的。以含 L 酸为主的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的酸强度可达到非常高的水平,吸附热达 185 kJ/mol 以上。 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (0.23%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的酸强度

表 9 NH<sub>3</sub> 吸附微量热法测定一些固体表面酸的酸性

样品	吸附温度 / K	吸附热 / kJ · mol <sup>-1</sup>			总吸附量 / μmol · g <sup>-1</sup>	文献
		q <sub>0</sub>	q <sub>m</sub>	q <sub>n</sub>		
SiO <sub>2</sub>	423	70	—	—	—	[57]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	423	220	无	50	200	[58]
SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.23 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	423	176	无	68	60	[57]
NaY(2.5)	473	70	无	50	2500	[59]
HY(2.4)	423	138	135	90	2700	[60]
USY(14)	423	203	64	1130	1130	[60]
NaM(4.9)	473	83	78	63	2500	[61]
HM(15)	480	175	160	80	1020	[62]
HZSM-5(34)	480	160	150	75	440	[62]
HZSM-5(33.4) (2.8Al/晶胞)	423	165	150~145	80	460 (2.7分子/晶胞)	[53]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	423	200	195	—	—	[63]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	423	190	—	—	—	[64]

注: q<sub>m</sub> 为当 q ~ n 图存在平台时,平台相应的 q 值; q<sub>n</sub> 为吸附达饱和时的 q 值; 样品名称括弧内数字为沸石样品的 Si/Al 摩尔比。

比 SiO<sub>2</sub> 的强得多。HY 沸石的最强酸中心的酸强度比 SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 低,但平均酸强度则较高,总酸量也大得多。超稳 Y(USY) 沸石的酸强度比 HY 沸石有很大的提高。HZSM-5 的酸强度比普通 HY 高,比氢型丝光沸石(HM)则低些。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>、杂多酸 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 的 q<sub>0</sub> 也特别高。

### 2.3.2 对沸石酸性的研究

#### 2.3.2.1 改变活化温度研究 B 酸与 L 酸强度

众所周知,氢型沸石经高温处理后会发脱羟基作用,两个 B 酸中心能脱水生成一个 L 酸中心。这样,利用高温处理样品产生 L 酸中心,应用吸附微量热法比较高温处理前后样品的酸强度分布的变化,可以得到有关 B 酸和 L 酸

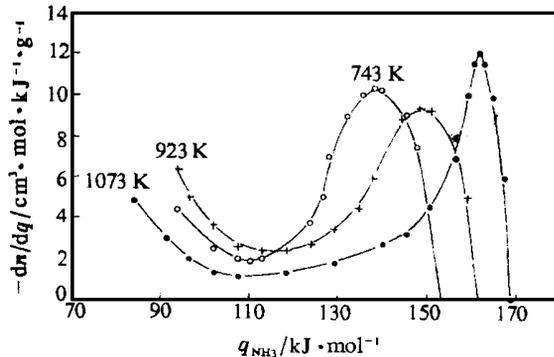
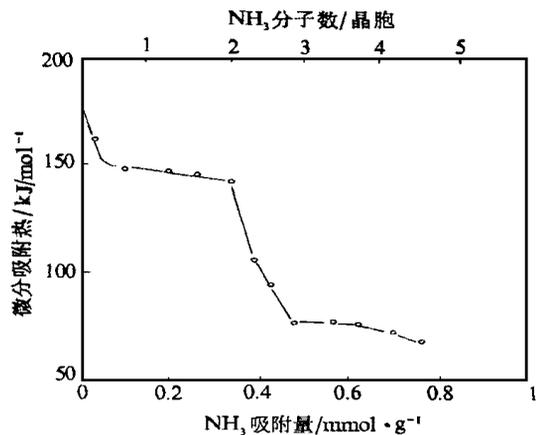


图 20 不同温度处理后的 ZSM-5 沸石的酸性谱

强度的信息。图 20 给出经不同温度预处理后 NH<sub>3</sub> 在 HZSM-5 沸石上 416 K 吸附的 -dn/dq ~ q 酸性谱<sup>[49]</sup>。图中谱线表明,随着预处理温度的增高,谱线向吸附热更高的方向移动,而相应的总酸量(谱线下所包的面积)则减少。这说明,高温处理后沸石发生脱羟基作用,而生成的 L 酸中心的酸强度比原来的 B 酸中心强度有所增强。

#### 2.3.2.2 沸石上各类吸附位酸强度的确定

用作吸附质的 NH<sub>3</sub>、吡啶等碱分子不但能吸附在沸石骨架桥羟基 B 酸和配位不饱和的铝中心 L 酸上,还能吸附在骨架外阳离子或硅羟基上。在不同中心上吸附热不同,因而由吸附微量热法测得的酸强度分布往往是不均匀的。图 21 是沸石样品的一个典型的酸强度分布曲线<sup>[53]</sup>。样品是经 673 K 活化处理后的 HZSM-5 沸石。分布曲线可分为四部分。第一部分是酸量为 0.25 个/晶胞, NH<sub>3</sub> 的微分吸附热 q<sub>NH<sub>3</sub></sub> 大于 150 kJ/mol, 吸附热随覆盖度陡降的部分。第二部分是酸量为 1.75 个/晶胞, q<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 150 ~ 145 kJ/mol, 近似水平线。第三部分为 q<sub>NH<sub>3</sub></sub> 从 145 ~ 80 kJ/mol 陡降的线, 酸量为 0.7 个/晶胞。第四部分是第二个近似水平线, q<sub>NH<sub>3</sub></sub> 80 kJ/mol。

图 21 NH<sub>3</sub> 在经 673 K 活化后的 HZSM-5 上的微分吸附热与吸附量的关系

通过与 NaZSM-5 沸石和 SiO<sub>2</sub> 样品的酸强度分布的对比可以确定,第四部分是 NH<sub>3</sub> 在 Na<sup>+</sup> 或 Si-OH 基上非酸性中心上的吸附。

第一、二、三部分酸量的总和为 2.7 个/晶胞,与该样品(Si/Al 摩尔比 = 33.4) 的铝含量 2.8 个/晶胞相近,可以认为这三部分都是表征与铝有关的酸中心,包括 B 酸和 L 酸。由于样品活化温度低,脱羟基作用不大,即 L 酸的含量不多。从吡啶吸附红外光谱(PYH<sup>+</sup> 的吸收带的吸收度为 0.25, 而 PY:L 吸收带的吸收度为 0.05) 也证实了酸中心主要以 B 酸形式存在。又从样品的高 Si/Al 比可以推断,其骨架上的桥羟基 B 酸中心多与“孤立”的铝氧四面体相连接, B 酸之间没有相互作用, NH<sub>3</sub> 在其上的吸附热应大致相等,所以,酸强度分布曲线上的第二部分应相应于 NH<sub>3</sub> 在与骨架铝相连的 B 酸上的吸附。

