

POVRCHOVÁ KYSLOSŤ A KATALYTICKÁ AKTIVITA MONTMORILLONITU

ONDREJ ŽIGO, IVAN HORVÁTH

Ústav anorganickej chémie, Centrum chemického výskumu SAV, Dúbravská cesta 5, 842 36 Bratislava

Došlo 1. 12. 1981

Sledovalo sa pôsobenie tepelnej a chemickej úpravy montmorillonitu Jelšov ý Potok a Askangeľ na kyslé vlastnosti povrchu a katalytickú aktivitu pri polymerizácii styrénu. Ukázalo sa, že najlepšie výsledky sa dosiahnu s Mg ako vymeniteľným katiónom. Diskutuje sa vplyv tepelnej úpravy, vymeniteľného katiónu, ako aj kyselinovej aktivácie na zmeny vlastností montmorillonitu.

ÚVOD

Význam katalyzátorov v ropnom priemysle, ako aj záujem o podobné materiály spôsobil zintenzívnenie výskumu určovania kyslosti tuhých materiálov a koreláciu kyslosti s katalytickou aktivitou [1]—[6]. Na meranie množstva, sily a distribúcie kyslých centier bol vypracovaný rad metód [1], [7].

Na povrchoch prírodných vrstevnatých silikátov sa nachádzajú kyslé centrá [1, 8—10]. Povrchové vlastnosti prírodných hydrosilikátov možno modifikovať napr. chemickou úpravou, ktorá je aj v praxi využívaná [11]. Obyčajne ide o aktiváciu silnými anorganickými kyselinami, ako HCl, ktoré rozrušujú štruktúru a menia vlastnosti reziduálneho produktu. Vlastnosti minerálu možno zmeniť aj zavedením vymeniteľného katiónu. V tomto smere existuje veľa údajov hlavne u prírodných i syntetických zeolitov [3, 4, 12—14]. Pri tepelnej úprave sa tiež menia vlastnosti minerálu. Pri zahriatí do 120 °C uniká molekulová voda, viazaná fyzikálne v medzičasticovom priestore. V intervale 100—200 °C uniká medzivrstvová voda, pričom jej množstvo závisí na vymeniteľnom katióne. Posledné molekuly vody z hydratačného obalu vymeniteľných katiónov sa stávajú veľmi kyslými. Dehydratácia obyčajne prechádza do dehydroxylácie. Teploty, pri ktorých prebieha dehydroxylácia, sú veľmi rozdielne a závisia na druhu montmorillonitu aj na vymeniteľnom katióne. Nastáva zmenšenie hustoty OH skupín, ktoré pôsobia ako protónodonorové centrá.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Východiskové materiály

Montmorillonit Jelšov ý Potok (ČSSR) a Askangeľ (ZSSR). Bola použitá frakcia < 1 μm. Kryštalochemický vzorec Ca-formy

Jelšov ý Potok — $[\text{Si}_{7,59}\text{Al}_{0,41}] [\text{Al}_{3,06}\text{Fe}_{0,34}\text{Mg}_{0,63}] \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0,48}$

Askangeľ — $[\text{Si}_{7,92}\text{Al}_{0,08}] [\text{Al}_{2,78}\text{Fe}_{0,36}\text{Mg}_{0,80}] \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0,52}$

Metódy výskumu

a) Príprava monoiónových foriem

Monoiónové formy boli pripravené sýtením montmorillonitu 1N roztokom príslušného chloridu (Ca, Mg, Li), následným premývaním s vodou a etanolom až do odstránenia chloridov a vysušené pri 60 °C.

b) Kyselinová aktivácia

Ca-montmorillonit AskangeI sa vyluhoval pri 96 °C v banke so spätným chladičom v 6N HCl v časových intervaloch 3/4, 1, 2 1/4, 4, 6 a 48 hod. Po skončení vyluhovania sa vzorka prefiltrovala, premyla vodou do odstránenia chloridov a vysušila pri 105 °C.

c) Tepelná úprava vzoriek

Teploty žihania boli zvolené od 200° do 700 °C tak, aby obsiahli rôzny stupeň dehydratácie i dehydroxylácie montmorillonitu. Pri teplotách 60 a 120 °C boli vzorky sušené 2 hod. priamo vo vákuovej sušiarňi, resp. izotermickým zázehvom vzoriek pri vyšších teplotách po dobu 2 hod.

