

## KORELÁCIA ZMIEN POVRCHOVÝCH CHARAKTERISTÍK, ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTÍ PRODUKTOV CHEMICKÉJ ÚPRAVY MONTMORILLONITU

IVAN NOVÁK, ĽUDMILA NOVÁKOVÁ

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 4. 5. 1979

*Na produktoch riadeného rozkladu montmorillonitu Kriva Palanka v kyseline chlorovodíkovej sa sledovali zmeny merného povrchu, odfarbovacej schopnosti, povrchovej kyslosti a katalytickej aktivity. Ukázalo sa, že odfarbovacia schopnosť produktov je závislá od ich merného povrchu. Vyslovil sa predpoklad o možnostiach ovplyvňovania odfarbovacej schopnosti na základe kryštalochemickej charakteristiky východiskového montmorillonitu pre technologickú prax.*

*Vypracoval sa model kyselinového ataku, berúci do úvahy povrchové vlastnosti produktov tohto rozkladu. Diskutujú sa zvláštnosti povrchových charakteristík produktov pri objasňovaní zmien katalytickej aktivity v závislosti od teploty dealkylácie kuménu a stupňa rozpadu štruktúry montmorillonitu.*

### ÚVOD

Použitie syntetických alumosilikátov ako nosičov i ako aktívnych katalyzátorov mnohých chemických reakcií je v poslednej dobe široko rozpracované. Za zdroj katalytickej aktivity sa zväčša považujú ich povrchové kyslé centrá [1], [2]. K meraniu množstiev, sily a distribúcie týchto kyslých centier na rozličných materiáloch sa vypracoval rad metód [3].

Kyslé centrá existujú aj v povrchu prírodných vrstevnatých hydrosilikátov [4], [5], [6]. U dvojvrstvových hydrosilikátov, akými sú kaolinit a hallozyt, sa za kyslé centrá väčšinou pokladajú zlomové väzby na okrajoch zŕn [4]. U trojvrstvových hydrosilikátov, napr. montmorillonitov, sa v štruktúre vyskytujú rozsiahlejšie substitúcie, ktoré hlavne v tetraedrickej vrstve by mohli byť akceptormi elektrónov, čiže Lewisovými kyslými centrami [3], [5].

Ako je známe, pôsobením silných kyselín dochádza u montmorillonitu k vyluhovaniu centrálnych atómov oktaedrickej siete, čo vedie k podstatnému narušeniu štruktúry [7]—[12]. Kyselinami upravované montmorillonity sa používajú v praxi pre odfarbovanie a čistenie surových rastlinných a minerálnych olejov [8]. Príčiny odfarbovania však doteraz neboli uspokojivo vysvetlené [7], [8], [13].

Cielom tejto práce je detailnejší pohľad na zmeny odfarbovacej schopnosti a katalytickej aktivity produktov kyselinového rozkladu montmorillonitu vo vzťahu k zmenám, ktoré nastávajú v štruktúre pri pôsobení kyseliny.

### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

#### Príprava vzoriek

Východiskový čistý montmorillonit sa pripravil vysušením jemnej zriedenej suspenzie bentonitu Kriva Palanka (Juhoslávia), po odstránení neľových podielov opakovanou sedimentáciou. Monominerálnosť pripraveného montmorillonitu sa kontrolovala rontgenograficky. Kryštalochemická charakteristika montmorillonitu Kriva Palanka je opísaná v [23].

### Kyselinový rozklad

2 g montmorillonitu sa vyluhovalo pri 96 °C v banke se spätným chladičom v 100 ml 6N HCl po rôzne dlhé časové intervaly. Po skončení vyluhovania sa vzorka sfiltrovala a dokonale premyla destilovanou vodou a vysušila pri 105 °C. Eluát sa analyzoval na množstvo atómov, vyluhovaných zo štruktúry.

### Katalytická aktivita

Jedným zo štandardných testov pre charakterizáciu krakovacích katalyzátorov je dealkylačný rozklad kuménu [3], [14]. Dealkyláciou vzniká benzén a propylén. Reakcia je charakterizovaná ako protónový atak na aromatickom uhlíkovom atóme s vytlačením vedľajšieho retazca ako karbóniového iónu [15].

Katalytická aktivita sa sledovala pomocou pulznej reaktorovej techniky, ktorej princíp sa prevzal z [14]. Zariadenie pozostáva zo skleneného mikroreaktora 25 cm dlhého, s vnútorným priemerom 3 mm, hore ukončeným rozšíreným nápichovým miestom s prívodom nosného plynu pod nápichové miesto. Spodná časť reaktora je z dôvodov ľahšieho umiestnenia vzorky zúžená a koniec reaktora je priamo pripojený do upraveného otvoru nápichového miesta na počiatok kolonového systému chromatografu CHROM 4, na ktorom sa vykonalo delenie a stanovenie produktov rozkladu kuménu. Mikroreaktor je vyhrievaný vertikálnou elektrickou pieckou s programovo regulovateľnou teplotou do 450 °C s presnosťou  $\pm 2$  °C. Náplň kolony 10 % Apiezon L na Chromosorbe W pri teplote 145 °C. Nosný plyn dusík, prietok 60 ml · min<sup>-1</sup>. Detekcia tepelne vodivostnou celou. Hmotnosť vzorky 0,200 g v zrnení 0,2–0,5 mm. Pred meraním sa vzorka v reaktore vyhriala na 450 °C v prúde nosného plynu po dobu 1 hod. Stupeň rozkladu kuménu sa stanovoval pri postupne sa znižujúcich teplotách, počnúc 450 °C, až dovtedy, keď už prakticky nedochádzalo ku štiepeniu kuménu a tým k tvorbe benzénu.

Nástrek kuménu bol vždy 1 mikroliter. Stupeň konverzie sa počítal z množstva vzniknutého benzénu a vyjadroval v hmot. %. Kalibračná krivka odozvy benzénu sa pre každú vzorku stanovovala samostatne vždy po skončení merania katalytickej aktivity pri teplote 220 °C.

### Stanovenie merného povrchu

Stanovenie merného povrchu vzoriek sa robilo prepočtom z adsorpčných izoteriém Ar pri 77 K podľa metódy BET [16].

### Odfarbovacia schopnosť

20 ml surového sójového oleja sa pri 100  $\pm$  1 °C odfarbovalo s 0,5 g vzorky po dobu 30 min. Vyhodnotenie odfarbovacej schopnosti sa vykonalo podľa [17], ktoré spočíva v spektrofotometrickom porovnaní charakteristiky odfarbeného oleja sledovanou vzorkou a štandardom. Ako štandard sa použila bieliacia hlinka Tonsil AC.

### Povrchová kyslosť

Sledovanie povrchovej kyslosti sa robilo postupom podľa [18], ktorý spočíva v titracii vzorky roztokom 0,02N n-butylamínu v bezvodom benzéne a p-dimetylaminoozobenzenom ako indikátorom. Navážka vzorky 0,100 g, množstvo indikátoru 2 ml, vo forme roztoku 0,2 mg p-DMAAB v 100 ml bezvodého benzénu.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnoty merných povrchov, odfarbovacej schopnosti, stupňa vyluhovania a povrchovej kyslosti sú prehľadne uvedené v tabuľke I. Doba vyluhovania v HCl sa volila tak, aby jednotlivé produkty mali postupne sa zvyšujúci stupeň rozkladu oktaedricky koordinovaných atómov (tj. štruktúry) v celom rozsahu až k temer úplnému rozpadu štruktúry montmorillonitu. Výpočet množstva vyluhovaných centrálnych oktaedrických atómov sa robil z vyluhovacej krivky podľa Osthausu [9] a Čičela et al. [10].

Merný povrch a stanovenie povrchovej kyslosti sa robilo jednak u vzoriek vysušených pri 120 °C, ako aj po ich vyžíhaní na 450 °C z toho dôvodu, aby bolo možné porovnávať zmeny, spôsobené záhrevom na teplotu, pri ktorej sa robilo stanovenie katalytickej aktivity.

Tabuľka I

Charakteristika vlastností produktov deštrukcie montmorillonitu Kriva Palanka v HCl

| Doba vyluh. [h] | Množstvo vyluh. oktaedr. atómov, [%] | Merný povrch [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ] |                   | Odfarb. schop. [%] | Povrch. kyslosť [mol kg <sup>-1</sup> ] |                   |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------------|-------------------|
|                 |                                      | vysuš. pri 120 °C                                | vyžíh. pri 450 °C |                    | vysuš. pri 120 °C                       | vyžíh. pri 450 °C |
| 0               | 0                                    | 40,0                                             | 53,0              | 11,3               | 0,03                                    | 0,03              |
| 0,5             | 26,4                                 | 249,0                                            | 224,0             | 57,5               | 1,02                                    | 0,05              |
| 1               | 42,1                                 | 317,1                                            | 278,3             | 95,0               | 1,00                                    | 0,21              |
| 2               | 63,2                                 | 334,0                                            | 326,5             | 101,0              | 0,65                                    | 0,19              |
| 3               | 89,0                                 | 296,5                                            | 279,5             | 76,0               | 0,31                                    | 0,21              |

## A. Merný povrch a odfarbovacia schopnosť

Ako vidno z tabuľky I., v priebehu kyselinového rozpadu sa progresívne uvoľňujú centrálné atómy oktaedrickej vrstvy v štruktúre montmorillonitu. V súvisi s tým sa spočiatku zväčšuje merný povrch produktov, ktorý však po dosiahnutí určitého maxima začína klesať, aj keď sa ďalej ešte vyluhuje oktaedrická vrstva, odkrývajúca nový povrch tetraedrických vrstiev. Ako dokázali Crepaz et al. [13] a Novák et al. [7], je to spôsobované naslednou sekundárnou polymerizáciou a kondenzáciou primárne vzniknutých hydratovaných tetraedrických vrstiev, ostávajúcich po odbúrání spájajúcej oktaedrickej vrstvy, pôsobením silno kyslého prostredia.

