

高岭石和伊利石的固体酸性受热处理温度的影响及其机理

刘冬¹, 袁鹏^{1*}, 刘红梅^{1,2}, 何宏平¹, 朱建喜¹

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

高岭石 ($[\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$) 和伊利石 ($(\text{K}_{0.75}(\text{Al}_{1.75}\text{R}_{0.25}^{2+})[\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$) 是自然界常见的、具有结构代表性的两种层状硅酸盐矿物。高岭石由硅氧四面体片和铝氧八面体片按 1:1 方式组成的结构单元层沿 c 轴方向排列而成, 其片层中类质同象替换很少。高岭石层间一般不含阳离子和水分子层。伊利石为 2:1 型 (两层硅氧四面体层夹一层铝氧八面体层) 层状硅酸盐, 其层间阳离子以 K^+ 为主, 含一定数量水分子。高岭石和伊利石结构中均含有一定量的固体酸位。这些固体酸位是高岭石和伊利石参与地质演化、催化生烃过程的主要反应位和催化位, 对其进行研究具有重要意义。相对蒙脱石而言, 上述两种矿物固体酸性的研究并不多。Solomon 等 (1971) 采用正丁胺滴定法测得高岭石的酸量为 0.04 mmol/g, 其最大酸强度 H_0 为 4.0。Du (1996) 和刘文新 (2001) 等采用酸碱滴定法对伊利石的酸性进行测定, 并将其酸性来源归属为活性硅羟基。吴大清等 (2003) 针对我国阳山伊利石进行的研究则表明, 伊利石的固体酸性并非仅源于活性硅羟基, 还来源于铝羟基, 且铝羟基和硅羟基间存在质子的相互迁移。

总体而言, 对高岭石和伊利石的固体酸性来源、数量、种类以及强度等尚不够明确, 有必要开展进一步研究。因此, 我们使用氨-红外光谱法 ($\text{NH}_3\text{-IR}$) 区分了两种矿物的固体酸类型; 使用 Hammett 指示剂正丁胺滴定法对高岭石的固体酸量和酸强度进行了测定。由于伊利石自身颜色会

影响 Hammett 指示剂法滴定终点的判定, 故采用氨吸附程序升温脱附法 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 结合质谱分析和酸吸收反滴定等手段对其固体酸量和酸强度进行了测定。另外, 我们借助热处理等手段对高岭石和伊利石的固体酸性受热变化特征进行了探讨。

结果表明, 高岭石的固体酸量较低, 仅为 0.02 mmol/g, 热处理后酸量显著增大 (120 °C 热处理后达 0.08 mmol/g)。高岭石结构中同时存在 Brønsted (B) 和 Lewis (L) 两种酸位。其中, 高岭石内表面 Al-OH 为主要的 B 酸中心。120 °C 和 200 °C 热处理后部分 Al-OH 表面氢键结合水脱除, 酸性羟基“暴露”出来, B 酸量增大。而 400 °C 热处理后, 羟基逐渐脱出, B 酸量相应下降。L 酸位主要来源于边缘断键和 Al-OH 脱羟后形成的 Al 酸位, 随着热处理温度的升高, 吸附水和羟基依次脱出, L 酸位逐渐增多。

伊利石的固体酸量约为 0.10 mmol/g, 远高于高岭石。其固体酸性受到热处理影响较大。经 120 °C 热处理后, 伊利石酸量升高, 但随着温度进一步升高, 酸量逐渐降低。伊利石结构中同时存在 B 和 L 两种酸位。其中 B 酸主要来源于层间极化水, 随着热处理温度的升高, B 酸量先升高后降低。伊利石的 L 酸位主要来源于片层中的 Al 断键, 热处理后断键处的吸附水脱除, L 酸量相应增大。

基金项目: 国家油气专项 (2008ZX05008-002-002) 之子课题

作者简介: 刘冬, 男, 1981 年生, 博士, 主要从事矿物结构和矿物表界面作用研究. E-mail: liudong@gig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn