

# 采用吸附等温线法测定改性粘土表面酸总酸度\*

肖子敬 黄继泰 戴劲草

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

**摘要** 探讨用不同强度的正丁胺、3-甲基吡啶、吡啶等测定改性粘土表面酸总酸度的方法。用 Langmuir 吸附等温式来拟合非酸中心部位对有机碱的吸附, 排除了非酸中心部位吸附的影响。可用于实际改性粘土体系的表面酸总酸度测定, 是一项简捷的粘土表面酸测试新方法, 其终点不受样品本身颜色的影响。

**关键词** 改性粘土, 表面酸, 吸附

**分类号** O 657.92

表面酸浓度及酸强度是衡量固相催化剂催化活性的重要指标<sup>1~4</sup>。测定固体表面酸性的方法很多<sup>5</sup>, 较为常用的方法是由 Benesi<sup>6</sup>提出并经修正的 Hammett 指示剂法<sup>7</sup>。该法虽简单易行, 却存在测试时间长、难于准确判定深色样品终点等缺点。文[4]提出了非水溶剂回滴法测定固体表面酸总酸度的方法, 可克服上述缺点。然而对许多体系, 特别是粘土体系, 其非酸中心部位的吸附量与溶液中有机碱剩余量的非线性关系, 影响了测试结果的准确性, 往往使结果偏高。为此我们采用 Langmuir 吸附等温式来拟合非酸中心部位对有机碱的吸附, 应用于实际粘土样品的测定, 其结果令人满意。

## 1 方法原理

有机碱除了与粘土表面酸发生中和反应外, 还会与粘土表面的非酸中心部位产生物理吸附, 因此测定粘土表面酸必须扣除由这部分吸附引起的影响。通过 Langmuir 吸附等温式的拟合, 可以求出产生物理吸附的有机碱的量, 从而可准确测定粘土表面酸度。

设  $m_T$  为总吸附量,  $m_0$  为加入的有机碱量,  $m_s$  为平衡后溶液中剩余的有机碱量,  $m_H$  为酸中心吸附的有机碱量,  $m_a$  为非酸中心吸附的有机碱量

$$m_T = m_0 - m_s = m_H + m_a, \quad (1)$$

若样品量为  $g(g)$ , 则单位量样品的吸附量  $m_T/g$  为

$$m_T/g = (m_0 - m_s)/g = m_H/g + m_a/g, \quad (2)$$

即

\* 本文 1996-05-04 收到; 国家自然科学基金与国务院侨办重点学科科研基金的资助项目

$$m_a/g = m_T/g - m_H/g, \quad (3)$$

粘土样品从溶液中吸附某溶质的 Langmuir 吸附等温式为

$$\frac{C}{(m_a/g)} = \frac{1}{[a(m_a/g)_m]} + \frac{C}{(m_a/g)_m}, \quad (4)$$

式中  $m_a/g$  为吸附量,  $(m_a/g)_m$  为单层吸附量,  $a$  为常数,  $C$  为溶液中有有机碱的平衡浓度. 当样品具有表面酸性时, 由式(3), (4)推得

$$\frac{C}{(m_T/g - m_H/g)} = \frac{1}{\{a[(m_T/g)_m - m_H/g]\}} + \frac{C}{[(m_T/g)_m - m_H/g]}, \quad (5)$$

令

$$\left. \begin{aligned} m_T/g &= x, \\ m_H/g &= y, \\ [(m_T/g)_m - m_H/g] &= z, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

则式(4)化为

$$\frac{C}{(x - y)} = \frac{1}{az} + \frac{C}{z}, \quad (7)$$

整理得

$$y + C(ay + az) - Cxa - x = 0. \quad (8)$$

令

$$ay + az = B,$$

则

$$y + CB - Cxa - x = 0, \quad (9)$$

其中  $y, B, a$  为待定系数, 通过各组测定的  $(C, x)$  值的回归, 可求出  $y, B, a$  值. 而  $y$  即为改性粘土表面酸的总酸度值.

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

2.1.1 仪器 THZ-8Z 型恒温振荡器; CSF-3A 型超声波发生器; CSO-2 型超声波振荡器; 10 mL 微量滴定管.