参考 2.3.2.1 节有关某些 L 酸比 B 酸强的结论,可以认为第一部分是 NH<sub>3</sub> 在强 L 酸上的吸附。最后,关于第三部分,情况并未弄得很清楚,可能与非骨架铝物种上的 B 酸或 L 酸有关。对于低硅沸石来说,还可能包括酸强度较弱的骨架上的桥羟基 B 酸。

综合文献的结果, NH<sub>3</sub> 和吡啶在沸石上不同中心上微分吸附热的范围见表 10<sup>[49]</sup>。

表 10 NH<sub>3</sub> 和吡啶在沸石上不同中心上微分吸附热

微分吸附热/ kJ · mol <sup>-1</sup>		吸附中心
NH <sub>3</sub>	吡啶	
> 170	> 180	由骨架铝或非骨架铝产生的强 L 酸
160 ~ 120	180 ~ 130	骨架上的桥羟基 B 酸
120 ~ 80	130 ~ 90	弱的桥羟基或与骨架外铝相连的 B、L 酸
80	90	骨架外阳离子、硅羟基

### 2.3.2.3 钠离子交换度对沸石酸性的影响

应用 NH<sub>3</sub> 吸附微量热法测定具不同钠交换度的氢钠型沸石的酸强度分布表明,交换度对沸石的酸位数和酸强度有非常大的影响<sup>[49]</sup>。尽管随着 Na 的被交换程度的增加酸位数增加,但增加的速度则与沸石的类型有关。酸强度在  $q_{\text{NH}_3}$  110 kJ/mol 的酸位数,对八面沸石来说,在 Na 的被交换度达 80% 以前,随 Na 被交换度的增加提高很慢,到高交换度后才快速增加。这与八面沸石中骨架铝的密度高有关,一个 Na<sup>+</sup> 可同时屏蔽几个邻近的铝氧四面体<sup>[49]</sup>,而使交换后产生的羟基的酸性变得很弱。丝光沸石和 ZSM-5 沸石这类高硅沸石则是另一种情况,随 Na 的被交换度增加,酸位数几乎是呈线性增加的。

### 2.3.2.4 Si/Al 比对酸性的影响

Si/Al 比是影响沸石酸量和酸强度的重要因素。上面 1.3.2 节已提到,沸石的酸位效率  $\theta_0$  与 Si/Al 比即骨架铝的物质的量  $n_{\text{AlF}}$  有关。Barthomeuf 等<sup>[65]</sup>应用吸附指示剂法研究氢型八面沸石的骨架铝的摩尔分数  $x = \frac{n_{\text{AlF}}}{n_{\text{AlF}} + n_{\text{SiF}}}$  与  $\theta_0$  的关系时发现,当  $x = 0.146$  时,  $\theta_0 = 1$ 。这时,骨架铝原子彼此距离足够远,使其相互作用可以忽略,每个铝四面体的第二位近邻 NNN(next nearest neighbour)不是 (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>。于是记作  $\text{limit } x_{\text{NNN}}$  (八面沸石) = 0.146,这时所产生的与骨架 Al 相连的 B 酸中心都是强酸中心。这些强酸中心的数目随  $x$  增加而增加;而当  $x > 0.146$  时,  $\theta_0$  随  $x$  的增加而下降,所产生的酸中心不都是强酸中心,因而强酸位数随  $x$  的变化呈火山型曲线的关系,存在一最大值。从正丁胺滴定法测定得到八面沸石在  $x = 0.17$  (即  $n_{\text{AlF}} = 33$ ) 时强酸中心数达最大值。Mishin 等<sup>[66]</sup>应用 NH<sub>3</sub> 吸附微量热法研究了 Si/Al 摩尔比从 1.25 到 100 的八面沸石的酸性,发现具有 NH<sub>3</sub> 微分吸附热  $q_{\text{NH}_3} = 122 \sim 136$  kJ/mol 的强酸中心的酸量在  $n_{\text{AlF}} = 25 \sim 30$  处有一最大值,与 Barthomeuf 的结果比较接近。并与异辛烷 673 K 裂解活性有平行关系。从不同制备方法制得的三系列样品应用吸附微量热酸性测定方法验证了 Barthomeuf 的结论。

$\text{limit } x_{\text{NNN}}$  值随沸石的结构不同而异。Barthomeuf<sup>[65]</sup>通过对沸石拓扑学(给出硅铝四面体联结方式的信息)的研究和假设,计算了一些沸石的  $\text{limit } x_{\text{NNN}}$  值以及受其制约的强酸位数与  $x$  的关系,预言了丝光沸石的  $\text{limit } x_{\text{NNN}}$  (丝光沸石) = 0.096,而其强酸位数最大值出现在  $x = 0.11$  处。Stach 和 Klyachko 等分别应用 NH<sub>3</sub> 吸附微量热法研究丝光沸石的  $x$  对  $q_{\text{NH}_3} > 120$  kJ/mol 的强酸位数的影响,得到一火山型曲线的关系<sup>[67]</sup>,其最大值在  $x = 0.1$  处,与 Barthomeuf

的预言一致,使她的理论概念得到很好的实验支持。

### 2.4 局限性

本法最突出的优点是能定量地对表面酸中心的酸量和强度进行测定,但是存在以下三方面的局限性。

- (1) 仪器和装置比较昂贵和复杂,实验耗时较多。
- (2) 不能直接区别 B 酸和 L 酸。与其它酸性测定方法合用,例如与吡啶吸附红外光谱平行进行试验,才可以得到样品的 B 酸和 L 酸的酸强度分布。
- (3) 吸附热产生的来源比较复杂,探针分子在非酸性中心上也发生吸附,因此,需注意加以区别。

### 2.5 发展

吸附微量热法的发展趋势目前有两个方面。

- (1) 新探针分子的选用。NH<sub>3</sub> 和吡啶是常用的探针分子,但在某些催化剂上常发生离解吸附,不宜采用。这需要研试新的探针分子。例如沈俭一等<sup>[68]</sup>提出了二甲醚可用于 B-P-O 系催化剂。

#### (2) 实验装置的改进

Karge 等<sup>[53]</sup>提出使用超高真空的容量吸附系统,能保持长时间体系不漏气,大大减小吸附量测量的误差,又能提高对低平衡压力(例如  $1 \times 10^{-3}$  Pa)测量的准确度,对研究低覆盖度时的酸强度特别有利。

