科 学 通 报
第 39 卷 第 7 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 4 月

硅钨酸在膨润土上的固载化

王新平 叶兴凯 吴 越*
(中国科学院长春应用化学研究所，长春 130022)

关键词 杂多酸、固载化、膨润土、吸附

具有 Keggin 结构的杂多酸作为一种新型多功能催化剂，在均相对许多反应都表现出优异的催化活性[1]. 近年来杂多酸正逐步在多个反应过程中实现工业应用[2]. 将杂多酸固载化以实现均相反应的多相化，因具有更大的实用性更令人瞩目. 本文报道的是以经过化学处理的膨润土为载体，研究硅钨酸的固载化问题.

1 实 验 部 分

1.1 硅钨酸和膨润土

硅钨酸$H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 24H_2O$(简写$SiW_{12}$) 为市售商品，未加任何处理直接使用，膨润土为吉林省双阳县五家子出产的钙基膨润土，经过一定的化学处理后使用.

1.2 SiW_{12} 在膨润土上的吸附及溶脱

定量膨润土在 10ml 指定浓度的硅钨酸溶液中在室温(～25°C)振荡 2h 后，以紫外光谱法测定相应 SiW_{12} 的吸附量[1]，以每克膨润土上吸附的 $H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 24H_2O$ 毫克数表示.

由吸附法制得的含不同 SiW_{12} 量的膨润土样品分别加入 10ml 溶剂在室温下振荡 2h，以同样方法测定 SiW_{12} 的溶脱量.

1.3 催化剂表征

红外光谱(IR)：制成 KBr 样品，以分辨率为 $4cm^{-1}$ 的 FT-IR 光谱仪记录累加 8 次扫描的透射率.

X-射线粉末衍射(XRD)：CuKα，管电压 40 kV，管电流 20 mA，扫角 2°/min.

NH_3 程序升温脱附 (TPD)：样品在 He 气流中 773K 处理 lh，降温至 313K 以下吸氨 1h，在 373K 以 He 气流吹扫 lh，降至常温以 He 气吹扫至基线平稳后，升温开始记录 NH_3 的 TPD 谱. 以上所有升温过程速率均为 10K/min，降温过程为自然降温.

1.4 催化剂活性及 SiW_{12} 的溶脱

以乙酸同丁醇的酯化为酸催化模型反应，在液固相测定 SiW_{12}/膨润土催化剂对反应的活性及反应过程中 SiW_{12} 的溶脱，每次实验用 $SiW_{12}^{554\,mg}$/g 膨润土的催化剂 1.40g，摩尔比为 1:1 的乙酸与丁醇的反应液 50ml，在带有分水器的反应瓶中反应 75min，反应液倾出后，以酸值法测定反应酯化率，留在反应瓶内的催化剂直接进行下次酯化试验. 产物中 SiW_{12} 的溶脱以乙酸

1993-04-29 收稿，1993-09-08 收修改稿.

* 通讯联系人.

丁酯为参比，用紫外光谱法测定.

2 结果和讨论

2.1 SiW_{12}在膨润土上的吸附与溶脱

在浓度小于50g/L的SiW_{12}水溶液中，膨润土对SiW_{12}不发生吸附. 但在乙酸中，膨润土对SiW_{12}的吸附变得异常显著. 在室温下，SiW_{12}在每克膨润土上的吸附可高达730mg以上，而且吸附作用几乎是不可逆的. 分别固载545, 598, 652 mg SiW_{12}的SiW_{12}/g－膨润土样品0.7g在10ml乙酸中脱附2h仅分别脱落8, 17, 31mg SiW_{12}; 此外，上述SiW_{12}吸附量分别为545mg和598mg/g膨润土的烘干样品，在同样条件的乙酸丁酯中，SiW_{12}仅分别解吸1 mg和4mg，在乙醇中分别解吸80mg和96mg; 在水中则全部溶脱. 可见，杂多酸的固载化和所用溶剂有密切的关系.

2.2 SiW_{12}在膨润土上的存在状态

图1给出了膨润土及SiW_{12}/膨润土催化剂样品的IR光谱. 膨润土用乙酸浸渍前后，IR光谱不发生变化，在623cm^{-1}和919cm^{-1}的肩峰及在795cm^{-1}的尖峰具有相近的强度. 吸附SiW_{12}后，样品的IR光谱明显表现为膨润土与SiW_{12}两种物质IR吸收的叠合. 除SiW_{12}在1019cm^{-1}和538cm^{-1}处两较弱的吸收峰被膨润土在1000— 1200cm^{-1}的强宽吸收带和在522cm^{-1}的强吸收峰覆盖外，杂多酸Keggin阴离子在980cm^{-1}处的端氧($W=O_t$)振动峰，在924cm^{-1}处的Si-O振动峰，以及在784cm^{-1}处的桥氧($W\text{-}O_b\text{-}W$)振动峰，在SiW_{12}/膨润土的IR光谱上都明显地存在. 其中在791cm^{-1}处的吸收远大于623cm^{-1}和919cm^{-1}两处的，表现为SiW_{12}在784cm^{-1}处和膨润土在796cm^{-1}处的两吸收峰的叠合，这一结果表明，吸附在膨润土上的SiW_{12}完整地保持着Keggin阴离子形态. 另外，由这一样品上溶脱下来的SiW_{12}水溶液的紫外光谱也未发现有任何变化，进一步证实了这一结论.

