

铝柱撑蒙脱土的制备与表征

郑二丽¹, 张惠敏², 杨万和³

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北科技大学审计处, 河北石家庄 050018; 3. 河北省冶金矿山公司, 河北石家庄 050000)

摘要:以几种来源不同的蒙脱土为原料, 在柱撑了羟基铝之后, 用比表面积分析(BET)法、红外光谱(IR)法、X 射线衍射(XDR)法等对柱撑后的蒙脱土进行了表征。结果表明, 制备出的柱撑蒙脱土与原蒙脱土相比, 比表面积、层间距都明显增大, 但柱撑后的蒙脱土碳含量明显降低。

关键词:蒙脱土; 柱撑; 铝交联剂; 表征

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis and characterization of aluminium-pillared montmorillonite

ZHENG Er-li¹, ZHANG Hu-min², YANG Wan-he³

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Audit Department, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 3. Hebei Iron Ore and Mining Company, Shijiazhuang Hebei 050000, China)

Abstract: This paper introduces some montmorillonite of different production technologies. Montmorillonite and pillared agents are used to synthesize the pillared montmorillonite. The pillared montmorillonite was identified by BET, IR and XDR. The result shows of pillared montmorillonite that compared with the original montmorillonite, its specific surface area and basal interlayer space are greatly increased, but its content of carbon is greatly reduced.

Key words: montmorillonite; pillared; Al cross-linked agent; characterization

蒙脱土是一种矿物黏土, 有其自身的物理结构特点, 其是由 2 层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成的层状硅铝酸盐矿物^[1]。由于蒙脱土层与层是不完美的堆叠, 其中含有大小不同的孔道, 因而含有许多不同的吸附位置。蒙脱土自身因具有灵活可变吸附性质、较高的热稳定性和一定的机械性能, 从而使其具有作为催化剂载体的性能。在负载型催化剂中, 蒙脱土由于自身的特殊结构而在催化剂中得到广泛应用, 制备的蒙脱土类(montmorillonite clays)催化剂已成功地应用于取代、加成、消除、重排、氧化还原反应等^[2]。柱撑蒙脱土是利用蒙脱土层间可插入金属阳离子, 从而使其层与层之间撑开。笔者采用聚合羟基铝离子为柱剂, 对几种不同生产工艺的蒙脱土进行柱撑后, 对其比表面积的变化情况以及其微观结构的变化情况进行了比较, 为蒙脱土作为催化剂载体提供了新思路^[3]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

ST-03A 型表面积与孔径测定仪, PE-M-1730 型傅里叶变换红外分光光度计, D8 Advance-X 射线衍射仪, VARIO EL 元素分析仪。

蒙脱土 K10(Fluka, 粒径 $\geq 2.44 \times 10^{-4}$ mm, 比表面积为 $(200 \pm 20) \text{ m}^2/\text{g}$), 蒙脱土 KSF(Aldrich), 河南钠基蒙脱土, 均由河南信阳核工业恒达实业公司干燥剂厂提供; 张家口钠基蒙脱土, 由河北阳原县膨润土公司提供; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR 级; NaOH , AR 级。

1.2 实验方法

在 60°C , 边搅拌边将 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液按一定比例滴入 0.2 mol/L 的 AlCl_3 溶液中, 在 60°C 下恒温老化即得一系列不同比例的柱化剂。将已预分散的蒙脱土浆液滴入制得的柱化剂中, 于 60°C 搅拌, 老化 4 h, 过滤洗涤至无 Cl^- , 分别于 80°C 真空干燥、 400°C 和 500°C 下焙烧后冷却以备测试。

2 实验结果

2.1 几种羟基铝交联蒙脱土比表面积的比较

表 1 列出了在不同 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ 条件下制备的柱化剂对几种蒙脱土的柱撑效果, 用 BET 法测得其比表面积。

表 1 不同 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ 的柱化剂柱撑蒙脱土后比表面积的比较

Tab.1 Effect of different $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ cross-linked agent on surface area