### 2.6 结论

吸附微量法能在气相反应条件下选择合适的探针分子,直接和定量地给出固体催化剂不同强度的酸部位的酸量和酸强度的信息。与吸附指示剂非水溶液滴定法相比,对于气相反应的催化剂来说,更能反映实际情况,所给出的结果的精确度也大得多;当使用小分子 NH<sub>3</sub> 作探针分子时,能克服扩散控制的问题可对小孔或孔道不畅的沸石(如丝光沸石)进行表征。与只能给出平均酸强度的 TPD、TGA、DSC 等碱性气体吸附动态法(试验过程中体系的温度是变化的)相比,吸附微量热法能给出比较精确的酸强度分布。

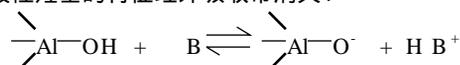
## 3 红外光谱法测定表面酸性

红外光谱法测定固体表面酸性已成为常规分析方法,广泛应用于固体催化剂表面酸位的类型、强度和酸量的测定,1963 年 Porry 首先建议用吡啶吸附的红外光谱法测定氧化物表面的质子酸(B 酸)和非质子酸(L 酸)。近年来在探针分子的使用、固体酸的表征以及与酸性有关信息的获得等方面有了显著的进展<sup>[69,70]</sup>。

### 3.1 基本原理

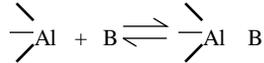
红外光谱法测定表面酸性的基本原理是,通过具有碱性的探针分子在表面酸位吸附后,所产生的红外光谱的特征吸收带或吸收带的位移,测定酸位的性质、强度与酸量。由于碱性分子的碱性与表面酸强度的不同,它们之间的相互作用有三种类型。

- (1) 强碱与强酸之间的作用。固体表面的酸性较强,作为探针分子的碱性也很强时,它们的作用会使探针分子被质子化,酸性羟基的特征红外吸收带消失:



质子化的  $\text{H B}^+$  在红外光谱中出现特征的吸收带,例如吡啶的特征吸收带在  $1540\text{ cm}^{-1}$  和  $1635\text{ cm}^{-1}$ 。 $\text{NH}_4^+$  的特征带为  $1450\text{ cm}^{-1}$ 。因此,可用吡啶和  $\text{NH}_3$  化学吸附的红外光谱鉴定固体表面的质子酸。根据碱性分子 B 的  $\text{p}K_a$  或质子亲合能的不同,以及  $\text{HB}^+$  的热稳定性,可以获得酸强度的信息。

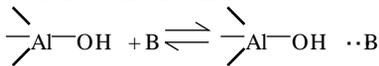
(2) 固体表面路易斯酸位与碱分子 B 的电子对的给予接受作用。固体表面的 L 酸位接受 B 分子的电子对形成配位键络合物,如下式所示:



配位络合物在红外光谱中有特征吸收带,如吡啶和  $\text{NH}_3$  吸附后分别出现  $1455\text{ cm}^{-1}$  和  $1640\text{ cm}^{-1}$  吸收带,可用于路易斯酸位的鉴定。

如果某碱性分子 B 与表面酸位作用,同时形成  $\text{HB}^+$  和 L B,而且两者皆有特征的红外吸收带,就可用这一探针分子 B 同时表征质子酸和路易斯酸位。吡啶、氨和正丁胺就属于这类分子。

(3) 碱性分子与酸位形成氢键接受体的作用。弱碱性的探针分子可通过形成氢键与羟基或路易斯酸位作用:



作用的强度取决于羟基氧原子和碱性分子 B 的质子亲合势。当 B 分子的质子亲合势大于羟基中的氧时,就可通过质子转移,实现碱分子 B 的质子化形成  $\text{HB}^+$ ,常用探针分子的质子亲合势如表 11 所示。

表 11 分子的碱性与质子亲合势<sup>[71]</sup>

探针分子	吡啶	$\text{NH}_3$	$\text{CD}_3\text{CN}$	$\text{H}_2\text{O}$	CO	$\text{N}_2$
质子亲合势 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	854.2	862.5	789.7	697.1	594.1	494.9

当碱分子 B 的质子亲合势比较低时,它与酸位之间是弱的氢键作用。氢键形成在红外光谱中的特征为:酸性羟基 OH 的伸缩振动频率向低波数位移  $\nu_{\text{OH}}$ ,形成宽的吸收带以及吸收带积分吸收度增强。这三个量是可测定的,而且与氢键的键能有关。键能愈强,羟基吸收带的位移愈大,吸收带愈宽,积分吸收度愈高。弱碱分子与阳离子以及 L 酸位氢键键合后,碱分子某一键的振动模式也会发生变化。由特征吸收带或其频率位移,可用于表征阳离子和 L 酸的酸强度。属于氢键接受体的常用红外探针分子有苯、三氟乙腈、CO、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  等分子。

探针分子吸附的红外光谱法不仅可用于酸位类型和强度的测定,而且可用于表面酸位的定量。其基本原理为,借助于例如吡啶在质子酸位或路易斯酸位上吸附所产生的特征吸收带的吸光度  $A_B^{1540}$  或  $A_L^{1450}$  以及各自的消光系数  $E_B^{1540}$  或  $E_L^{1450}$ ,根据 Lambert - Beer 定律求出质子酸和路易斯酸的浓度 [B] 与 [L]。由于试验误差较大,用红外光谱法进行固体表面酸位定量的工作较少。

### 3.2 试验设备与方法

用探针分子的化学吸附与红外光谱法相结合测定表面

酸性的设备由红外光谱仪、配套的真空处理装置和吸附装置三部分组成。

红外光谱仪可用一般的透过吸收中红外光谱仪,其它如漫反射红外光谱仪、衰减全反射红外光谱仪、光声红外光谱仪也被采用,它们给出的基本红外光谱信息是等同的。因此,可根据实验室的条件进行选择。

高真空装置用于活化待测样品、净化探针分子并辅助进行定量化学吸附,其真空度应达  $1.33 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 。样品中的水份以及其它吸附物应在真空装置上加热脱附除去。因为水是弱碱性分子而且是红外活性的,它的存在会干扰探针分子的红外测定。常用探针分子如吡啶、氨、氘代乙腈、CO、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  中所含微量水份应设法除去。液体探针分子中所溶解的微量空气也会干扰红外测定,故应在干燥脱水之后进一步在真空装置上经冷冻 - 脱气 - 融化反复处理将其脱除。

探针分子的吸附装置如图 22 所示,它由探针分子的贮瓶、定量吸附管、红外吸收池以及开启式电炉四部分组成。如果探针分子为气体,贮瓶应换为大的贮气瓶。

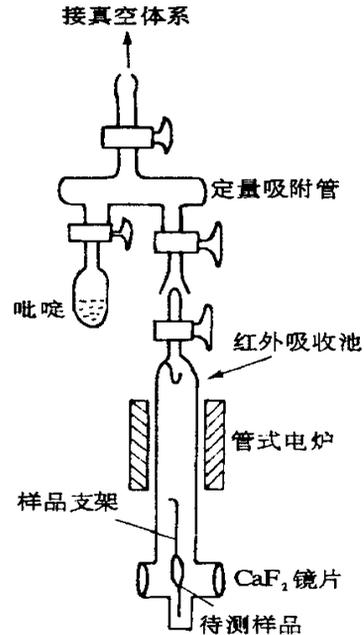


图 22 室温及高温吸附装置

试验程序为,首先将待测样品在模具和压片机压成质量为  $10 \sim 15\text{ mg}$ 、直径为  $16\text{ mm}$  的圆片,放在支撑架上并挂在红外吸收池上面的钩上,使样品恰在红外吸收池直管的中部,以便开启式电炉加热样品至一定温度并在真空度小于  $1.33 \times 10^{-2}\text{ Pa}$  下将样品活化。

活化处理结束后,降至室温并将样品支架落下,使待测样品圆片恰落在垂直于红外光路的中心,以便测定羟基红外光谱或未吸附探针分子时的基线。然后将样品升至电炉处,在一定的温度下(或室温)将定量管内的探针分子引入红外吸收池中在样品上进行吸附。吸附平衡后,在一定的真空度下脱附去物理吸附的探针分子,再将样品落下测定吸附后样品的红外光谱。

定量管的体积经过标定,其体积大小视探针分子的蒸汽压和待测样品的比表面而定。一般说来定量管的体积应保

证其中的探针分子数目小于样品对探针分子的饱和吸附量。以便引入 1, 2, 3, 4... 管探针分子测定探针分子在不同表面覆盖度下的红外光谱。要比较精确测定量管内的探针分子数时, 定量管上还要接上压力计, 以便测定探针分子在定量管内的压力, 知道压力和体积后就可计算探针分子的数目。

在液氮温度下测定 CO、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 等吸附的红外光谱时, 在红外吸收池下端设置液氮套管如图 23 所示, 使样品在液氮温度下进行吸附和红外测定。为保持样品的液氮温度, 应使液氮在红外吸收池的套管中循环流动。

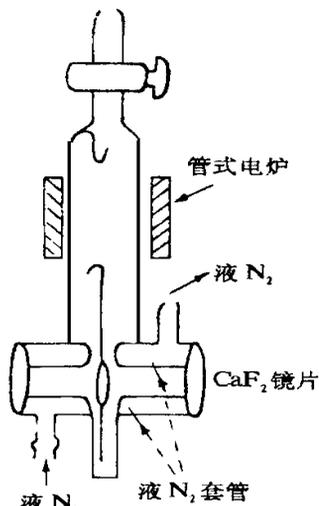


图 23 液 N<sub>2</sub> 温度红外吸收池

### 3.3 探针分子吸附的红外光谱法在表面酸性测定中的应用

#### 3.3.1 吡啶及烷基取代吡啶在酸性测定中的应用

吡啶为强碱性分子其氮原子上的电子对具有很强的质子亲合势, 易与质子作用形成质子化的络合物 C1=CC=CN1 (PyH<sup>+</sup>)。吡啶与溶液中的质子酸(例如盐酸水溶液)作用, 在红外光谱中出现 1540 cm<sup>-1</sup> 吸收带。当其吸附在固体表面上质子酸位上时, 也形成 1540 cm<sup>-1</sup> 吸收带。由此判断 1540 cm<sup>-1</sup> 是吡啶与质子酸作用形成 PyH<sup>+</sup> 的特征吸收带, 可用于质子酸的表征。同样, 吡啶与溶液中的 L 酸(例如 BF<sub>3</sub>) 以及与固体表面上 L 酸作用, 皆生成 1450 cm<sup>-1</sup> 吸收带, 因而将它归属为形成 Py-L 配位络合物的特征吸收带, 用于 L 酸的表征。从振动模式归属这些谱带, 1540 cm<sup>-1</sup> 和 1450 cm<sup>-1</sup> 分别为吡啶与质子酸和路易斯酸结合后的 19b 式 C-N(N) 伸缩振动。Zerbi 等人<sup>[71]</sup> 则将 1540 cm<sup>-1</sup> 和 1635 cm<sup>-1</sup> 归属为吡啶环上 C-C 键伸缩振动和 N-H 键弯曲振动耦合的频率(合频)。而 1450 cm<sup>-1</sup> 和 1577 cm<sup>-1</sup> 为与 L 酸结合后吡啶的 C-C 伸缩振动与 C-H 面内弯曲振动耦合的振动频率。

HY 分子筛在红外光谱中出现两个与酸性羟基有关的 3540 cm<sup>-1</sup> 和 3550 cm<sup>-1</sup> 强吸收带和 3740 cm<sup>-1</sup> 弱吸收带, 如图 24 所示, 3640 cm<sup>-1</sup> 对应于大笼中的酸性羟基 O<sub>1</sub>-H, 其酸性较强。3550 cm<sup>-1</sup> 对应于小笼中的酸性羟基 (O<sub>3</sub>-H), 其酸性较弱。3740 cm<sup>-1</sup> 对应于沸石骨架末端的 Si-OH, 其酸性更弱。

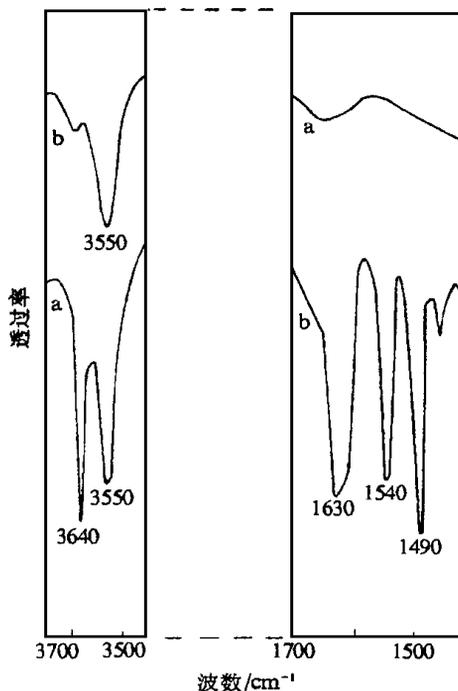


图 24 吡啶在 HY 沸石上吸附的红外光谱  
a. 在 350 °C 活化的 HY; b. 在 200 °C 吸附及脱附吡啶

在 200 °C 吸附吡啶后, 由于吡啶分子被质子化, 3640 cm<sup>-1</sup> 吸收带消失, 1540 cm<sup>-1</sup> 吸收带出现, 而小笼中的 3550 cm<sup>-1</sup> 则基本上不受影响。这表明吡啶的吸附是有选择性的。这是由于吡啶分子的动力直径较大, 只能进入 Y 型分子筛的大笼与 O<sub>1</sub>-H 作用, 而不能进入较小的方钠石与 O<sub>3</sub>-H 作用。因此, 这种吸附的选择性属于几何形状的选择性。从而可用吡啶吸附的红外光谱, 判断 Y 沸石大笼和小笼中的酸性位。

吡啶与酸性羟基作用质子化后形成的 1540 cm<sup>-1</sup>、1630 cm<sup>-1</sup> 吸收带, 用于表征质子酸位。将 HY 沸石在 500 °C 以上进行热处理, 由于脱羟基过程中伴随的脱铝, 使部分质子酸变为 L 酸。吡啶吸附后的红外光谱中, 出现新的 1455 cm<sup>-1</sup> 吸收带, 这是 L 酸存在的特征。与此同时 1540 cm<sup>-1</sup> 吸收带减弱, 说明质子酸减少。

吡啶吸附于 HY 的红外光谱中, 还有 1490 cm<sup>-1</sup> 强吸收带, 这是 B 酸和 L 酸与吡啶作用后共同的吸收带。

金属阳离子有接受电子对能力的也属于 L 酸。在沸石中的金属阳离子可与吡啶氮原子的独对电子配位, 形成配位络合物。其特征吸收带的频率, 随作用强度的增加由 1440 cm<sup>-1</sup> 向 1445 cm<sup>-1</sup> 位移。Na<sup>+</sup> 离子的酸性很弱, 在 NaY 与吡啶作用形成的配位络合物, 其特征吸收带出现在 1440 cm<sup>-1</sup> 附近。这种配位络合物的稳定性差, 在高于室温时真空脱附就能分解, 1440 cm<sup>-1</sup> 吸收带随之消失。而八面沸石中的 La<sup>3+</sup> 离子与吡啶的作用很强, 形成吡啶络合物的特征吸收带出现在 1445 cm<sup>-1</sup>, 升高温度也不易分解。另外, La<sup>3+</sup> 离子如果定位在小笼中的 S<sub>1</sub> 或 S<sub>1</sub>' 位, 受结构阻碍而不能与吡啶作用, 从而不能形成 1445 cm<sup>-1</sup> 吸收带。因此, 可用 1445 cm<sup>-1</sup> 吸收带表征稀土离子, 例如 La<sup>3+</sup>, 在 Y 型分子筛内小

笼大笼之间的移动以及  $\text{La}^{3+}$  由无定形  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  表面向 Y 型分子筛中的移动<sup>[4]</sup>。

烷基取代吡啶也可用于表面酸性的表征。2,6-二甲基吡啶的两个甲基使该分子的碱性增强,质子亲合势增加,从而易被酸性羟基质子化,可以作为质子酸的探针分子。另一方面,氮原子两边的甲基的屏蔽作用,致使氮上独对电子与 L 酸配位变得困难。因此, Benesi 曾建议用 2,6-二甲基吡啶作为质子酸的专一探针分子。Knozinger 等<sup>[70]</sup>对此提出了异议。他们的工作表明,2,4,6-三甲基吡啶能够与  $\text{Al}^{3+}$  阳离子配位,虽然这种配位弱于吡啶,在其被吸附后能被后吸附的吡啶全部取代。还有人试图用更大的烷基取代吡啶,例如 2,6-二叔丁基吡啶,作为质子酸专一性探针分子也没有成功。

### 3.3.2 $\text{NH}_3$ 作为探针分子的表面酸性测定

$\text{NH}_3$  也是强碱性分子,其 N 上的独对电子有比较高的质子亲合势。另外  $\text{NH}_3$  分子的动力直径较小(0.165 nm)可用于定量测定微孔、中孔和大孔的内表面酸性,不受孔大小的限制,因而是常用于酸性测定的探针分子。

$\text{NH}_3$  易与质子酸作用形成质子化的  $\text{NH}_4^+$  离子,其 N—H 弯曲振动在红外光谱中呈现  $1450\text{ cm}^{-1}$  特征吸收带。 $\text{NH}_3$  以其独对电子与 L 酸配位形成  $\text{L} \cdot \text{NH}_3$ , 其红外吸收带出现在  $1630\text{ cm}^{-1}$  附近。因为  $\text{NH}_3$  的这一特性,能够区分质子酸和路易斯酸,通常使用  $1450\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  分别作为质子酸和路易斯酸的表征。

用  $\text{NH}_3$  在固体表面上吸附和脱附时,应在 500 K 以下进行,高温下  $\text{NH}_3$  在 L 酸上分解为  $\text{NH}_2$  和  $\text{NH}$ , 它们能取代原有的羟基,干扰酸性测定。另外氨在某些金属氧化物上,例如在  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  上,会生成氮化物。

### 3.3.3 氘代乙腈( $\text{CD}_3\text{CN}$ )作为探针分子的酸性测定

氘代乙腈是较弱的碱性分子,CN 基与酸作用在红外光谱中有两种效应,即 CN 基的伸缩振动向高波数位移和与之成氢键的羟基随酸性增加向低波数位移。CN 基与 L 酸和金属阳离子以配位键方式键合,并使 CN 的伸缩振动向高波数位移  $30 \sim 60\text{ cm}^{-1}$ 。气体  $\text{CD}_3\text{CN}$  的 CN 基的频率( $\nu_{\text{CN}}$ )为  $2270\text{ cm}^{-1}$ ,它与  $\text{AlCl}_3$  配位的  $\nu_{\text{CN}}$  为  $2330\text{ cm}^{-1}$ ,而与  $\text{BF}_3$  配位后的  $\nu_{\text{CN}}$  为  $2355\text{ cm}^{-1}$ 。