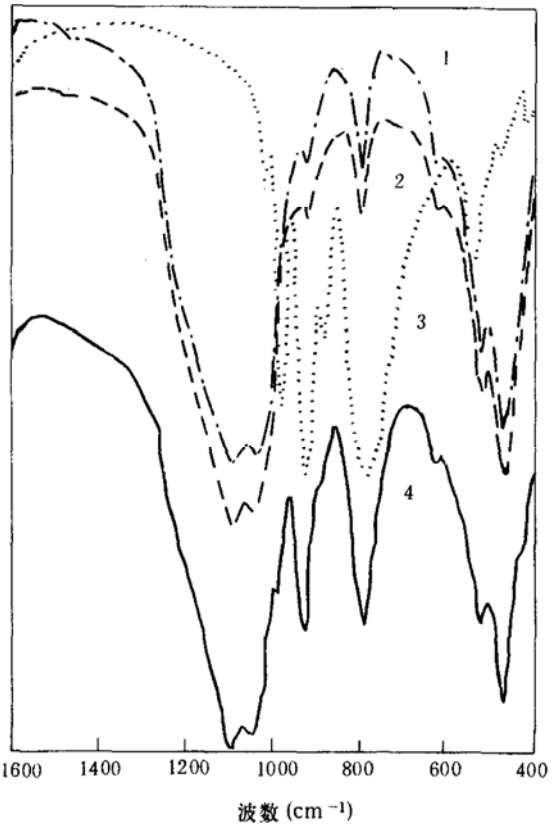


图1 SiW_{12}/膨润土的IR光谱图

1—膨润土，2—乙酸浸渍膨润土，3—SiW_{12}，4—SiW_{12}/膨润土

一般认为，膨润土的晶层带负电荷，而处于晶层间的平衡离子为阳离子，因而可和阳离子，而不能和阴离子进行交换[3]. 按照这一观点，SiW_{12}的Keggin阴离子应不能进入膨润土晶层间. 图2给出了SiW_{12}/膨润土样品的XRD结果. 膨润土经乙酸浸渍后，其层间距d(001)由1.55nm降至1.46nm. 在相同条件下吸附SiW_{12}后，降至1.16nm，将SiW_{12}阴离子看作直径为1.0nm[4]的刚性球体，由于膨润土晶层本身厚度约为0.96nm[5]，若SiW_{12}进入这一层间，将使膨润土晶层间距d(001)约增至1.96nm.

而事实上膨润土吸附 SiW_{12} 之后其晶层间距却有所减小，说明 SiW_{12} 膨润土未能进入其晶层，而是在晶层外表面上．这一结果与上述一般观点一致．在图 2 给出的 SiW_{12}/膨润土的 XRD 中，未发现有明显的 SiW_{12} 晶体结构的特征衍射峰，表明 SiW_{12} 分子在膨润土上呈高度分散状态．膨润土本身，以空气吸附法测定的比表面积仅为 $66m^2/g$，若每个 SiW_{12} 的覆盖面积以 $1nm^2$ 计算[6]，则一克膨润土上形成单层 SiW_{12} 所需的 SiW_{12} 约为 360mg．685 mg SiW_{12} 固载在一克膨润土上其分布显然已超过单层．这可能与催化剂和载体同为酸性物质、相互之间的作用本质有关．

