

用离子交换技术调控蒙托石的表面酸性*

叶 玲 黄继泰 肖子敬 戴劲草

(华侨大学材料物理化学研究所, 泉州 362011)

摘要 Na 蒙托石的层间离子被各种金属离子交换取代后, 经不同条件的热处理, 表面酸性发生了变化. 用 CVL 显色法评价其表面酸性, 结果表明金属离子类型、浓度以及热处理温度等对表面酸性有不同程度的影响. 以交换后的 Ni 蒙托石为一元酸酯化催化剂, 具有较高的催化活性.

关键词 蒙托石, 离子交换, 表面酸性

分类号 TQ 170.4

固体酸材料是 70 年代末发展起来的一类新型酸催化剂, 在有机物的烷基化、酯化和聚合等反应中, 具有较强的催化活性, 且副反应少、产物易分离、催化剂易回收和污染少等优点. 固体酸的酸中心是催化剂的关键所在. 针对现有固体酸材料存在的酸中心不够稳定以及酸强度和酸浓度难以调控等问题^[1,2], 我们选择 Na 蒙托石为基质材料, 通过不同价态的金属离子, 交换取代其层间阳离子, 调控表面酸性, 以研制各种表面酸强度及浓度的固体酸材料.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

钠化膨润土(小于 250 目, 主要成分为 Na 蒙托石), KCl(AR 级), CuCl₂(AR 级), LiCl(CP 级), NiCl₂(CP 级), ZnCl₂(AR 级), CrCl₃(AR 级), FeCl₃(CP 级).

1.2 材料制备

10 g 钠化膨润土于 100 mL 不同浓度的各种氯化物溶液中浸泡 2 h, 高速搅拌 30 min 后, 离心分离. 离心物以上述同样的溶液及方法反复浸泡两次, 再分离、烘干、粉碎, 制成各种金属离子交换蒙托石. 产物的表面酸用 CVL 显色法测定^[3], 取样测 XRD 衍射, 并分别在 100 ℃, 300 ℃, 500 ℃和 700 ℃温度下焙烧 6 h, 再测其表面酸.

1.3 催化性能(转化率)测定

以 500 ℃焙烧后的 Ni 蒙托石作为乙酸与乙醇酯化反应的催化剂, 在 50 ℃且无带水剂存在的条件下反应 24 h 后, 测定酯化反应转化率, 同时以原 Na 蒙托石作平行对照实验.

2 结果与讨论

2.1 离子交换蒙托石的 XRD 测定

蒙托石的 X 射线衍射图是由两类点阵衍射组成, 一类为(*hk*)谱带, 是蒙托石类矿物晶体

* 本文 1997-02-26 收到; 国家自然科学基金及国务院侨办重点学科基金的资助项目

结构的特征衍射,不受外界条件变化的影响;另一类为(00 l)衍射,其中(001)的衍射强度最大,衍射位置和强度对层间离子类型和水合情况等较为敏感.当蒙托石层间离子被其它金属离子交换后,其层间距(C 轴)发生了变化, $d(001)$ 衍射线的位置随之发生变化;若金属离子的交换、插入造成 C 轴无序化,则 $d(001)$ 衍射强度减弱甚至消失.因此可通过XRD来检测蒙托石层间离子交换情况,表1是各种离子交换后的蒙托石的XRD测试结果.从中可看出,经过变换

表1 金属离子交换蒙托石的 $d(001)$ 及衍射相对强度

金属离子	原土	Li ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺
$d(001)/\times 10^{-10}$ m	15.22	16.02	12.42	—	15.78	15.17	15.68	10.51
I/I_0	100	100	31	—	100	61	58	76

后蒙托石的 $d(001)$ 与原土的 $d(001)$ 相比有明显变化,其 $d(001)$ 相对衍射强度(I/I_0)也发生不同程度的变化.用Cu²⁺,K⁺交换的蒙托石,可能导致 C 轴的无序化,因而 $d(001)$ 衍射线强度明显减弱(K⁺)甚至消失(Cu²⁺).XRD测试结果说明,蒙托石浸泡在金属离子溶液中,可以实现层间离子交换.

2.2 层间离子交换对蒙托石表面酸性的影响

蒙托石属2:1型的层状硅铝酸盐,结构中存在Si⁴⁺和Al³⁺被其他低价阳离子类质同象置换的现象,导致结构单元带有部分负电荷.为了平衡这部分电荷,在其层间存在一定数量层间离子.当层间离子被其它价态的金属离子交换取代后,层电荷分布和平衡将发生改变,从而导致蒙托石表面酸性的变化^[4,5].表2是用结晶紫内脂

表2 各种金属离子交换蒙托石对CVL的显色效果的影响

金属离子	原土	Li ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺
A	0.14	0.10	0.16	0.27	0.23	0.24	0.30	0.29

(CVL)显色法(吸光度表征为 A)测定的蒙托石经各种金属离子(浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)交换后的表面酸性变化情况.