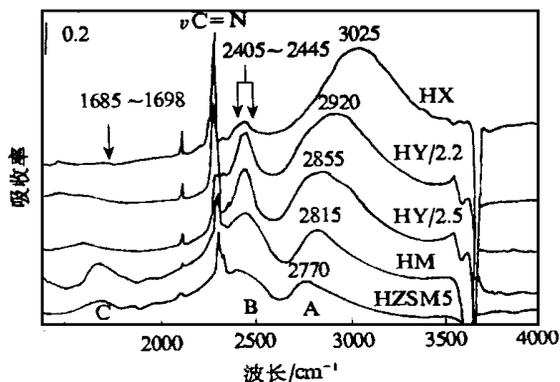
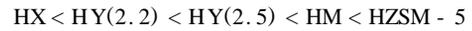


图 25 各种沸石吸附  $\text{CD}_3\text{CN}$  前后的红外光谱差谱

Kotrila 等<sup>[72]</sup>考察了  $\text{CD}_3\text{CN}$  在各种氢型沸石上吸附后的红外光谱,如图 25 所示。

$\nu_{\text{CN}}$  随沸石桥羟基的氢上正电荷的增加(即酸强度的增加)在  $2405 \sim 2445\text{ cm}^{-1}$  范围内(B)向高波数位移。沸石中的桥羟基( $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ )因与 CN 成氢键其吸收带向低波数位移,羟基酸性愈强,位移愈多。由此得到酸强度的顺序为:



与苯、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$  作为探针分子所得结果一致。

把碳正离子作为 L 酸,它与  $\text{CD}_3\text{CN}$  作用形成  $\text{CD}_3\text{C}^+\text{R}$  的红外光谱,可以提供有意义的信息。Lavalley 等<sup>[73]</sup>研究  $\text{CD}_3\text{CN}$  与环己烯在 HZSM-5 上的共吸附,推断  $\text{CD}_3\text{CN}$  与碳正离子之间有配位作用,并将  $\nu_{\text{CN}}$  为  $2387\text{ cm}^{-1}$  归属为第二碳正离子与  $\text{CD}_3\text{CN}$  的作用, $\nu_{\text{CN}}$  为  $2376\text{ cm}^{-1}$  归属为第三碳正离子与  $\text{CD}_3\text{CN}$  的作用。因此  $\text{CD}_3\text{CN}$  可能成为烃转化反应中间碳正离子的探针分子。

用  $\text{CD}_3\text{CN}$  作红外探针分子应注意它的反应性能,在碱性表面它会分解,从而干扰红外光谱的测定。

### 3.3.4 $\text{CO}$ 作为探针分子的酸性测定

$\text{CO}$  是一个碱性更弱的分子,它的质子亲合势比  $\text{CD}_3\text{CN}$  还要低,因而与酸位的作用非常弱,需要在低温下(液  $\text{N}_2$  或干冰的温度)才能进行定量测定。

$\text{CO}$  通过氢键与羟基作用,这种氢键作用很容易被羟基区和 C—O 伸缩振动区的红外光谱认定。例如  $\text{CO}$  在液  $\text{N}_2$  温度下吸附在硅胶表面上时, $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  伸缩振动( $3740\text{ cm}^{-1}$ )被严重干扰并向低波数位移  $90\text{ cm}^{-1}$ ,逐渐形成宽大吸收带,积分吸收强度增加,呈现典型的氢键特征,如图 26 所示<sup>[74]</sup>。另外,吸附态的 C—O 伸缩振动与气相  $\text{CO}$  的  $2143\text{ cm}^{-1}$  相比向高波数位移约  $15\text{ cm}^{-1}$ 。

沸石外表面  $\text{Si}-\text{OH}$  在低温吸附  $\text{CO}$  时,呈现和硅胶表面羟基完全相同的特性。对于沸石骨架上的  $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$  桥羟基,在各种类型氢沸石上  $\text{CO}$  低温吸附的结果表明,羟基的吸收带频率向低波数位移,视结构和组成不同变化于  $250 \sim 340\text{ cm}^{-1}$  之间<sup>[69]</sup>。由于波数位移的多少与羟基的酸强度有关, $\text{CO}$  在低温下的吸附可以提供表面羟基酸强度的信息。不同沸石上的研究结果列于表 12<sup>[70]</sup>。由表 12 可见,不同作者所得结果基本上是可以对比的。例如由  $\nu_{\text{OH}}$  判断强度的顺序为: $\text{HY} < \text{H}-\text{MOR} < \text{HZSM}-5$ ,与其它探针分子所得结果一致。

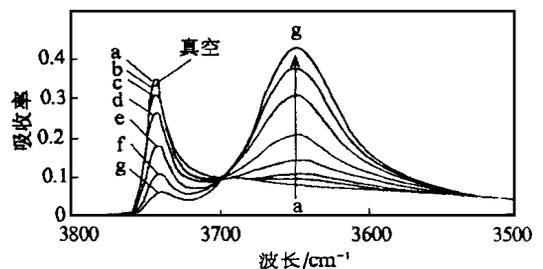


图 26 一氧化碳在 83 K 吸附在硅胶上羟基区的红外光谱  
相对压力分别为: a:  $2.3 \times 10^{-5}$ ; b:  $1.1 \times 10^{-4}$ ; c:  $2.5 \times 10^{-4}$ ;  
d:  $5.5 \times 10^{-4}$ ; e:  $1.4 \times 10^{-3}$ ; f:  $3.2 \times 10^{-3}$ ; g:  $6.8 \times 10^{-3}$

表 12 CO 在液氮温度下吸附前后,沸石的 O—H 伸缩振动  
频率和相应的 O—H 伸缩振动位移

沸石	$n_{Si}/n_{Me}$	OH/cm <sup>-1</sup>		OH/cm <sup>-1</sup>
		自由 OH	O—H...CO	
[Al] - HZSM - 5	13.6	3617	3305	312
	24	3620	3305	315
	26.8	3618	3305	313
	27	3621	3314	307
[Ca] - HZSM - 5	29.5	3622	3330	292
H - MOR	—	3609	3315	294
H <sub>70</sub> Na <sub>30</sub> Y	2.9	3652	3399	275
H <sub>95</sub> Na <sub>5</sub> Y	2.9	3643	3347	296
H <sub>70</sub> Na <sub>30</sub> Y	2.5	3647	3369	278
H <sub>20</sub> Na <sub>80</sub> Y	2.5	3650	3385	265

用 CO 作红外测定的探针分子,应考虑到偶极-偶极作用的敏感性,这种作用导致随浓度增加 CO 吸收带向高波数位移。为避免这一效应,在红外测定中 CO 的浓度逐渐增加时,其增值必须非常小。