Vyluhovaním atómov oktaedrickej časti štruktúry montmorillonitu vzniká v prvej etape vysokoaktívny hydratovaný SiO<sub>2</sub> v podobe jednotlivých sietí tetraedrov, charakterizovaný vysokým merným povrchom, ktorý sa v reakčnom kyslom prostredí postupne sekundárne premieňa vzájomným spájaním a kondenzáciou susedných hydroxylových skupín na málo aktívny, nízko hydratovaný SiO<sub>2</sub> s nízkym merným povrchom [7], [13].

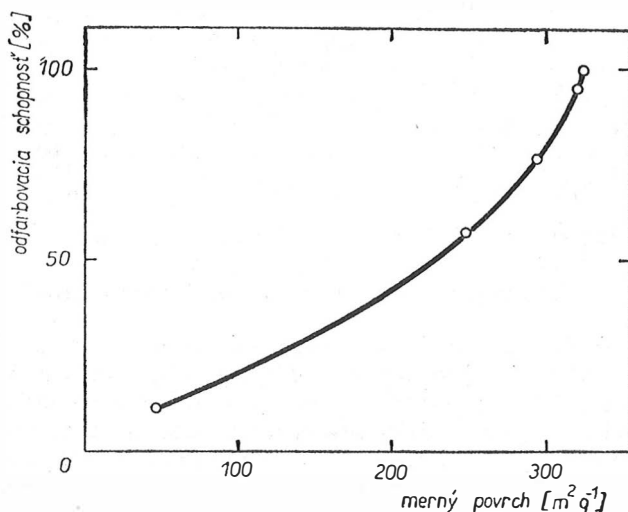
Ako z kinetiky nasledných reakcií vyplýva, čím je vzájomný pomer rýchlostí reakcií vyšší v prospech prvej reakcie (v našom prípade pre vyluhovanie oktaedricky koordinovaných atómov a vznik vysokoaktívneho SiO<sub>2</sub>), tým je aj výťažok primárne vznikajúceho produktu (vysokoaktívny SiO<sub>2</sub>) vyšší (vyššie a výraznejšie maximum merného povrchu), a naopak.

V určitej etape vyluhovania existujú teda vedľa seba najmenej tri fázy:

- a) reziduálny montmorillonit,
- b) vysokoaktívny hydratovaný  $\text{SiO}_2$ ,
- c) neaktívny nízko hydratovaný  $\text{SiO}_2$ .

Kvantitatívne zastúpenie jednotlivých fáz v danej etape vyluhovania závisí tak od reakčných podmienok ako aj od druhu montmorillonitu, najmä od stupňa a druhu izomorfnej substitúcie v oktaedroch. Vplyv kryštalochemie smektitu na rýchlosť vyluhovania oktaedricky koordinovaných centrálnych atómov a na vznik a výšku maxima merného povrchu v priebehu kyselinového vyluhovania bol jasne preukázaný [5], [11], [12].

Keď z tohto hľadiska posudzujeme odfarbovaciu schopnosť produktov kyselinového rozkladu montmorillonitu, javí sa byť logické, že odfarbovacia schopnosť bude tým väčšia, čím vyšší merný povrch sa pri rovnakých reakčných podmienkach podarí v priebehu vyluhovania dosiahnuť, s maximom odfarbovacej schopnosti pri maxime merného povrchu. Obr. 1 potvrdzuje tento predpoklad; je však samozrejmé,

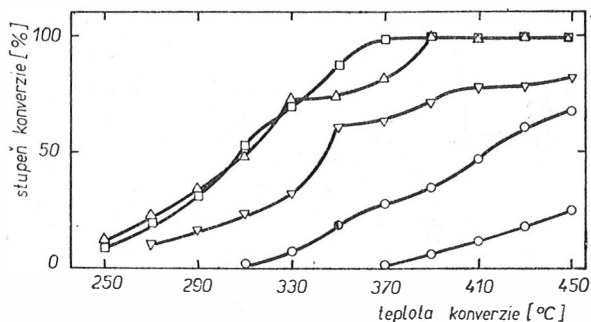


Obr. 1. Závislosť odfarbovacej schopnosti produktov kyselinovej deštrukcie montmorill. Kriva Palanka od merného povrchu.

že priebeh funkcie odfarbovacej schopnosti od merného povrchu môže byť u rôznych montmorillonitov odlišný v závislosti od ich kryštalochemie, reakčných podmienok a použitej kyseliny. V tejto súvislosti sa dá predpokladať, že čím rýchlejšie prebieha vyluhovanie, tým aktívnejší produkt z hľadiska odfarbovacej schopnosti je možno očakávať. Podľa tohto predpokladu montmorillonity s vysokou izomorfnou substitúciou v oktaedrickej vrstve — najmä Mg —, by boli najvhodnejšie ako suroviny pre technologické procesy kyselinovej aktivácie s cieľom výroby vysokoaktívnych bieliacich hliniek.