2.1.2 试剂 苯(AR 级)、吡啶(AR 级)、正丁胺(CP 级)、3-甲基吡啶(CP 级). 上述试剂使用前经 4 A 分子筛脱水处理. 高氯酸(AR 级)、冰乙酸(AR 级)、乙酸酐(AR 级)、甲基紫氯代苯指示剂.

2.1.3 试样 四川三台出产的膨润土(A); 经酸活化(14%)处理的四川三台膨润土(B); 日本产的活性白土(C).

### 2.2 实验方法

分批称取 200 mg 并经 150 °C 干燥的试样于 100 mL 碘量瓶中, 分别递增地加入过量的 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 正丁胺-苯溶液、0.1 mol · L<sup>-1</sup> 3-甲基吡啶-苯溶液和 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 吡啶-苯溶液. 加苯至一定体积, 振荡平衡后吸出澄清液, 以甲基紫为指示剂, 用 0.02 mol · L<sup>-1</sup> 高氯酸-冰乙酸溶液回滴过剩有机碱至溶液由紫色变绿黄色为终点. 经数据处理, 可得试样表面酸度.

3 结果与讨论

3.1 粘土-有机碱吸附平衡的建立

粘土表面酸与有机碱的作用存在着吸附平衡的问题,这对其表面酸测定的准确性产生一定的影响.在吸附未达到平衡时进行测试,会影响到结果的准确性.为了使粘土-有机碱吸附尽快达到平衡,加快测试速度,我们采用机械振荡和超声波振荡对试样进和吸附振荡处理.图 1,2 分别是采用这两种振荡方式时,时间( $t$ )对粘土-有机碱吸附达到平衡的影响关系.

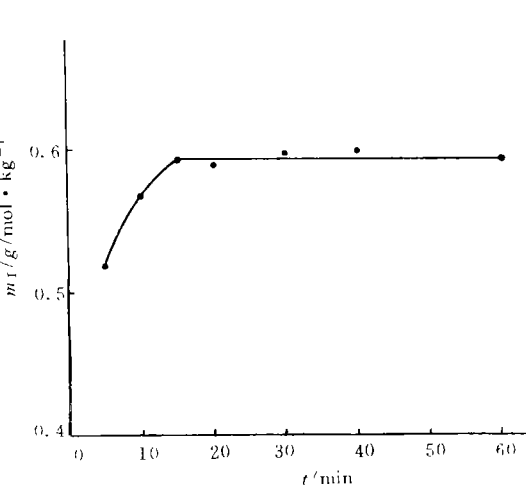


图 1 超声波振荡时间对吸附量的影响

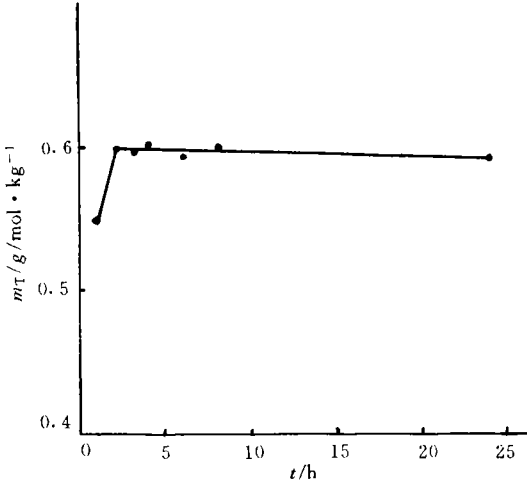


图 2 THZ-82 型振荡器振荡时间对吸附量的影响

从图中可看出,不同振荡方式对粘土-有机碱吸附平衡产生不同的影响,超声波振荡可使吸附较快(约 15 min)达到平衡,而机械振荡则需较长时间(约 2 h)后才能达到平衡.因此,在实际测试中宜采用超声波振荡方式对试样进行处理.