### 3.3.5 氢气和氮气为探针分子的酸性测定

氢气和氮气皆为同核双原子分子,无永久偶极存在,应当是无红外活性的。但在一定的条件下被表面吸附,例如 N<sub>2</sub> 以一端吸附的构型与表面成键,由于对称性的降低使 N—N 和 H—H 伸缩振动模式产生红外活性。H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 分子的碱性比 CO 还要低,而且是稳定的分子,在低温才能实现吸附。因此用作探针分子时,需在液氮的温度下进行吸附和红外测定。用 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 作探针分子也有其优点,这就是气态分子的存在,不干扰吸附态分子的红外测定。

Kazanski 等<sup>[75]</sup>用漫反射红外光谱,在 77 K、压力为 266 ~ 665 Pa 的条件下研究 H<sub>2</sub> 在 HZSM - 5 上的吸附,提出了高硅沸石中 L 酸结构的新概念。结果如图 27 所示。

经 770 K 真空活化后,在 77 K 吸附 H<sub>2</sub> 的 HZSM - 5 上出现 4125 和 4105 cm<sup>-1</sup> 两个吸收带,分别被归属为骨架末端 Si—OH 和骨架中 Si—OH—Al 桥羟基的吸收带。

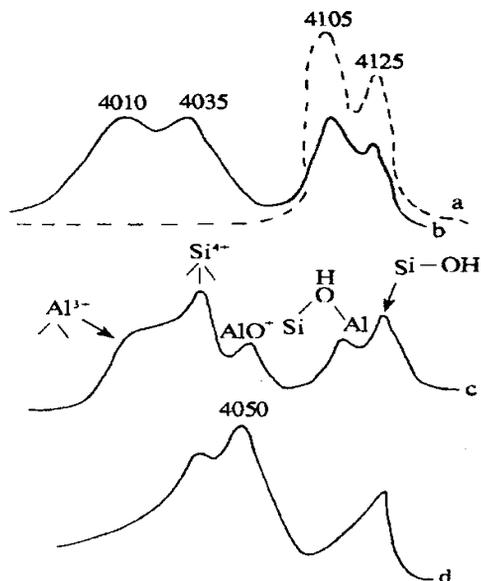
经 910 K 真空脱羟基 HZSM - 5 上 H<sub>2</sub> 吸附的红外光谱中,桥羟基 4105 cm<sup>-1</sup> 吸收带被削弱,同时出现 4035 cm<sup>-1</sup> 和 4010 cm<sup>-1</sup> 两个吸收带,它们分别为归属为 H<sub>2</sub> 与三配位铝 ( $\text{Al}^{3+}$ ) 和硅 ( $\text{Si}^{4+}$ ) 作用产生的吸收带。

在 1220 K 真空脱羟基 HZSM - 5 上 H<sub>2</sub> 吸附后,桥羟基进一步变弱,并出现 4060 cm<sup>-1</sup> 新吸收带,被归属为非骨架 AlO<sup>+</sup> 上 H<sub>2</sub> 吸附的结果。为验证这一假定,用 770 K 深层焙烧 HY 吸附 H<sub>2</sub>,亦发现强的 4050 cm<sup>-1</sup> 吸收带。说明 Y 沸石骨架脱铝生成 AlO<sup>+</sup> 是生成 L 酸的主要途径。

因此, Kazanski 认为高硅沸石脱羟基过程,可按 Uytterhoeven 等早年建议的机理,生成三配位铝为主的 L 酸位。

### 3.3.6 红外光谱探针分子的选择

在表面酸性测定中探针分子的选择和红外光谱仪的选择一样,首先要看实验室的物质条件和技术水平,尽量选操作简单且能提供多种信息的探针分子。其次要看研究的目的与对象。测定表面总酸性,宜选用 CO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等动

图 27 HZSM - 5 上吸附的 H<sub>2</sub> 真空脱附的红外谱图

(a) 770 K, (b) 970 K, (c) 1220 K, (d) 770 K 深层焙烧 HY

力直径较小的探针分子,避免微孔阻滞探针分子在内表面的吸附。如果目的是区别 B 酸和 L 酸,采用吡啶或 NH<sub>3</sub> 操作比较简单,在给出 B 酸和 L 酸谱带的同时,还可用质子化络合物真空下的热稳定性,给出该各酸强度的信息。如果要考察催化反应中反应物分子可接近的酸位,则应选择和反应物分子大小相当的探针分子。如果要测定酸强度变化范围较大的系列样品,宜选用弱碱性的 CO、N<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub> 作探针分子,可以给出更高的选择性。

另一个选择标准是探针分子在选定的温度和压力下有足够的稳定性,并且探针分子在所研究样品的表面上不会分解,也不会生成稳定的表面化合物。

### 3.4 红外光谱法测定表面酸性应注意的问题

红外光谱法在表面酸性的表征方面,研究了许多有效的探针分子,并以此对各种氧化物和沸石及非沸石分子筛进行了广泛深入的研究。对于大多数探针分子,红外谱图的解释与固体表面酸位类型、强度的表征是相当成功的。但是,对于固体表面酸性的表征,只有酸位的类型和强度是不够的,还需要酸位数目按强度的分布这一特征物理量。应当指出,在红外光谱酸位的定量方面研究甚少,进展不大。尽管从理论上可根据 Lambert - Beer 定律以及摩尔消光系数求出表面酸位浓度。但对同一类酸位,例如 B 酸,其消光系数对于不同的体系差别很大,需要专门进行测定,且误差较大。另外,它受温度、样品微晶粒子大小等因素影响很大。因此,直至今日尚不能用红外测定的酸位数目计算酸式催化的转化频率。可以认为,对于表面酸性的红外表征,绝大多数仍局限于定性研究。此外,对于固体催化剂来说,绝大多数表面是不均匀的,其表面酸位按强度分布。但对于同一固体表面上酸强度变化的红外光谱研究还比较缺乏。因此,研究更有效的探针分子和试验方法,定量测定表面酸位以及酸位按强度的分布是值得注意的。

