

文章编号 1000-5013(2000)01-0080-04

交联蒙托石的表面酸性和热稳定性

叶 玲 戴劲草 肖子敬 黄继泰

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 采用不同的方法和条件,把聚合羟基铝镍离子引入蒙托石层间.利用X射线衍射图、红外光谱图及非水溶液滴定法,研究制备方法及条件变化对蒙托石表面酸性及热稳定性的影响.结果表明,不同的方法交联蒙托石,其表面酸性及热稳定性均发生较大的变化.原因主要在于交联剂的形成方法及条件不同,导致生成不同结构的羟基铝镍聚合体.同时,Al/Ni, (Al+Ni)/土和老化温度等条件的变化对表面酸性,及热稳定性也有较大影响.表面酸性主要与层间有效镍离子的含量相关,而结构羟基与蒙托石板层结合的牢固程度,决定交联蒙托石的热稳定性.交联蒙托石在400℃以下,热稳定性较好.

关键词 蒙托石, 聚合羟基铝镍离子, 表面酸性, 热稳定性

中图分类号 TQ 426.61

文献标识码 A

聚合羟基金属离子经交联进入蒙托石层间后,它在层间生成分子级支柱,形成较大的二维微孔结构,对吸附大分子有机物极为有利.由于这类交联蒙托石具有较强的表面活性酸中心,对有机大分子有良好的催化转化活性,因此可作为新一代的催化剂.同时,可通过采用不同的制备方法、条件进行调控表面酸性,使其能够适应不同有机反应的需求.然而,目前人们对这类交联蒙托石的表面酸性的研究报道较少,因而有必要对其表面酸性进行较深入的研究.本文把聚合羟基铝镍离子引入蒙托石层间,探讨制备方法、条件的变化对蒙托石结构及表面酸性的影响,并考察其热稳定性.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

(1) 原料.钠基膨润土(浙江临安产,400目,主要成分为蒙托石,用沉降法提取粒度 $< 2 \mu\text{m}$ 的细小微粒).其主要物化性质为阳离子交换容量CEC为每克土1.00 mmol,比表面积 $S = 76.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,主要化学成分质量分数为0.807 SiO₂, 0.085 Al₂O₃, 0.019 Fe₂O₃, 0.040 MgO, 0.011 CaO, 0.027 Na₂O和0.010 K₂O. (2) 试剂. NaOH, NiCl₂ · 6H₂O, AlCl₃ · 6H₂O, 正丁胺,高氯酸,冰醋酸,苯,饱和甲基紫-氯代苯指示剂等.这些试剂均为分析纯.

1.2 交联剂的制备

收稿日期 1999-08-24

作者简介 叶玲(1963-),女,助理研究员

基金项目 国家自然科学基金与福建省自然科学基金资助项目

聚合羟基铝($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$)交联剂参照文献 [2] 的方法合成. 聚合羟基铝镍交联剂分两种方法合成^[6]. (A) 把一定浓度的 $NiCl_2$ 溶液按不同 Al/Ni (摩尔比) 缓慢滴入上述羟基铝交联剂中, 室温老化 15 d, 制成一系列不同 Al/Ni 的聚合羟基铝镍交联剂. (B) 以一定浓度的 $NaOH$ 溶液在不断搅拌下缓慢滴入不同 Al/Ni (摩尔比) 的 $AlCl_3, NiCl_2$ 混合溶液中, 控制 $OH/(Al+Ni)=2.0$. 在不同温度下老化, 制成一系列聚合羟基铝镍交联剂.

1.3 交联蒙托石的制备

在不断搅拌的条件下, 把交联剂缓慢滴入质量分数为 0.01 的钠蒙脱石悬浮液中进行交联. 控制一定的 $(Al+Ni)/土$, 在 90 ° 下老化 3 d 和 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心分离下, 用蒸馏水洗涤至清液中无 Cl^- . 经 120 ° 下烘干、粉碎, 制成交联蒙托石.

1.4 交联蒙托石的性质和表征

表面酸性的测定采用非水溶液滴定法. 取一定量的交联蒙托石, 加入过量的 $0.10 mol \cdot L^{-1}$ 正丁胺-苯溶液, 超声波振荡 15 min 后离心分离清液. 用 $0.02 mol \cdot L^{-1}$ 的高氯酸-冰醋酸溶液回滴过量的正丁胺, 以甲基紫-氯代苯为指示剂, 蓝色变成黄色为滴定终点, 按文献 [4] 的方法计算表面酸量. 交联蒙托石的层间距变化用理学 D/Max-3CX-射线衍射仪测定, 交联蒙托石的结构变化用 PE-983 型红外光谱测定.