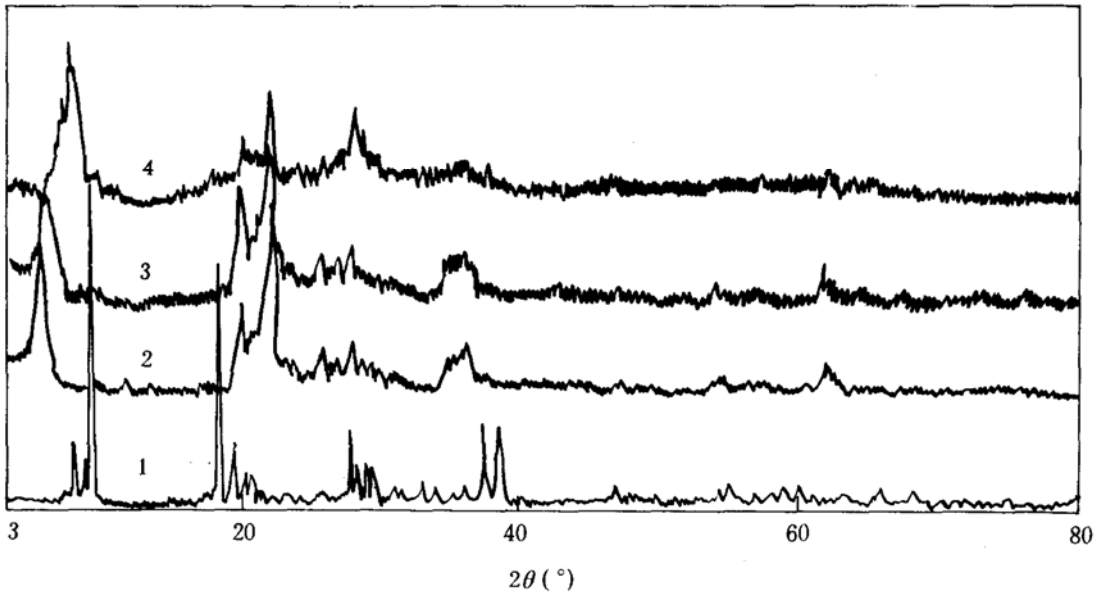


图 2　SiW_{12}/膨润土的 XRD 谱

1—— SiW_{12}，2 —— 膨润土，3 —— 乙酸浸渍膨润土，4 —— SiW_{12}/膨润土

NH_3 的 TPD 研究结果如图 3 所示，表明膨润土本身具有少量较均匀的酸吸附位．而 SiW_{12}/膨润土则在～ 373K 的范围内存在大量的 NH_3 吸附位．这些对 NH_3 净增的吸附位，显然是膨润土上 SiW_{12} 的酸点及 SiW_{12} 与膨润土表面相互作用形成酸点的结果．这一酸位，可归因于 SiW_{12} 脱除水后所形成的表面酸位．SiW_{12}/膨润土经 923K 热处理，使其表面 SiW_{12} 完全转变为相应的氧化物后，对 NH_3 的吸附便不复存在，因此 SiW_{12}/膨润土经 773K 处理 1h 后可能存在的少量 SiW_{12} 解体所产生的相应氧化物，但对上述结果并无影响．

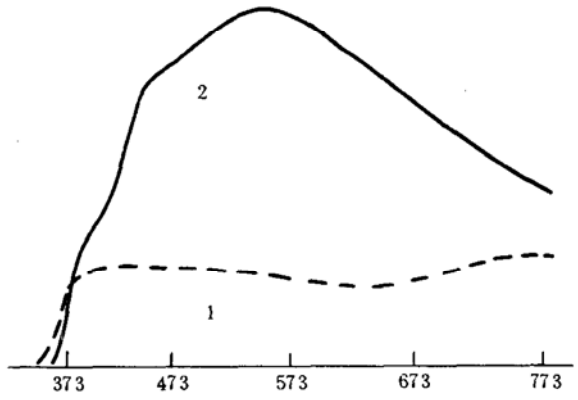


图 3　SiW_{12}/膨润土的 NH_3TPD 图

1—— 膨润土，2 —— SiW_{12}/膨润土

2.3　SiW_{12}/膨润土的酸催化活性及 SiW_{12} 的溶脱

SiW_{12}/膨润土催化剂对酯化反应有很好的催化活性，如图 4 所示．0.9g 膨润土本身对该反应也有活性，但酯化率仅 32%．而吸附 SiW_{12}

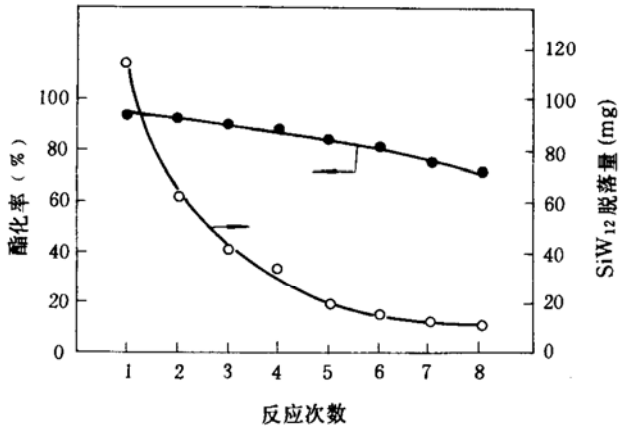


图 4 SiW_{12}/膨润土在液固相对乙酸和丁醇酯化的催化活性及 SiW_{12} 的溶脱

的膨润土对酯化反应具有相当高的活性，达到了 SiW_{12} 在均相酯化中相近的程度．这种高催化活性与样品的 NH_3-TPD结果相一致，表明 SiW_{12}/膨润土样品的酸催化活性，同样来自 SiW_{12} 杂多酸．

在反应介质中，SiW_{12} 的溶脱由于反应温度的关系，在前几次使用时尽管是相当显著的，但随反应次数的增加迅速呈抛物线形下降．可以认为，膨润土对 SiW_{12} 的吸附点有一定的强度分布，并不是均匀的．

参 考 文 献

[1] 张晋芬、叶兴凯、吴越，石油化工，1993, **22**(2): 77— 82.
[2] Misono Makoto, *Applied Catalysis*, 1990, **64**: 1.
[3] Pinnavaia Thomas, *J. Science*, 1983, **220**: 365.
[4] Kurucsev, T. K., Sargeson, A. M., West, B. O., *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**: 1567.
[5] 山中昭司、服部信，表面，1989, **27**(4): 290.
[6] Misono Makoto *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**(2): 400; Куликов, С. М. и др., *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, 1989, (4): 763.