$n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})$	河南钠基蒙脱土比表面积/ 面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	张家口钠基蒙脱土比表面积/ 面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	K10 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	KSF 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
1.8	174.60	145.74	190.32	62.63
1.85	179.93	111.55	198.23	60.02
2	193.72	134.01	195.07	58.26
2.1	204.39	106.40	202.21	55.79
2.2	197.06	115.53	198.39	59.78
2.3	188.02	136.14	182.57	71.39
2.4	229.88	138.23	202.41	30.31
0	63.12	25.79	200.00	3.80

由表 1 可以看出: K10 的比表面积在经柱化剂柱撑前后几乎没有较明显变化, 说明其层间结构在制备过程中可能已被破坏^[4]; KSF、张家口钠基蒙脱土以及河南钠基蒙脱土的比表面积在柱撑前后变化明显, 河南钠基蒙脱土柱撑后比表面积增大为原土的 3.6 倍, 张家口钠基蒙脱土柱撑后比表面积增大为原土的 5.6 倍, KSF 柱撑后比表面积增大为原土的 16.5 倍; 河南钠基蒙脱土柱撑后比表面积增大的绝对值最为显著。

2.2 柱撑前后蒙脱土的 IR 谱图

选择柱撑效果比较好的河南钠基蒙脱土为例, 经铝交联剂柱撑并于 80°C 真空干燥, 再经高温焙烧后对比其与原土的红外谱图, 见图 1。图 1 中: 1 为河南钠基蒙脱土的 IR 谱图; 2 为经 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ 为 2.3 的铝交联剂柱撑后在 400°C 焙烧 8 h 的河南钠基蒙脱土的 IR 谱图; 3 为经 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+})$ 为 2.4 的铝交联剂柱撑后在 400°C 焙烧 8 h 的河南钠基蒙脱土的 IR 谱图。

由图 1 可以看出: 垂直层 1088 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{O}(\text{Al})$ 的伸缩振动及平行层的 1039 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动 2 个峰合并为 1057 cm^{-1} 左右的单峰, 说明 Al_2O_3 柱已经形成。经柱撑后 3751 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 说明 3751 cm^{-1} 处的羟基是处在外表面较易接近的硅醇基的结构羟基^[5]。柱撑后 3626 cm^{-1} 处的谱峰经焙烧后消失, 以及 917 cm^{-1} 处的吸收峰和 3626 cm^{-1} 处的谱峰消失, 均表明八面体的羟基在交联过程中参与了作用, 可能是羟基铝柱上羟基与八面体

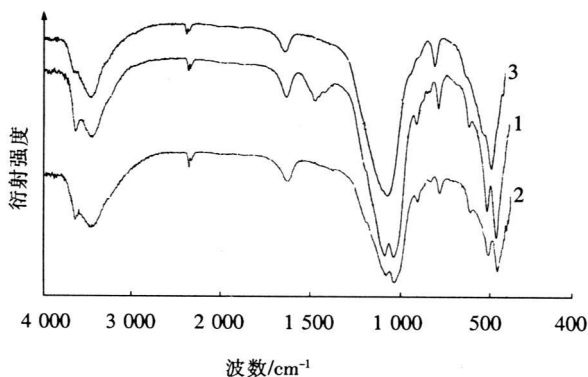


图 1 河南原土和柱撑后及 400°C 焙烧的 IR 谱图

Fig.1 IR spectra of CLM, Al-CLM and Al-CLM(400°C)

层中的羟基相互作用,经缩合脱除水的结果。

2.3 蒙脱土柱撑前后 X 射线衍射的分析

通过 X 射线衍射仪测得河南钠基蒙脱土柱撑前后 d_{001} 面间距,见图 2,图中曲线 1,2,3 的含义同图 1。

由图 2 可以看出:于 80 °C 真空干燥制备的铝柱撑蒙脱土与原土相比,其 2θ 由 8.972° 变为 5.562°,经计算 d_{001} 面间距由原来的 0.98 nm 增大到 1.58 nm;柱撑蒙脱土在 400 °C 下焙烧 8 h 后, 2θ 变为 4.875°, d_{001} 面间距进一步增大到 1.81 nm,柱撑后层间距明显增大 0.6 nm。这说明 80 °C 真空干燥 Al_2O_3 柱已开始形成,经 400 °C 焙烧后,层间距又增大 0.23 nm, Al_2O_3 柱基本形成。