2 结果与讨论

2.1 交联剂的制备方法对蒙托石层间结构及表面酸性的影响

蒙托石是一种层状硅酸盐, 其层间域具有一定的反应活性. 当交联剂进入层间后, 不同程度地撑开层间, 形成了二维微孔结构. 然而, 不同的交联剂及不同的方法所形成的二维微孔结构并不相同, 图 1 为不同方法制备的羟基铝镍交联蒙托石的 X 射线衍射图. 方法 A 制备的交联蒙托石的(001)网面衍射峰为单峰(图 1b), $d_{001}=1.80 nm$. 方法 B 制备的交联蒙托石的(001)网面衍射峰为双峰(图 1c), d_{001} 分别为 1.80 nm 和 1.51 nm, 与原土相比均不同程度地撑开了蒙托石的层间, 形成较大的二维微孔结构. 但不同的制备方法所生成的微孔结构不同, 这可能是由于交联剂的制备方法不同导致聚合羟基铝镍离子的结构不同而引起的. 表 1 列出了不同的制备方法对表面酸量的影响. 由表 1 可见在相同条件下, 不同的制备方法所形成的交联蒙托石的表面酸量不同. 方法 A 随着 Al/Ni 的增大, 表面酸量呈下降趋势; 而方法 B 却随着 Al/Ni 的增大, 表面酸量呈上升趋势. 可能 2 种原因. (1) 方法 A. 随着 Al/Ni 的减少, 即 Ni 含量的增大, 使得作为酸性重要来源的柱子的电荷变小, 柱子数量增加, 从而表面酸量有较大的提高. (2) 方法 B. 由于在反应过程中极易生成 $Ni(OH)_2$ 沉淀, 且随着 Al/Ni 的减少, 沉淀越多, 导致层间有效镍离子减少, 因而表面酸量随之而减少.

2.2 交联蒙托石的制备条件及表面酸量的影响

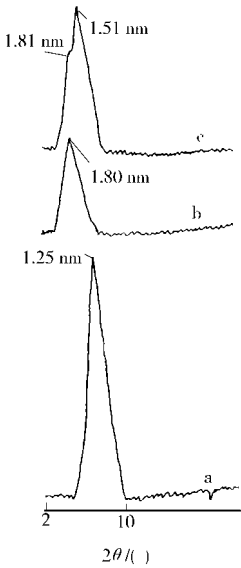


图 1 交联蒙托石的 XRD 谱图

表 1 不同制备方法对表面酸量的影响

Al/Ni	1	3	5	9
方法 A	0.897	0.872	0.859	0.832
方法 B	0.562	0.706	0.811	0.814

采用方法 B 制备交联蒙托石, 研究各种不同的条件的变化对表面酸性的影响. 若没有特别注明, 反应条件均为 $(\text{Al} + \text{Ni}) / \text{土} = 6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{Al} / \text{Ni} = 5. (1) (\text{Al} + \text{Ni}) / \text{土}$ 的变化对表面酸的影响. 当 $(\text{Al} + \text{Ni}) / \text{土}$ 分别为 0.9, 3, 6 和 12 时, 表面酸量 $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ 则分别为 0.954, 0.905, 0.818 和 0.741. 这表明, 随着 $(\text{Al} + \text{Ni}) / \text{土}$ 的增大, 表面酸量呈下降趋势. 这可能是由于当 $(\text{Al} + \text{Ni}) / \text{土}$ 增大到一定程度, 即达到蒙托石的阳离子交换容量后. 如果继续增大 $(\text{Al} + \text{Ni}) / \text{土}$, 不仅无法加大层间有效阳离子数量, 且会使层间阳离子处于无序状态, 遮盖了部分内表面酸中心, 导致表面酸量减少. (2) Al / Ni 的变化对表面酸的影响. 在 2.1 节中已经阐述, 此处不再赘述. (3) 老化温度及时间对表面酸的影响. 交联剂老化有利于大分子羟基铝镍聚合物的生成和提高聚合物的活性, 使聚合物与蒙托石层板键合, 形成牢固的化学键^[6]. 表 2 列出了交联剂老化及交联后, 老化时间 (t_a) 对表面酸量的影响. 由表 2 可知, 交联剂是否充分老

表 2 交联剂老化条件对表面酸量 $(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的影响

t_a / d	1	3	8	14
20	0.590	0.767	0.847	0.942
60	0.608	0.811	0.934	0.940
90	0.661	0.818	0.943	0.945

化对表面酸有影响. 充分老化后, 大分子聚合物的生成有利于酸性的提高. 这可能是由于交联剂充分老化后, 形成较均一的大分子聚合体, 在蒙托石层间有序排列, 从而有利于酸中心的暴露, 增大了表面酸量; 反之表面酸量较少. 从表 2 还可以看出, 随着老化温度的提高, 老化所需要的时间缩短, 说明提高温度能够促进老化. 随着交联后老化温度的提高, 表面酸量呈下降趋势. 这可能是由于高温使镍离子水解生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, 造成表面酸减少, 因此交联反应后不宜用加热老化.