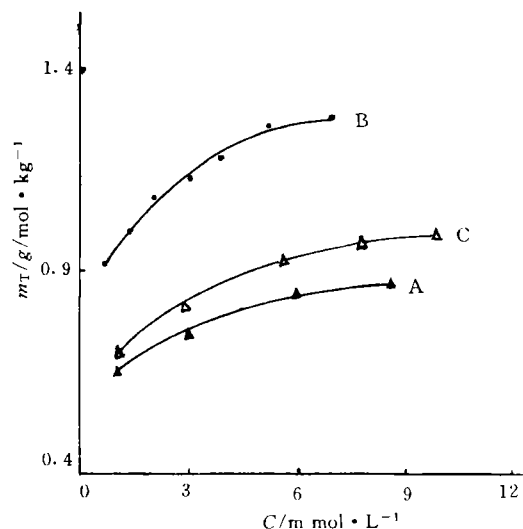
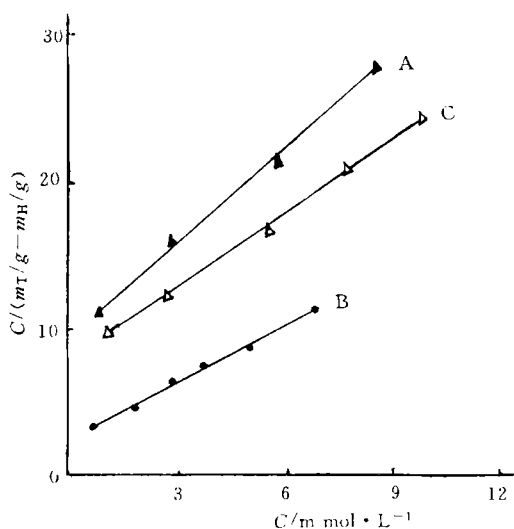
3.2 测试方法分析

图 3 是采用正丁胺测定试样的  $m_T/g-C$  关系图,从图中可见, $m_T/g$  与  $C$  为曲线关系.若直接采用文[4]报道的直线外推法求解试样表面酸酸度,其实验点的线性关系较差,会使结果偏高.图 4 是运用 Langmuir 吸附等温线拟合非酸中心部位吸附,相应于图 3 的  $C/(m_T/g - m_H/g)-C$  关系图,可以看出, $C/(m_T/g - m_H/g)$  与  $C$  呈线性关系.本文还采用了 3-甲基吡啶和吡啶代替正丁胺进行实验,也出现相似的结果.这说明,采用 Langmuir 吸附等温式来拟合非酸中心部位的吸附是合理的、可行的.附表为采用本法和直线上推法<sup>[4]</sup>的线性相关系数( $r$ )

附表 表面总酸度值( $m_H/g$ )与相应线性相关系( $r$ )的测试结果

试样	Langmuir 吸附等温线法						直线上推法 <sup>[4]</sup>					
	正丁胺		3-甲基吡啶		吡啶		正丁胺		3-甲基吡啶		吡啶	
	$m_H/g$	$r$	$m_H/g$	$r$	$m_H/g$	$r$	$m_H/g$	$r$	$m_H/g$	$r$	$m_H/g$	$r$
A	0.557	0.996	0.276	0.99	0.196	0.990	0.645	0.968	0.350	0.973	0.315	0.982
B	0.659	0.997	0.335	0.990	0.269	0.990	0.927	0.942	0.409	0.909	0.411	0.976
C	0.587	0.997	0.192	0.991	0.254	0.992	0.703	0.957	0.311	0.973	0.308	0.986

和试样表面酸总酸度( $m_H/g$ )测试结果.可以看出,本法的线性( $r=0.99$ )显然优于文[4]方法( $r=0.90$ ).其测出的表面酸总酸度( $m_H/g$ )低于文[4]方法,这说明运用直线外推法求解试

图3  $m_T/g$ - $C$ 关系图图4  $C/(m_T/g - m_H/g)$ - $C$ 关系图

样表面酸度,会使测试结果偏高.因此应用本法比起文[4]方法可避免较大的误差,提高测试准确度.