2.4 对蒙脱土柱撑前后 $w(C)$ 的分析结果

以河南钠基蒙脱土为例,其柱撑前后 $w(C)$ 的变化情况见表 2。

从表 2 可以看出蒙脱土在柱撑前后, $w(C)$ 由原来的 83.5% 变为 52.5%,降低比较明显,这是由于键合了铝交联剂的蒙脱土中铝和氧增多,从而使得碳元素的质量分数减小。

2.5 蒙脱土孔径的分析结果

研究发现,经 $n(OH^-)/n(Al^{3+})$ 为 2.3 的铝交联剂柱撑的河南钠基蒙脱土经过 400 °C 焙烧 8 h 后,比表面积由原来的 223.07 m^2/g 减小到 143.68 m^2/g ,这是因为高温焙烧引起物理水及层间结构水的脱除,而使比表面积下降。孔径也发生了变化,见表 3。

由表 3 可知,柱撑后单位质量的孔体积由

原来的 0.122 515 cm^3/g 增大到 0.125 521 cm^3/g 。根据孔径的划分:通常将孔径小于 2 nm 的孔称为微孔,2~50 nm 的孔叫中孔,孔径大于 50 nm 的孔为大孔^[6]。焙烧后中孔率由 57.24% 变为 63.88%,这说明蒙脱土中原来的大孔和小孔经过焙烧后减少,而中孔增加,这可能是存在于蒙脱土层间未作用的铝交联剂经焙烧后与蒙脱土完全柱撑的结果。

3 结 语

比较了几种不同来源的蒙脱土在经铝交联剂柱撑后的比表面积变化情况,其中河南钠基蒙脱土比表面积增大效果最为明显。河南钠基蒙脱土 d_{001} 面间距原来为 0.98 nm,经 400 °C 焙烧后的面间距稳定在 1.81 nm。柱撑后碳元素的质量分数减小,孔体积以及中孔率增大。

参考文献:

- [1] 姚道坤,史素端.中国膨润土矿床及其开发应用[M].北京:地质出版社,1994.
- [2] 康汝洪,马江华,何书美,等.高聚物负载型双金属催化剂催化氢转移有机卤化物脱卤[J].催化学报,2000,21(2):105-109.
- [3] 郑学忠,郑二丽,杨富兴.PVP-PdCl₂/A+PRT-PEG 催化对氯甲苯相脱卤[J].河北师范大学学报,2005,29(6):588-590.
- [4] TIVADAR C,SANDOR B,FRANCOIS F, et al. Characterization of clay-based K catalysts and their application in Friedel-Crafts alkylation of aromatics[J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 132: 141-155.
- [5] OCCELLI M L, TINDWA R M. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars[J]. Clays Clay Miner, 1983, 31: 22-28.
- [6] 马福善,张 军.分散介质 pH 值对蒙脱土性能的影响[J].工业催化,1998,(6):28-31.

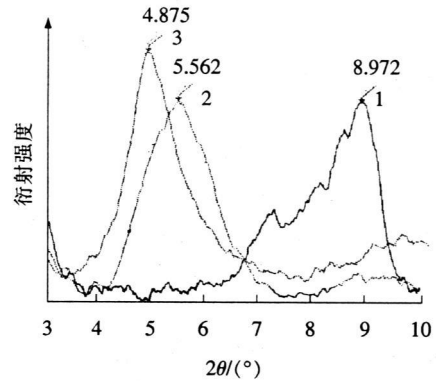


图 2 蒙脱土柱撑前后 X 射线衍射图

Fig. 2 X-diffract of montmorillonite and pillared interlayered montmorillonite

表 2 柱撑前后蒙脱土中的 $w(C)$ 情况

Tab.2 Content of carbon of CLM and pillared CLM

样品	$w(C)/\%$
河南钠基蒙脱土	83.5
柱撑蒙脱土	52.5

表 3 蒙脱土孔径分布

Tab.3 Distribution of aperture of montmorillonite

样品	单位质量的孔体积/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	中孔率/ $\%$
柱撑蒙脱土	0.122 515	57.24
400 °C 焙烧柱撑蒙脱土	0.125 521	63.88