## B. Katalytická aktivita a povrchová kyslosť

Je dávno známe, že produkty kyselinového vyluhovania montmorillonitov sú schopné vo vhodnom prostredí katalyzovať niektoré reakčné deje. Doterajšie sledovanie katalytickej aktivity týchto produktov sa zväčša robili nesystematicky, bez ohľadu na štrukturálne zvláštnosti a mechanizmus vyluhovania týchto materiálov, väčšinou iba s pragmatickým cieľom dosiahnutia maximálneho katalytického účinku pre sledovaný proces [8]. Preto sme sa pokúsili o hlbší pohľad na katalytickú aktivitu s prihliadnutím na vnútornú štruktúru týchto materiálov.



Obr. 2. Stupeň dealkylácie kuménu (katalytickej aktivity) v závislosti od teploty dealkylácie pre produkty kyselinového rozkladu;

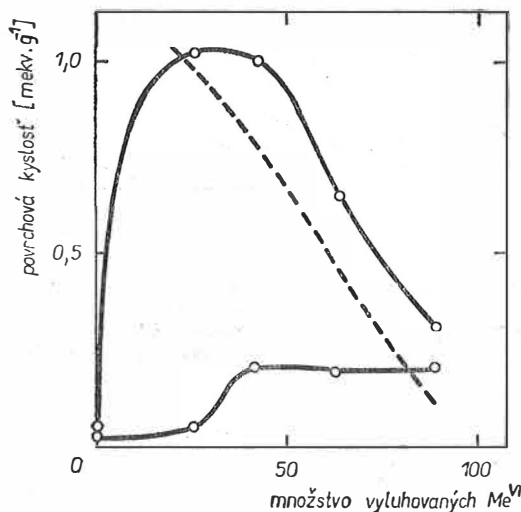
○ — pôvodný montmorillonit, △ — po 0,5 h pôsobení HCl, □ — 1 h pôsobení HCl, ▽ — 2 h pôsobení HCl, ● — 3 h pôsobení HCl (4. čiara).

Obrázek 2 ukazuje katalytickú aktivitu produktov kyselinového rozkladu montmorillonitu Kriva Palanka, vyjadrených v % konverzie kuménu v závislosti od teploty konverzie. Ako vidno, má východiskový montmorillonit katalytickú aktivitu veľmi nízku, s postupujúcim kyselinovým rozkladom katalytická aktivita rýchlo vzrastá, dosahujúc maxima pri 1 hod. kyselinovej digerácie (čo zodpovedá približne 42 % rozpadu štruktúry — viď tab. I), načo nasleduje postupný pokles katalytickej aktivity. Teplotná závislosť v podstate sleduje tendenciu znižujúcej sa katalytickej aktivity so snižovaním teploty dealkylácie. U prípadov najvyššej katalytickej aktivity sa pre vzorku digerovanú 0,5 h dosiahne 100 % konverzia pri 390 °C, pre vzorku digerovanú 1 h je 100 % konverzia kuménu dosiahnutá už pri teplotách nad 370 °C.

Topčieva et al. [19] poukázala, že pre amorfné alumosilikáty je rýchlosť krakovania kuménu (a teda aj stupeň konverzie [20]) funkciou povrchovej kyslosti. Ako z tabuľky I vidno, výsledky merania povrchovej kyslosti produktov kyselinového rozpadu montmorillonitu (pre vzorky žíhané pri 450 °C, nakoľko stanovenie katalytickej aktivity začína pri tejto teplote) na takúto závislosť neukazujú. Je to zrejme spôsobené celkom odlišnou štrukturálnou a fázovou charakteristikou týchto materiálov. S tým súvisia aj nájdené rozdiely v hodnotách povrchovej kyslosti vzoriek sušených pri 120 ° a žíhaných pri 450 °C. Zatiaľ čo plochy merného povrchu nežíhaných a žíhaných vzoriek sa prakticky nemenia (čo je spôsobené metódou merania merných povrchov: argón, ktorý sa použil k stanoveniu, nemôže ako nepolárny plyn vstupovať do medzivrstvového priestoru montmorillonitu [21], [22], čo má za násle-

dok, že pred i po záhreve montmorillonitu sa stanovuje len vonkajší, pre molekuly argónu dostupný povrch, ich povrchová kyslosť je značne rozdielna.

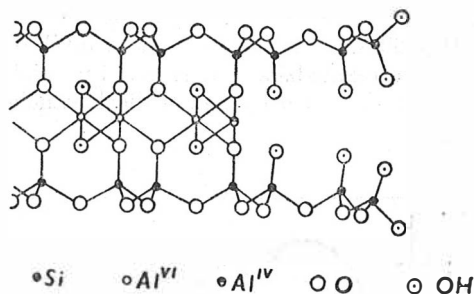
Tieto rozdiely možno vysvetliť tým, že centrá kyslosti, vytvorené kyselinovým rozkladom montmorillonitu, sa nenachádzajú len na vonkajšom povrchu (plochách, hranách) kryštálov, ale sú umiestené najmä v miestach, prístupných cez medzivrstvia reziduálnych častí montmorillonitu. Hodnoty povrchovej kyslosti, stanovené u vysušených vzoriek (120 °C) predstavujú teda celkovú povrchovú kyslosť; vyžíhaním na 450 °C už dochádza k nevratnému uzatvoreniu medzivrstvových priestorov reziduálneho montmorillonitu [8], čo z vyššie uvedeného dôvodu nie je indikované zmenou plochy merného povrchu, čím sa centrá kyslosti, nachádzajúce sa v priestoroch dostupných cez medzivrstvia reziduálnej časti montmorillonitu, stanú neprístupné.