## [ 参 考 文 献 ]

- [20] 田部浩三,小野嘉夫,御圆生诚,等[日]. 新固体酸和碱及其催化作用[M]. 北京:化学工业出版社,1992. (a) 4 - 13; (b) 118 - 123.
- [21] Forni L. [J]. *Catal Rev*, 1973, **8**:65 - 115.
- [22] Benesi H A, Winquist B H C. *Advances in Catalysis*: vol 27 [C]. New York and London: Academic Press, 1978. 97 - 182.
- [23] Kijenski J, Baiker A. [J]. *Catal Today*, 1989, **5**(1): 1X - 119.
- [24] Corma A. [J]. *Chem Rev*, 1995, **95**: 559 - 614.
- [25] 刘希尧, 等. 工业催化剂分析测试表征[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990. 333 - 360.
- [26] 沈宏康. 有机酸碱[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983. 37 - 41.
- [27] Hino M, Kobayashi S. [J]. *J Amer Chem Soc*, 1979, **101**(21): 6439 - 6441.
- [28] 高滋, 陈建民, 唐颐. [J]. 高等学校化学学报, 1992, **13**(12): 1498 - 1502.
- [29] Umansky B S, Hall W K. [J]. *J Catal*, 1990, **124**: 97 - 108.
- [30] Leftin H P, Hobsoh J R M C. *Advances in Catalysis*: vol 14 [C]. New York and London: Academic Press, 1963. 115 - 201.
- [31] Anderson M W, Klinowski J. [J]. *Zeolites*, 1986, **6**: 150 - 153.
- [32] Drushel H V, Sommers A L. [J]. *Anal Chem*, 1966, **38**(12): 1723 - 1731.
- [33] Parvulescu V, Coman S. [J]. *Appl Catal A*, 1999, **176**: 27 - 43.
- [34] Song X, Sayari A. [J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1996, **38**: (3) 329 - 412.
- [35] Sabu K R P, Rao K V C. [J]. *Bull Chem Soc Jap*, 1991, **64**: 1920 - 1925.
- [36] Cheung Tsz-Keung, Gates B C. [J]. *CHEMTECH*, 1997, **27**(9): 28 - 35.
- [37] She L Q, Hong S, et al. *Catalysis by Acids and Bases* [C]. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier, 1985. 335 - 342.
- [38] Ardizzone S, Bianchi C L, et al. [J]. *Appl Surface Sci*, 1998, **136**: 213 - 220.
- [39] Karge H G. *Catalysis and Adsorption By Zeolites* [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991. 113 - 155.
- [40] 吴越. 催化化学[M]. 北京: 科技出版社, 1995. 1048 - 1052.
- [41] Guo C X, Qian Z H, et al. [J]. *Appl Catal A*, 1994, **107**: 229 - 238.
- [42] Jacobs P A. *Carbonogenic Activity of Zeolites* [M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1977. (a) 168 - 169; (b) 36 - 38.
- [43] Tanabe K. *Catalysis: Science and Technology*: vol 2 [C]. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1981. 231 - 273.
- [44] Ghosh A K, Curthoys G. *Studies in Surface Science and Catalysis*: vol 19 [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984, 147 - 154.
- [45] Unger K K, Kittelmann U R, et al. [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 1981, **31**: 453 - 469.
- [46] Murrell L L, Dispeuziere Jr N C. [J]. *J Catal*, 1989, **117**: 275 - 280.
- [47] Umansky B, Hall W K, et al. [J]. *J Catal*, 1991, **127**: 128 - 140.
- [48] Cardona-Martinez N, Dumesic J A. *Advances in Catalyst*: vol 38 [C]. New York and London: Academic Press INC Publishers, 1992. 149 - 244.
- [49] Auroux A. [J]. *Top Catal*, 1997, **4**: 71 - 89.
- [50] Gravelle P C. *Advances in Catalyst*: vol 22 [C]. New York and London: Academic Press, 1972. 191 - 264.
- [51] Handy B E, Sharma S B, Splewak B E, et al. [J]. *Meas Sci Technol*, 1993, **4**: 1350 - 1356.
- [52] Bankoz I, Klyachko A L, et al. [J]. *Zeolites*, 1988, **8**: 189 - 195.
- [53] Jozefowicz L C, Karge H G, Coker E N. [J]. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 8053 - 8060.
- [54] Shen J Y, Tu M, Chen Y. [J]. 催化学报, 1996, **17**(3): 185 - 186.
- [55] Parrillo D J, Gorte R J. [J]. *Catal Lett*, 1992, **16**: 17 - 25.
- [56] Cardona-Martinez N, Dumesic J A. [J]. *J Catal*, 1990, **125**: 427 - 444.
- [57] Cardona-Martinez N, Dumesic J A. [J]. *J Catal*, 1991, **128**: 23 - 33.
- [58] Auroux A, Gervasini A. [J]. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 6371 - 6379.
- [59] Tsulsumi K, Mitami Y, Takahashi H. [J]. *Bull Chem Soc Jap*, 1983, **56**: 1912 - 1916.
- [60] Auroux A, Ben Taarit Y. [J]. *Thermochim Acta*, 1987, **122**: 63 - 70.
- [61] Tsulsumi K, Nishimiya K. [J]. *Thermochim Acta*, 1989, **143**: 299 - 309.
- [62] Parvillo D J, Gorte R J. [J]. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 8786 - 8792.
- [63] Lofebvre F, Liu - Cai F X, Auroux A. [J]. *J Mater Chem*, 1994, **4**(1): 125 - 131.
- [64] Fogash K B, Yaluri G, Gonzalez M R, et al. [J]. *Catal Lett*, 1995, **32**: 241 - 251.
- [65] Barthomeuf D. *Studies in Surface Science and Catalysis*: vol 38 [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1988. 177 - 186.
- [66] Mishin I V, Klyachko A L, Brueva T R, et al. [J]. *Kinet Catal*, 1993, **34**(3): 562 - 568.
- [67] Stach H S, Jenchen J, Jerschke H G, et al. [J]. *J Phys Chem*, 1992, **96**: 8480 - 8485.
- [68] 韩毓旺, 沈俭一, 陈懿. [J]. 物理化学学报, 1997, **13**(10): 916 - 919.
- [69] Lercher J A, Grundling C, Eder-Mirth G. [J]. *Catal Today*, 1996, **27**: 353 - 376.
- [70] Knozinger H, Huber S. [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, **94**(15): 2047 - 2059.
- [71] Zerbi G, Crawford B, Overand J. [J]. *Chem Phys*, 1963, **38**: 127 - 132.
- [72] Kotrla J, Kubelkova L. *Studies in Surface Science and Catalysis*: vol 94 [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1995. 509 - 515.
- [73] Jolly S, Saussey J, Lavalley J C. [J]. *Catal Lett*, 1994, **24**: 141 - 146.
- [74] Beebe T P, Gelin P, Yates J T. [J]. *Surface Sci*, 1984, **148**: 526 - 532.
- [75] Kazanski V B. *Studies in Surface and Catalysis*: vol 65 [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1990. 117 - 131.