d) Stanovenie povrchovej kyslosti

Povrchová kyslosť bola určená titráciou n-butylamínom metódou podobnou, ako použil Benesi [15]. Vzorka montmorillonitu (0,100 g) bola umiestnená v skúmavkách a vákuovaná 2 hodiny pri 120 °C. Po pridaní 0,05 N roztoku n-butylamínu v bezvodom benzéne boli vzorky nechané 2 dni na ustálenie rovnováhy a potom testované s indikátorom p-dimetylaminoazobenzénom.

e) Testovanie katalytickej aktivity

0,2 g vzorky bolo premiešavané 3 hodiny pri teplote miestnosti so zmesou 2 ml styrénu a 2 ml benzénu. Katalytická aktivita bola určená podľa Hawthornea a Solomona [16]. Zvyšková koncentrácia styrénu bola určená pomocou plynového chromatografu Chrom 4. Náplň kolóny 10% Apiezon L na Chromosorbe W pri teplote 130 °C. Nosný plyn dusík, prietok 50 ml.min⁻¹. Detekcia plamenným ionizačným detektorom. Stupeň premeny monoméru na polymér bol použitý ako miera katalytickej aktivity.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Povrchová kyslosť

Výsledky merania povrchovej kyslosti sú uvedené v tab. I, II a na obr. 1.

Z výsledkov vidno, že zreteľný vplyv na povrchovú kyslosť má vymeniteľný kation. Efekt vymeniteľného kationu môže byť spojený s jeho hydrolytickými vlastnosťami. Hydratovaný kation môže byť zdrojom protónov. Pri odstraňovaní

Tabuľka I

Zmeny povrchovej kyslosti montmorillonitu Jelšový Potok v závislosti na teplotě žihania

T [°C]	200	350	500	600	700
Povrch. kysl. [mol. kg ⁻¹]					
JP—Ca	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1
JP—Mg	0,7	0,5	0,3	0,2	0,2
JP—Li	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabuľka II

Zmeny povrchovej kyslosti montmorillonitu Askangeľ v závislosti od doby pôsobenia HCl

t [h]	3/4	1	2 1/4	4	6	48
Povrch. kysl. [mol. kg ⁻¹]	0,75	0,95	0,6	0,45	0,4	0,05

molekúl vody z hydratačného obalu katiónu sú zostávajúce molekuly vody viac polarizované. Vplyv katiónu sa spája s jeho elektronegativitou [10], ale častejšie s pomerom (e/r) [12, 13, 17—21], kde e je náboj a r je polomer katiónu. Väčšia polarizačná schopnosť katiónu napomáha ľahšej protonizácii vodíka. Polomer daných vymeniteľných katiónov Li, Mg a Ca je 68, 66 a 99 pm. Ióny Li sa vyznačujú tým, že môžu migrovať z výmenných pozícií do voľných oktaedrických pozícií, čo najbližších k negatívemu náboju, ktorý vznikol izomorfnou oktaedrickou substitúciou, čím ho neutralizujú.

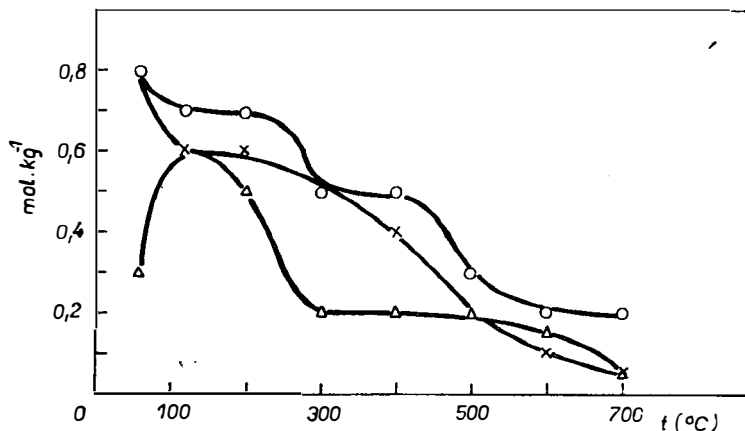
Podľa Solomona et al. [9], pri sušení minerálu prebiehajú tieto deje:

a) odstránenie molekúl vody, čo spôsobuje odkrytie centrálnych atómov, umiestnených na hranách vrstiev,

b) keď klesá obsah vody pod množstvo potrebné na nasýtenie solvatačných obalov vymeniteľných katiónov, zvyšková voda disociuje ľahšie,

c) môžu nastať tiež niektoré zmeny v štruktúre minerálu. Nastáva zmena koordináčného čísla centrálného oktaedrického atómu z VI na IV. Tetraedricky koordinovaný centrálny atóm oktaedrickej vrstvy je považovaný za Lewisovo kyslé centrum (akceptor elektrónového páru) [22—24].

Z tab. I a obr. 1 vyplýva, že povrchová kyslosť s rastúcou teplotou žihania klesá. V oblasti dehydratácie sa zvyšková voda stáva kyslejšia (je udržiavaná až do 400 °C [25]), ale kvantitatívne povrchová kyslosť klesá. V oblasti dehydroxylácie kyslosť klesá ďalej, čo sa dá vysvetliť tým, že kyslé centrá sa nenachádzajú len na vonkajšom povrchu, ale aj v medzivrstvových priestoroch montmorillonitu. Vyžihávaním nad 450 °C nastáva nevratné uzatvorenie medzivrstvových priestorov [11]. Okrem toho, ako zistil Ward [19—21], pri dehydratácii dvoch Bronstedových



Obr. 1. Zmeny povrchovej kyslosti montmorillonitu Askangeľ v závislosti od teploty žihania; × — Ca forma, o — Mg forma, Δ — Li forma.

centier (donor protónu) vzniká jedno Lewisovo centrum, čo spôsobuje tiež pokles kyslosti.

Pri kyselinovej úprave ílové minerály podliehajú hydrolyze. Centrálné oktaedrické atómy sú vyluhované, štruktúra sa rozpadá [11, 26—30]. S postupujúcim kyselinovým rozkladom prechádza množstvo kyslých centier cez maximum. Časť vnútorných kyslých centier sa pri kyselinovej aktivácii stáva vonkajšími. S postupujúcim rozpadom štruktúry množstvo kyslých centier klesá.

Polymerizácia styrénu

Polymerizácia styrénu je iniciovaná Bronstedovými centrami, ktoré majú Hammetovu kyslosť $H_0 < 5,6$ [16]. Hammetova kyslosť sa určuje schopnosťou povrchu zmeniť adsorbované molekuly zásady z neutrálnej na kyslú formu a je daná záporným logaritmom rovnovážnej konštanty danej reakcie [1].

Výsledky polymerizácie styrénu sú uvedené v tab. III, IV a na obr. 2. Z tabuľky III i z obrázku 2 vidno, že z jednotlivých monoiónových foriem najväčšiu aktivitu prejavovala Mg-forma. Je to v súlade s Richardsonom a Eberlym [17, 18], podľa ktorých zväčšenie pomeru (e/r) spôsobuje ľahšiu protonizáciu vodíka povrchových

Tabuľka III

Závislosť konverzie styrénu od teploty žihania montmorillonitu Jelšový Potok

T [°C]	200	350	500	600	700
α [%]					
JP—Ca	1,0	2,3	3,0	2,5	2,8
JP—Mg	74,5	73,0	15,9	12,6	7,3
JP—Li	1,3	3,0	3,0	2,5	3,5

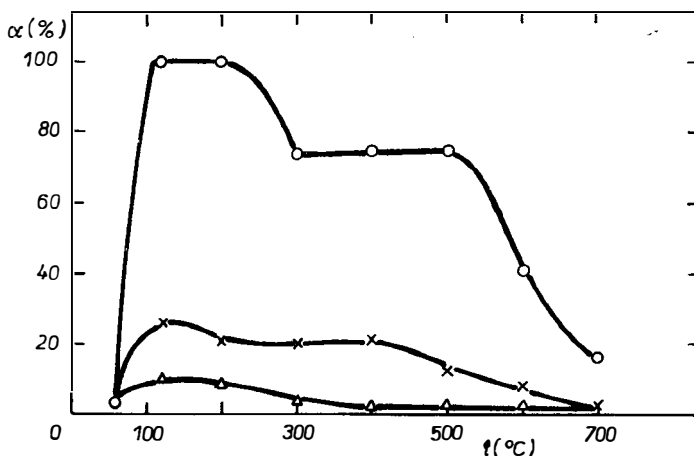
Tabuľka IV

Závislosť konverzie styrénu od doby kyselinovej aktivácie montmorillonitu Askangel

t [h]	3/4	1	2 1/4	4	6	48
α [%]	44	80	63	67	49	4

OH skupín i adsorbovanej vody. Podľa Warda [19—21] zmenšenie polomeru katiónu pri rovnakom náboji spôsobuje zosilnenie Lewisových centier a zväčšenie množstva Bronstedových centier.