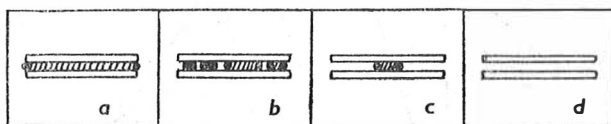
Obr. 3. Zmeny povrchovej kyslosti v závislosti od stupňa rozkladu;  
hor. čiara — povrchová kyslosť vzoriek vysuš. pri 120 °C, dol. čiara — povrch. kyslosť vzoriek  
žih. na 450 °C, čiarkovaná čiara — rozdiel povrch. kyslosti medzi 450 °C a 120 °C.

Tomu, že tieto vnútorne lokalizované centrá vznikajú až pôsobením kyseliny nasvedčuje fakt, že pôvodný montmorillonit má hodnotu povrchovej kyslosti pri obidvoch teplotách rovnakú a veľmi nízku, viď tab. I. Podobne potvrdzuje tento predpoklad závislosť povrchovej kyslosti od stupňa rozkladu štruktúry (viď obr. 3) kde v prvých počiatkoch vyluhovania celková kyslosť (120 °C) silne vzrastie a po určitú etapu vyluhovania sa udržiava na tejto úrovni (v našom prípade až asi do 50 % rozpadu štruktúry), načo ďalším vyluhovaním nastáva výrazný pokles. Rozdiel medzi celkovou (120 °C) a vonkajšou (450 °C) povrchovou kyslosťou (prerušovaná čiara v obr. 3) predstavuje to množstvo centier kyslosti, ktoré sú uzatvorené v štruktúre reziduálneho montmorillonitu. Ako z obr. 3 vyplýva, toto množstvo lineárne klesá tak, ako s postupujúcim rozpadom štruktúry klesá obsah reziduálneho montmorillonitu a smeruje k nule v bode úplného, 100%ného rozpadu pôvodnej štruktúry.

Predpokladáme, že mechanizmus vzniku týchto kyslých centier je úzko spätý s mechanizmom kyselinového rozkladu smektitov. Čičel a Novák [23] naznačili, že vyluhovanie oktaedrickej vrstvy montmorillonitu začína z okrajov kryštálov a z defektných miest vnútri trojvrstvia súčasne. Z týchto miest sa vyluhovanie šíri plošne všetkými smerami, vytvárajúc tak fázové rozhrania medzi reziduálnou časťou pôvodnej štruktúry montmorillonitu a novovznikajúcou fázou hydratovaného  $\text{SiO}_2$ . Na tomto fázovom rozhraní sa v dôsledku rozrušenia väzieb  $\text{Al—O—Al}$  a  $\text{Si—O—Al}$  stáva vždy krajný atóm oktaedrickej vrstvy reziduálnej časti štruktúry tetraedricky koordinovaným. Schematicky tento stav znázorňuje obr. 4. Okrajovým atómom môže byť Al, ale podľa rozsahu izomorfnej substitúcie aj Mg, resp. Fe.



Obr. 4. Štruktúrna schéma s tetraedricky koordinovaným krajným atómom na fázovom rozhraní pri kyselinovom vyluhovaní montmorillonitu.



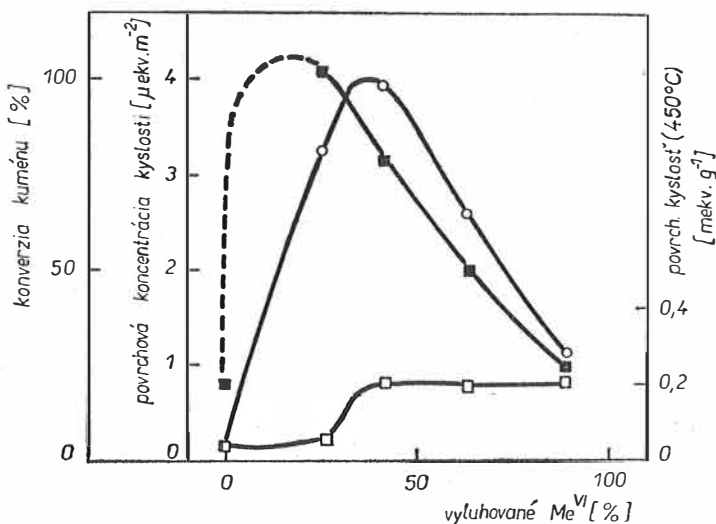
Obr. 5. Schematické znázornenie vzniku kyslých centier a ich postupného zanikania v priebehu kyselinového rozkladu;  
a — pôvodný montmorillonit, b — počiatočná fáza vyluhovania, c — pokročilá fáza vyluhovania, d — úplná deštrukcia šrafovej plošky — reziduálna štruktúra montmorillonitu, čierne body — kyslé centrá.