CVL是一种无色染料,与蒙托石表面的Lewis酸作用后可显出鲜艳的蓝色,其颜色深浅(用吸光度 A 表征)可以半定量地检测蒙托石表面酸的多寡强弱^[3].表2的结果表明,交换后的蒙托石表面酸性比未交换时有了不同程度的提高,不同价态的层间离子对蒙托石的表面酸性影响各不相同.三价离子(Cr³⁺,Fe³⁺)对蒙托石表面酸性的提高影响较大;二价离子(Cu²⁺,Zn²⁺,Ni²⁺)次之;一价离子(Li⁺,K⁺)较小.说明金属离子的价态、半径和水合情况等因素对蒙托石的层电荷改变乃至表面酸性的影响有关联;同时也说明通过不同种类、价态的金属离子交换,可以获得各种蒙托石表面酸性不同的固体酸材料.

2.3 离子交换浓度对蒙托石表面酸性的影响

实验发现,蒙托石层间离子的交换程度与金属离子交换的浓度、pH值、固液比和温度等条件有关,从而影响到蒙托石的表面酸性.表3是经不同的Ni²⁺浓度(C_{Ni})交换取代后蒙托石表面酸性的变化情况.

表3 Ni²⁺浓度交换蒙托石对CVL显色效果的影响

$C_{\text{Ni}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.0	0.1	0.5	1.0	1.5	2.5
A	0.14	0.17	0.24	0.24	0.24	0.24

从中可见,蒙托石层间离子的交换量达到饱和($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)之前,Ni²⁺交换浓度越大,表面酸性的提高随之增大;达到饱和以后,表面酸性趋于稳定,不受Ni²⁺交换浓度的影响.说明层间离子交换有一个饱和浓度范围,交换时应尽量达到饱和,以达到蒙托石表面酸性的稳定.

2.4 热处理对蒙托石表面酸性的影响

固体酸作为催化剂必须经过一定的热处理来提高催化活性和稳定性.蒙托石经过热处理

后,金属离子在层间形成稳定的氧化物,有利于提高表面酸的稳定性.表4是各种金属离子(浓度均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)交换蒙托石经不同温度(t)热处理后的表面酸性变化结果.从中可见,各种蒙托石经过热处理,表面酸性均有不同程度的变化,在中温($300 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$)表面酸性有所提高;而高温($>700 \text{ }^{\circ}\text{C}$)则有所下降,说明高温对蒙托石的酸中心具有分解破坏作用.因此,热处理温度宜选择在中温($300 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$)进行,可获得较好效果.

2.5 催化活性

以交换后的Ni蒙托石作为乙酸酯化反应的催化剂,经Hammett指示剂法测试(二甲基黄为指示剂, pK_a 为 3.3),其表面酸浓度为 $2.60 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$,比原土的 $0.17 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 有明显提高,酯化转化率提高了 $40\% \sim 50\%$.说明经离子交换后的Ni蒙托石有较好的一元酸酯化反应催化活性.

3 结论

(1)蒙托石经金属离子交换后,提高了对CVL的显色能力.(2)经金属离子交换后的蒙托石在适当温度下进行热处理,提高了酸中心的稳定性.(3)经 Ni^{2+} 交换后的蒙托石作为乙酸酯化反应的催化剂,其催化性能与原土相比有明显的提高.

参 考 文 献

- 1 宫宝安,吕贻谦.离子交换蒙托石的热稳定性.物理化学学报,1990,6(1):83~87
- 2 Yamaguchi T. 固体超强酸的近期进展.石油化工译丛,1992,(3):11~18
- 3 黄继泰.粘土的化学处理及工业应用研究.中国矿业,1995,4(2):21~26
- 4 宫宝安,齐少梅.水在蒙脱石中的吸附与脱除.物理学报,1995,44(1):157~162
- 5 黎文辉,陶大权,袁望治.膨润土中蒙脱石类质同象置换研究的样品处理探讨.非金属矿,1990,(2):1~5

Regulating the Surface Acidic Property of Montmorillonite

by Ion Exchange Technique

Ye Ling Huang Jitai Xiao Zhijing Dai Jingcao

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

Abstract The acidic property of sodium montmorillonite changes after its interlayer ions being replaced by various metallic ion exchange and heat treated under different conditions. Its surface acidic property can be evaluated by CVL coloration method. As shown by the results, type and concentration of metallic ions and temperature of heat treatment exercise influence in different degrees. As a monobasic acid esterification catalyst, the exchanged sodium montmorillonite shows a higher catalytic activity.

Keywords montmorillonite, ion exchange, surface acidic property