U tepelnej závislosti aktivity vzoriek je maximum v oblasti teplot 100—200 °C. Pri zvyšovaní teploty do 400—500 °C je aktivita vzoriek konštantná. Pri ďalšom zvyšovaní teploty s postupujúcou dehydroxyláciou aktivita klesá. Pri zahrievaní do 200 °C je množstvo molekúl vody v hydratačných obaloch vymeniteľných katiónov veľmi malé, a preto je voda viac disociovaná. So zvyšovaním teploty až do začiatku dehydroxylácie klesá množstvo kyslých centier, a tým aj aktivita vzoriek pri polymerizácii styrénu.



Obr. 2. Závislosť konverzie styrénu od teploty žihania montmorillonitu Askangel;
 × — Ca forma, o — Mg forma, Δ — Li forma.

Materiál kyselinovo aktivovaný má vo výmenných pozíciách H^+ a okrem toho aj Al^{3+} , ktorý sa z oktaedrických pozícií premiestňuje do výmenných pozícií. Minerál má teda dostatok Bronstedových centier, a na vlastnosti má vplyv aj Al^{3+} z výmenných pozícií. S postupujúcim vyluhovaním centrálnych oktaedrických atómov sa množstvo kyslých centier znižuje a hydroxylové skupiny sa správajú ako u amorfného SiO_2 [31].

ZÁVER

Zo sledovania povrchovej kyslosti a katalytickej aktivity monoiónových foriem montmorillonitu vyplynulo, že

a) množstvo kyslých centier, určených titráciou n-butylamínom, možno najviac ovplyvniť kyselinovou aktiváciou,

b) na katalytickú aktivitu polymerizácie styrénu má najväčší vplyv horčík ako vymeniteľný kation a následné vysušenie v rozmedzí teplot 100—200 °C.

Stúpajúca aktivita monoiónových foriem v rade Li, Ca, Mg sa dá najlepšie vysvetliť vzrastajúcou polarizačnou schopnosťou vymeniteľného kationu, čiže vzrastajúcou hodnotou pomeru (e/r).

Literatúra

- [1] Tanabe K.: *Tverdyje kisloty i osnovanija*, str. 184. Mir, Moskva 1973.
- [2] Holm V. C. F., Bailey G. C., Clark A.: *J. Phys. Chem.* 63, 129 (1959).
- [3] Corma A., Wojciechowski B. W.: *J. Catal.* 61, 29 (1980).
- [4] Wortel Th. M., Oudijn D., Vlengel C. J., Roeltdsen D. P., van Bekkum H.: *J. Catal.* 60, 110 (1980).
- [5] Jong Rack Sohn, Atsumu Ozaki: *J. Catal.* 61, 29 (1980).
- [6] Richardson R. L., Benson S. W.: *J. Phys. Chem.* 61, 405 (1957).
- [7] Deeba M., Hall W. K. J.: *Catal.* 60, 417 (1980).
- [8] Solomon D. H.: *Clays and Clay Min.* 16, 31 (1968).
- [9] Solomon D. H., Swift J. D., Murphy A. J.: *J. Macromol. Sci.* A5, 587 (1971).