Nakoľko tetraedricky koordinovaný Al v susedstve Si sa považuje za centrum elektrónakceptornej kyslosti [2], [24], [25], je zrejmé, že množstvo týchto centier bude najväčšie v počiatočných fázach vyluhovania; s postupujúcim vyluhovaním ich koncentrácia klesá tak, ako ubúda fázové rozhranie následkom postupujúceho rozkladu štruktúry.

Zjednodušene je proces vyluhovania pre jedno trojvrstvie ukázaný na obr. 5. Prípady a) predstavuje pôvodný montmorillonit, s kyslými centrami iba na hranách. V počiatočných etapách vyluhovania sa kyselina dostáva takmer súčasne do kontaktu s okrajom trojvrstvia a s diskretnými defektnými miestami vnútri štruktúry cez medzivrstvový priestor, odkiaľ začína vyluhovanie, vytvárajúc množstvo kyslých centier (prípady b). S pokračujúcim vyluhovaním dochádza k postupnému vzájomnému spájaniu reakčných zón (fázových rozhraní) a tým k súčasnému znižovaniu množstva kyslých centier (prípady c), až nakoniec dôjde k vylúženiu všetkých atómov oktaedrickej vrstvy (prípady d).

Podľa Hálu a Lacka [14] patrí katalytická dealkylácia kuménu medzi kyslo katalyzované substitučné reakcie. Ako však už bolo vyššie ukázané a ako dokumentuje obr. 6, hodnota povrchovej kyslosti, ani povrchová koncentrácia kyslosti nie je v prípade produktov kyselinovej deštrukcie montmorillonitu rozhodujúcim činiteľom.

Ward [26] poukázal na účasť dvoch odlišných typov hydroxylových skupín pri krakovaní kuménu syntetickými alumosilikátmi. Pri teplote 250 °C sú podľa neho do krakovania zahrnuté iba tie hydroxylové skupiny, majúce v IČ spektre pás pri 3640  $\text{cm}^{-1}$ , zatiaľ čo pri teplotách nad 365 °C sa zúčastňujú naopak výhradne hydroxylové skupiny, charakterizované IČ pásmom pri 3550  $\text{cm}^{-1}$ . Tomu by nasvedčoval aj priebeh závislostí stupňa konverzie kuménu od teploty tak, ako je to ukázané na obr. 2, ktoré zreteľne vykazujú stupňovitý charakter závislosti, najmä pre vzorky digerované 0,5, a 1 a 2 h, naznačujúce dej s rôznou aktivačnou energiou [27]. Teplotné rozhranie 320–360 °C je v dobrej zhode s údajmi Warda [26]. Podobný zlom v tom istom teplotnom rozmedzí sa nachádza aj u iných kyselinovo upravovaných montmorillonitov, dokonca aj u kyselinou digerovaného halloyzitu [27].



Obr. 6. Zmeny katalytickej aktivity, povrchovej kyslosti a povrchovej koncentrácie kyslosti od stupňa vyľuhovania;

○ — katalytická aktivita, v %; ■ — povrchová koncentrácia kyslosti,  $\mu\text{ekv. m}^{-2}$ ; □ — povrchová kyslosť (450 °C),  $\mu\text{ekv. g}^{-1}$ .

Lunsfold [28] pre syntetické zeolity navrhol model povrchu, ktorý zahŕňa súčasné spoločné pôsobenie silného elektrostatického poľa a susedného protónu hydroxyly ako aktívneho miesta pre katalytickú dealkyláciu kuménu. Podľa neho čiastočnou dehydroxyláciou povrchových skupín  $\text{OH}^-$  vznikajú defektné miesta, ktoré indukujú pôsobia na zvyšné susedné hydroxylové skupiny za tvorby silno kyslých centier. Pri nižších teplotách je počet týchto defektných miest limitovaný ich povrchovou koncentráciou, pri vyšších teplotách nad 600 °C naopak množstvom zvyšných skupín  $\text{OH}^-$ , susediacich s týmito defektnými miestami.

Za predpokladu obecnej platnosti tejto hypotézy by obdobne vyplývalo, že za katalytickú aktivitu produktov kyselinového rozkladu montmorillonitov je zodpovedná reaktivita, resp. množstvo a distribúcia hydroxylových skupín, viazaných na reliktu kyselinového rozkladu. Pretože zloženie a zastúpenie jednotlivých fáz (druh väzby a koncentrácia povrchových skupín OH) sa v priebehu vyluhovania menia, nemôže byť merný povrch jednoduchým kritériom katalytickej aktivity tak, ako je tomu v prípade odfarbovacej schopnosti.

## ZÁVER

Zo sledovaní odfarbovacej schopnosti, katalytickej aktivity, merného povrchu a povrchovej kyslosti produktov kyselinového rozkladu montmorillonitu Kriva Palanka vyplynulo, že

1. odfarbovacia schopnosť produktov je pre daný montmorillonit vo funkčnom vzťahu s ich merným povrchom

2. vznik centier povrchovej kyslosti je tesne spätý s mechanizmom kyselinového rozkladu: najvyššia koncentrácia povrchových kyslých centier je v počátku vyluhovacieho procesu a s pokračujúcim procesom vyluhovania postupne klesá.