### 3.3 粘土表面酸度分布测定

粘土材料的催化活性往往与其表面酸的类型、浓度和酸强分布息息相关.一个物定的酸催化反应,要求合适的酸强和酸量.例如芳香族分子裂解催化反应,主要是高强度的粘土表面酸起作用;链烯烃异构化由较弱的表面酸起催化作用;而乙酸酯化反应则需要中等强度的表面酸才能起促进作用.粘土的酸强分布一般采用不同强度的有机碱进行测定.根据固体酸碱理论,强的有机碱能与所有强度的固体表面酸反应,中强度有机碱只能与中强以上的表面酸作用,而弱碱则只能与强的表面酸起反应.本文所采用的有机碱强度顺序为:正丁胺( $pK_a=10$ )>3-甲基吡啶( $pK_a=5.7$ )>吡啶( $pK_a=5$ ).通过这三种有机碱分别测出的粘土表面酸酸度的差异,部分地反映其相应酸强分布的情况.图5是采用这三种有机碱测定的粘土试样酸强分布图.从中可见,粘土经酸处理(试样B)后的各酸强总酸度高于未经处理的原矿(试样A).参照日本活性白土(试样C)的酸强分布,说明粘土表面酸的浓度、类

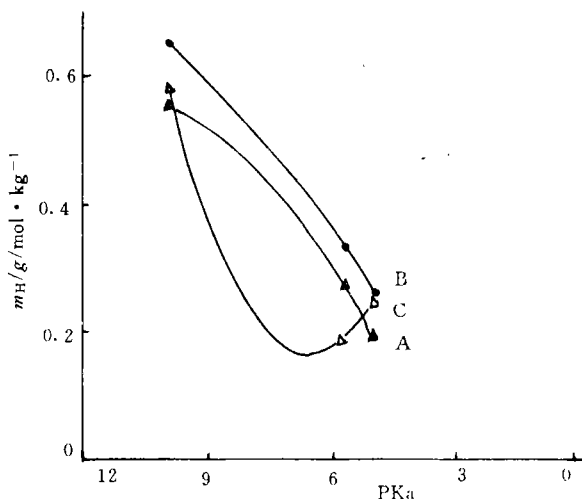


图5 酸度分布图

型和强度分布等与制备条件有关. 通过粘土活化条件的控制, 可以调整、改变其各种表面酸的浓度、类型和强度分布情况, 以满足各种工业用途的需要. 因此, 一个简捷的粘土表面酸度及其酸强分布的测试方法对于指导各种粘土材料的制备, 有着十分重要的实际意义.

### 参 考 文 献

- 1 杨兴明, 张春河. 膨润土催化剂表面酸度与催化活性的研究. 广东化工, 1992, (2): 51~53
- 2 马德坪, 顾树珍, 杨容斌. 分子筛表面酸性与液相合成乙酸丁酯催化活性的关联. 催化学报, 1995, 16(2): 120~123
- 3 胡百华, 王 琪. 乙酸酯化反应催化剂有效酸强度的研究. 石油化工, 1990, 19(1): 6~10
- 4 复旦大学化学系催化组. 非水溶剂回滴法测定固体催化剂的表面酸度. 石油化工, 1975, 4(4): 378~382
- 5 Forni L. Comparison of the methods for the determination of surface Acidity of solid catalysts. Cat. Rev. Sci. Eng., 1973, 8(1): 65~115
- 6 Benesi H A. Acidity of catalyst surfaces ( I ) acid strength from colors of adsorbed indicators. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78(21): 5 490~5 494
- 7 Benesi H A. Acidity of catalyst surfaces ( II ) amine titration using hammett indicators. J. Phys. Chem., 1957, 61(7): 970~973

## Measuring Surface Acidity of Modified Clay

### by Adopting Adsorption Isotherm

Xiao Zijing    Huang Jitai    Dai Jingcao

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** For measuring total acidity of surface acid on modified clay, the authors present a method of applying organic bases such as n-butylamine, 3-picoline and pyridine of different strength. Langmuir adsorption isotherm is used for the fittings of the adsorption of organic bases on the non-acid central sites, by which the effect of the adsorption on the non-acid central sites can be rejected. The method is a forthright new method for measuring surface acid of clay, with an end point resisting the influence of the color of the sample. It is suited to measure total acidity of surface acid on actual modified clay system.

**Keywords** clay, surface acid, adsorption