- [10] Mortland M. M., Raman K. V. : Clays and Clay Min. 16, 393 (1968).
- [11] Gregor M., Čičel B.: *Bentonit a jeho využitie*. Vydav. SAV, Bratislava 1969.
- [12] Hardin A. H., Klemes M., Morrow B. A.: J. Catal. 62, 316 (1980).
- [13] Kladnig W.: J. Phys. Chem. 80, 262 (1976).
- [14] Kawalek M., Trad J.: Zesz. Nauk. Univ. Jagiellon, Pr. Chem. 24, 133 (1979).
- [15] Benesi H A J.: Phys. Chem. 61, 970 (1957).
- [16] Hawthorne D. G., Solomon D. H.: Clays and Clay Min. 20, 75 (1972).
- [17] Richardson J. T.: J. Catal. 9, 182 (1967).
- [18] Eberly P. E.: J. Phys. Chem. 72, 1042 (1968).
- [19] Ward J. W.: J. Catal. 9, 225 (1967).
- [20] Ward J. W.; J. Catal. 10, 34 (1968).
- [21] Ward J. W.: J. Catal. 11, 238 (1968).
- [22] Zettlemoyer A. C., Chessick J. J.: J. Phys. Chem. 64, 1131 (1960).
- [23] Wright A. C., Granquist W. T., Kennedy J. V.: J. Catal. 25, 65 (1972).
- [24] Jacobs P. A., Leeman H. E., Uytterhoeven J. B.: J. Catal. 33, 17 (1974).
- [25] Novák I., Nováková E.: Chem. Zvesti 34, 348 (1980).
- [26] Čičel B., Novák I.: Proc. 7th Conf. on Clay Min. Petrol. Karlovy Vary 163, K. Vary 1976.
- [27] Novák I., Nováková E.: Silikáty 24, 157 (1980).
- [28] Čičel B., Novák I., Pivovarníček F.: Silikáty 9, 130 (1965).
- [29] Novák I.: Silikáty 17, 39 (1973).
- [30] Novák I., Čičel B.: Clays and Clay Min. 26, 341 (1978).
- [31] Tarasevič Ju. I., Lebedev E. V., Tarasevič V. B., Šameko N. I., Marcin I. T.: Ukr. Chim. Zh. 36, 1178 (1970).

ПОВЕРХНОСТНАЯ КИСЛОТНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Ондřej Жиго, Иван Горват

Институт неорганической химии ЦХН САН, 842 36 Братислава

Исследовали влияние термической и химической обработок монтмориллонита Елшовы Поток и Аскангель на кислотные свойства поверхности и каталитическую активность поверхности в полимеризации стирола.

Из измерений следует, что количество кислотных центров с ростом температуры прокаливания понижается (рис. 1). Поверхностную кислотность приписывают главным образом поляризующей способности обменного катиона, которая способствует более легкой протонизации водорода поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Аналогичным образом понижается каталитическая активность полимеризации стирола, причем имеется максимум активности при 100—200 °C (рис. 2). У образцов, обработанных в 6*N* HCl, было обнаружено максимальное количество кислотных центров после 1 ч. действия HCl и со степенью деструкции поверхностная кислотность уменьшалась. Подобным образом понижалась и каталитическая активность полимеризации стирола.

Рис. 1. Изменения поверхностной кислотности монтмориллонита Аскангель в зависимости от температуры прокаливания;

× Ca-форма ○ Mg-форма Δ Li-форма

Рис. 2. Зависимость степени полимеризации стирола от температуры прокаливания монтмориллонита Аскангель;

× Ca-форма ○ Mg-форма Δ Li-форма

SURFACE ACIDITY AND CATALYTIC ACTIVITY OF MONTMORILLONITE

Ondrej Žigo, Ivan Horváth

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava

An influence of thermal and chemical treatment of montmorillonite Jelšový Potok and Askanгель on surface acidity and polymerization of styrene (catalytic activity) was studied.

Experimental data show that surface acidity decreases with heating the sample (Fig. 1).

Surface acidity is assigned to polarization ability of exchangeable cation, which enables easier protonization of hydrogen of surface OH groups and adsorbed water. Catalytic activity of polymerization of styrene has a similar course with a maximum observed at temperature range of 100–200 °C (Fig. 2).

The greatest number of acid sites was found at acid activated sample after 1 h leaching with 6N HCl. The acidity decreased with decomposition degree of sample. The catalytic activity decreased similarly.

Fig. 1. Changes in surface acidity of the Askangel montmorillonite in terms of pretreatment temperature;

× — Ca Askangel, ○ — Mg Askangel, △ — Li Askangel.

Fig. 2. Degree of styrene polymerization (catalytic activity) in terms of pretreatment temperature;

× — Ca Askangel, ○ — Mg Askangel, △ — Li Askangel.