2.3 热稳定性

交联蒙托石的热稳定性包括层结构热稳定性及表面酸热稳定性, 它们之间既有区别也有联系. 表 3 列出了交联蒙托石经不同焙烧温度 ($\theta_{\text{焙}}$) 焙烧 4 h 后, 其层间距及表面酸量的变化, 表中 $(\text{Al} + \text{Ni}) / \text{土} = 0.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 从表 3 可知, 随着焙烧温度的升高, 层间距逐渐减少, 特别是在 400 以上, d_{001} 明显下降. 从红外光谱图 (图 2) 分析可知, 随着焙烧温度的升高, 结构羟基 ($3\,620 \text{ cm}^{-1}$) 逐渐减少, 至 550 结构羟基完全失去. 与此同时, 层间柱子塌陷, 可见结构羟基的损失是造成柱子坍塌的主要原因. 交联蒙托石在 400 以下结构羟基损失较少, 因而层结构较稳定. 柱子坍塌同样是导致表面酸性发生变化的主要原因. 这是由于柱子坍塌使内表面酸中心受到掩盖, 以及高温使层间域的质子迁移到层内带负电荷的八面体空隙中而造成的^[6]. 当焙烧温度为 120 和 550 时, 方法 A 制备的交联蒙托石表面酸度 $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ 分别为 0.859 和 0.392, 而方法 B 制备的交联蒙托石表面酸度 $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ 则分别为 0.818 和 0.487. 由此可知, 表面酸的热稳定性还与制备方法有关. 方法 A

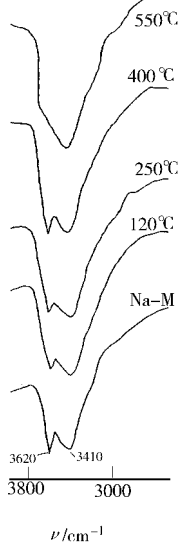


图 2 交联蒙托石经不同温度焙烧后的 IR 谱图

表 3 交联蒙托石经不同温度焙烧后的性质变化

$\theta_{\text{焙}} /$	120	250	400	550
d_{001} / nm	1.80	1.80	1.61	1.15
$M / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.954	0.948	0.893	0.635

经 550 焙烧后, 表面酸量下降了 54.4%. 而方法 B 下降了 40.5%. 可见方法 B 较方法 A 的热稳定性更好, 其原因可能是方法 B 的结构羟基与蒙托石板层结合得较牢固.

3 结论

(1) 采用不同的方法制备的聚合羟基铝镍交联剂引入蒙托石层间后, 将导致层结构及表面酸性发生不同程度的变化。(2) 交联蒙托石表面酸性的变化与 $(\text{Al} + \text{Ni})/\text{土}$ 、 Al/Ni 及老化温度等条件有关。(3) 交联蒙托石的热稳定性取决于结构羟基的热稳定性, 结构羟基损失是造成层间柱子坍塌以及表面酸量下降的主要原因。同时, 表面酸量的变化与交联蒙托石的合成方法有关。

参 考 文 献

- 1 Burch R. Pillared clays[J]. Catalysis Today, 1988, (2): 185 ~ 185
- 2 Lahav N, Shani U, Shabtai J. Cross-linked smectites. (I) Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite[J]. Clays Clay Miner., 1978, 26(2): 107 ~ 115
- 3 赵东源, 杨亚书, 郭燮贤. 混合金属络合物羟基镍铝交联蒙托石的合成[J]. 催化学报, 1993. 14(2): 107 ~ 113
- 4 肖子敬, 黄继泰, 戴劲草等. 采用吸附等温线法测定改性粘土表面酸总酸度[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(2): 146 ~ 150
- 5 王连波, 项斯芬, 章 捷等. 羟基镍铝交联蒙托石表面酸性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1991, 27(4): 424 ~ 429

Surface Acidity and Thermal Stability of Cross Linked Montmorillonite

Ye Ling Dai Jingcao Xiao Zijing Huang Jitai

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract Hydroxy-AlNi oligocations belong to inorganic macromolecular oligomers. The authors lead them onto interlaminar spaces of montmorillonite by adopting different methods and conditions; and study the effects of the change of preparing method and condition upon surface acidity and thermal stability of montmorillonite by using X-ray diffractogram and infra-red spectrogram and nonaqueous titration. The results show that the surface acidity and the thermal stability of montmorillonite change greatly after it is cross-linked by different methods. The authors' view on the main cause is presented as follows: The difference in method and condition for forming cross-linking agent leads to the generation of different structural hydroxy-Al/Ni oligocations; and moreover, the changes in such conditions as Al/Ni, $(\text{Al} + \text{Ni})/\text{clay}$, and ageing temperature exert also fairly great influence upon surface acidity and thermal stability. Acids on the surface are correlated chiefly with the amount of interlamellar effective nickel cations, while thermal stability of cross-linked montmorillonite depends upon the firmness of the binding between hydroxyl groups and basal layer of montmorillonite. Generally, the cross-linked montmorillonite shows a fairly good thermal stability up to 400 °C.

Key words montmorillonite, hydroxy-AlNi oligocations, surface acidity, thermal stability