Zdrojom povrchovej kyslosti sú pravdepodobne okrajové atómy Al, vznikajúce vyluhovaním susedných atómov oktaedrickej siete základného trojvrstvia. Záhrev produktov na teplotu 450 °C spôsobuje, že podstatná časť vzniknutých centier sa v dôsledku uzatvorenia reziduálnej časti montmorillonitu stane neprístupná pre molekuly kuménu. Ako sa zdá, úlohu kyslých katalytických centier preberajú hydroxylové skupiny, vznikajúce v priebehu vyluhovania na reliktach štruktúry. Tento predpoklad bude potrebné overiť podrobným sledovaním pomocou IČ spektroskopie a gravimetrickej termickej analýzy.

## Literatúra

- [1] Trambouze Y.: *Compt. Rend.* 233, 648 (1951).
- [2] Jacobs P. A., Leeman H. E., Uytterhoeven J. B.: *J. Catal.* 33, 17 (1974).
- [3] Židek Z.: *Ropa a uhlie* 13, 85 (1971).
- [4] Solomon D. H.: *Clays and Clay Min.* 16, 31 (1968).
- [5] Solomon D. H., Swift J. D., Murphy A. J.: *Macromol. Sci. Chem.* 3, 585 (1971).
- [6] Solomon D. H., Loft B. C., Swift J. D.: *Clay Min.* 7, 389 (1968).
- [7] Novák I., Gregor M.: *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo*, Vol. I, 851 (1969).
- [8] Gregor M., Čičel B.: *Bentonit a jeho využitie*. Vydav. SAV, Bratislava, 1969.
- [9] Osthau B. B.: *Clays and Clay Min.*, NRC-NAS, Publ. 456, 301 (1956).
- [10] Čičel B., Novák I., Pivovarníček F.: *Silikáty* 9, 130 (1965).
- [11] Novák I.: *Silikáty* 17, 39 (1973).
- [12] Novák I., Čičel B.: *Clays and Clay Min.* 26, 341 (1978).
- [13] Crepaz E., Raccanelli A., Navazio G.: *Sprechsaal Keram. Glas Email Silikate* 99, 763 (1966).
- [14] Hála L., Lacko R.: *Ropa a uhlie* 19, 677 (1977).
- [15] Venuto P. B., Landis P.: *Advan. Catalysis* 18, 259 (1968).
- [16] Brunauer S., Emmett P., Teller E.: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [17] Novák I.: *Chem. Průmysl* 20/45, 155 (1970).
- [18] Johnson O.: *J. Phys. Chem.* 59, 827 (1955).
- [19] Topčieva K. V., Moskovskaja I. F.: *Dokl. AN ZSSR* 123, 891 (1958).
- [20] Spožakina A. A., Moskovskaja I. F., Topčieva K. V.: *Kinetika i kataliz* 8, 614 (1967).
- [21] Barrer R. M., Reay J. S. S.: v knihe: *Solid/GasInterface*, Proc. Second Int. Congr. Surface Activity II, 79, Butterworths Sci. Publ., London 1957.
- [22] Aylmore L. A. G., Silis I. D., Quirk J. P.: *Clays and Clay Min.* 18, 91 (1970).
- [23] Čičel B., Novák I.: *Proc. 7th Conf. on Clay Min. Petrol. Karlovy Vary*, 163, K. Vary 1976.

- [24] Zettlemoyer A. C., Chessick J. J.: J. Phys. Chem. **64**, 1131 (1960).  
 [25] Fripiat J. J., Leonard A., Uytterhoeven J. B.: J. Phys. Chem. **69**, 3274 (1965).  
 [26] Ward J. W.: J. Catalysis **11**, 259 (1968).  
 [27] Nováková L.: Nepublik. výsledky.  
 [28] Lunsford J. H.: J. Phys. Chem. **72**, 4163 (1968).

## КОРРЕЛЯЦИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Иван Новак, Людмила Новакова

Институт неорганической химии САН, Братислава

Исследовали изменения удельной поверхности, обесцвечивающей способности, кислотности поверхности и деалкилирование кумена (каталитической активности) на продуктах распада монтмориллонита Крива Паланка в 6N HCl. Было доказано, что обесцвечивающая способность продуктов для данного монтмориллонита при одинаковых условиях реакции зависит от удельной поверхности (рис. 1). На основании кинетики процесса выщелачивания высказали гипотез, что для промышленного производства высококачественных отбеливающих глин должно в качестве исходного сырья применить монтмориллониты с большим изоморфным замещением Mg в октаэдрах.

Поверхностная кислотность продуктов зависит как от степени деструкции, так и от температуры обогрева (рис. 3). Понижение кислотности обогревом до 450 °C вызывается необратимым закрытием межслоистого пространства оставшегося монтмориллонита, посредством которых приводимые центры доступны.

На основании измерения поверхностной кислотности предлагается представление о кислотной деструкции, основывающееся на образовании тетраэдрически координированных краевых атомов Al на пределе фаз выщелоченного октаэдрического слоя, действующих в качестве поверхностно кислых центров (рис. 4), и на их постепенном исчезании во время процесса выщелачивания (рис. 5). Было доказано, что приводимые кислые центры при деалкилировании кумена не принимают участия, однако каталитическая активность управляется, по-видимому, количеством и распределением гидроксильных групп, образующихся на остатках структуры при кислотном распаде.

Рис. 1. Зависимость обесцвечивающей способности продуктов кислотной деструкции монтмориллонита Крива Паланка от удельной поверхности.

Рис. 2. Степень деалкилирования кумена (каталитической активности) в зависимости от температуры деалкилирования для кислотного распада; ○ — исходный монтмориллонит, △ — после 0,5 ч. действия HCl, □ — 1 ч. действия HCl, ▽ — 2 ч. действия HCl, ● — 3 ч. действия HCl (4. крив.).

Рис. 3. Изменения поверхностной кислотности в зависимости от степени распада; ▽ — поверхностная кислотность проб, высушенных при 120 °C, ▲ — поверхностная кислотность проб, обожженных до 450 °C, — — — — разность поверхностной кислотности между 450 и 120 °C.

Рис. 4. Структурная схема с тетраэдрически координированным краевым атомом на пределе фаз при кислотном выщелачивании монтмориллонита.

Рис. 5. Схематическое изображение образования кислых центров и их постепенного исчезания в процессе кислотного распада; а — исходный монтмориллонит, б — начальная фаза выщелачивания, с — высокая фаза выщелачивания, d — полная деструкция; заштрихованная поверхность — оставшаяся структура монтмориллонита, черные пункты — кислые центры.

Рис. 6. Изменения каталитической активности, поверхностной кислотности и поверхностной концентрации кислотности от степени выщелачивания; ○ — каталитическая активность, в %, ■ — поверхностная концентрация кислотности,  $\mu$  экв.  $\text{м}^{-2}$  □ — поверхностная кислотность (450 °C),  $\mu\text{экв.} \cdot \text{г}^{-1}$ .

# CORRELATION BETWEEN THE CHANGES IN SURFACE CHARACTERISTICS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE PRODUCTS OF CHEMICAL TREATMENT OF MONTMORILLONITE

Ivan Novák, Ľudmila Nováková

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*

The study was concerned with the changes in specific surface area, bleaching ability, surface acidity and cumene dealkylation (catalytic activity) on the product of decomposition of Kriva Palanka montmorillonite in 6N HCl. The bleaching ability of the products was shown to be dependent on specific surface area for a given montmorillonite under identical reaction conditions (Fig. 1). On the basis of the dissolution process kinetics the authors have formulated the hypothesis that starting raw montmorillonite material for industrial production of high-grade bleaching clays should have the highest possible isomorphous substitution of Mg in the octahedra.

The surface acidity of the products depend both on the degree of destruction and on the heating temperature (Fig. 3). The decrease of surface acidity due to heating up to 450 °C is caused by irreversible sealing of the interlayer space in residual montmorillonite through which the centers are accessible.

On the basis of surface acidity measurements a concept of acid destruction is suggested on the principle of formation of tetrahedrally co-ordinated terminal Al atoms at the phase boundary of the dissolved octahedral layer where the Al atoms act as surface-acid centres (Fig. 4) and are gradually eliminated in the course of the dissolution process (Fig. 5). It appears that the centers do not take part in the dealkylation of cumene, the catalytic activity being controlled by the amount and distribution of hydroxyl groups being formed on the relicts of the original structure during acid decomposition.

*Fig. 1. Bleaching ability of the products of acid decomposition of the Kriva Palanka montmorillonite vs. specific surface area.*

*Fig. 2. Degree of cumene dealkylation (catalytic activity) in terms of dealkylation temperature for the products of acid decomposition,*  
 ○ — original montmorillonite, △ — after 0.5 hr of treatment with HCl, □ — after 1 hr of treatment with HCl, ▽ — after 2 hrs of treatment with HCl, ● — after 3 hrs of treatment with HCl (4<sup>th</sup> curve).

*Fig. 3. Changes in surface acidity in terms of decomposition stage;*  
 upper curve — surface acidity of samples dried at 120 °C, lower curve — surface acidity of samples ignited at 450 °C. Dashed line — difference in surface acidity between 120 °C and 450 °C.

*Fig. 4. A structural diagram with tetrahedrally co-ordinated terminal atom at phase boundary during acid dissolution of monmorillonite.*

*Fig. 5. Schematic representation of the formation of acid centers and of their gradual elimination in the course of acid decomposition; a — original montmorillonite, b — initial phase of dissolution, c — progressed stage of dissolution, d — complete destruction; hatched areas — residual montmorillonite structure, black dots — acid centres*

*Fig. 6. Changes in catalytic activity, surface acidity and surface acidity concentration vs. dissolution stage; ○ — catalytic activity in %, ■ — surface acidity concentration, mequiv. m<sup>-2</sup>; □ — surface activity (450 °C), mequiv. g<sup>-1</sup>.*