

研究简报

Mg-Zn-Al 三金属类水滑石的合成及其复合氧化物的催化性能

葛云红 陆维敏* 毛建新

(浙江大学西溪校区催化研究所, 杭州 310028)

关键词: 类水滑石 异丙醇 CO_2 -TPD 脱氢
 分类号: O611.4 O643.3

水滑石 ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 是一种类似于水镁石结构的层状阴离子黏土, 其骨架为阳离子, 层间为阴离子。如改变骨架中的金属阳离子或在层间引入不同的阴离子, 就可形成各种新组成的类水滑石。水滑石对有机分子反应具有较高的催化活性和选择性, 且可以作为复合氧化物催化剂的前体, 应用广泛。它作为碱催化剂, 可用于醇醛缩合; 作为氧化还原催化剂, 用于水煤气转化、NO 的还原、甲烷氧化反应等^[1,2]。作为一种具有特殊结构的化合物, 各种双金属组分的水滑石或类水滑石的合成、性质与应用已受到广泛的重视^[3-9], 但三金属的类水滑石研究报道较少。

本文用共沉淀法合成铝含量不变、Mg/Zn 比不同的三金属类水滑石, 并以其为前体灼烧得其衍生复合氧化物, 以异丙醇脱氢生成丙酮为模型反应, 初步研究了所得复合氧化物的催化活性。

1 实验部分

1.1 水滑石及其衍生复合氧化物的制备

按一定的投料比将可溶性 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 先后溶于 100mL 去离子水中 (溶液 I); 将一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 也溶于 100mL 去离子水中 (溶液 II), 溶液 I 和溶液 II 同时注入到 60mL 由 0.7mol NaOH 和 0.18mol Na_2CO_3 配制成的碱性溶液 (溶液 III) 中, 60℃ 下搅拌 24h。经抽滤、洗涤后, 在 100℃ 干燥 16h, 制成 20~40 目颗粒, 得到层状化合物 Mg-Zn-Al 类水滑石。将类水滑石置于马福炉中 450℃ 灼烧 4h, 得到 Mg-Zn-Al-O 金属复合氧

化物, 即为反应中所用催化剂。

1.2 Mg-Zn-Al 水滑石和 $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Al})\text{O}$ 催化剂的表征

日本理学公司生产的 Rigaku D/Max-III B 型 X-射线粉末衍射仪上测定水滑石的 XRD 图, $\text{Cu K}\alpha$ 为光源, 电流 40mA, 电压 45kV。

美国 PE-TGA/DTA-7 型综合热分析仪上测定 Mg-Zn-Al 复合氧化物催化剂的 TG-DTA 图, 升温速率为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温范围: 50~900℃。

采用美国 AMI-200 型催化剂表征系统进行不同起始温度的 CO_2 在复合氧化物催化剂上的程序升温脱附 (TPD) 实验。将 0.2g 样品装入吸附管中并通入 He 气, 升温到 450℃, 恒温 30min 后, 降温至 40℃。连续通入 CO_2 (CO_2 流速: $25\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 45min, 此时达到吸附平衡。然后开始程序升温, 升温速率: $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温至 450℃ 结束, 使 CO_2 脱附曲线回到基线位置, 并计算 CO_2 脱附峰面积。为标定 CO_2 的峰面积, 再吸附 64mL CO_2 , 并使其全部脱附, 计算峰面积。重复三次, 取其平均值, 得到吸附 CO_2 体积与峰面积的关系, 依此计算每克催化剂脱附出来的 CO_2 的体积。

将 100℃ 作为吸附 CO_2 的起始温度, 进行程序升温脱附, 步骤同上。

1.3 催化活性测定

采用连续流动色谱法对样品的催化活性进行检测, 反应器内径 6mm, 装填颗粒径为 20~40 目催化剂 0.1mL, 反应温度范围 240~450℃, 由 AI-808P 型

收稿日期: 2002-06-06。收修改稿日期: 2002-07-18。

* 通讯联系人。E-mail: cuihua@ dial. zju. edu. cn

第一作者: 葛云红, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 酸碱催化。

控温仪控制反应炉温度。催化剂使用前先在 N_2 吹扫下, $450^\circ C$ 活化 1h, 然后用 N_2 作载气将异丙醇饱和和蒸气鼓泡连续带入反应器进行催化反应。 N_2 流速 $30 mL \cdot min^{-1}$, 反应产物的组成经在线色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 水滑石样品结构表征

合成的部分 Mg-Zn-Al 水滑石的 XRD 谱图见图

1。

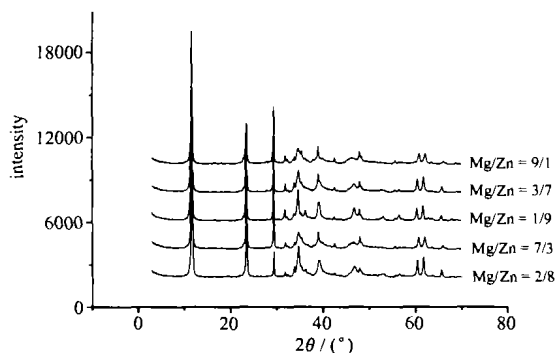


图 1 不同 Mg-Zn 比例类水滑石的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of some hydrotalcites with different Mg-Zn molar ratios

由图 1 可知, 用共沉淀法合成的各种 Mg/Zn 比例的 Mg-Zn-Al 化合物在较低的 2θ 值 ($5^\circ \sim 40^\circ$) 如 11° 、 23° 有强而尖锐的峰, 所得 XRD 图与文献报道的具有层状结构的 Mg/Al 二组分水滑石的 XRD 图一致^[9], 说明所合成的各种 Mg/Zn 比例的 Mg-Zn-Al 化合物都是具有层状结构的水滑石。并且, 尖锐对称状的峰形, 也表明合成的水滑石晶相完整, 结晶度高。

图 2 为水滑石样品的热分析图, 其 DTA 曲线 $100^\circ C$ 以上存在两个独立的吸热峰, 对应的 TG 曲线也有两个明显分开的失重台阶, 水滑石的热分解主要分为两个过程。在 $100^\circ C$ 以下脱的是物理吸附水, $233^\circ C$ 的吸热峰对应层间水的脱除, $664.4^\circ C$ 吸热峰对应层板氢氧集团及层间碳酸根阴离子的脱除, 层状结构被破坏^[4]。所以, 以下将讨论催化活性的各种 Mg/Zn 比例水滑石复合氧化物都不具有层状结构。

2.2 活性比较

为了考察所合成各种 Mg/Zn 比例水滑石复合氧化物的催化活性, 将其作为催化剂, 进行异丙醇脱氢生成丙酮的反应。实验结果列于表 1。

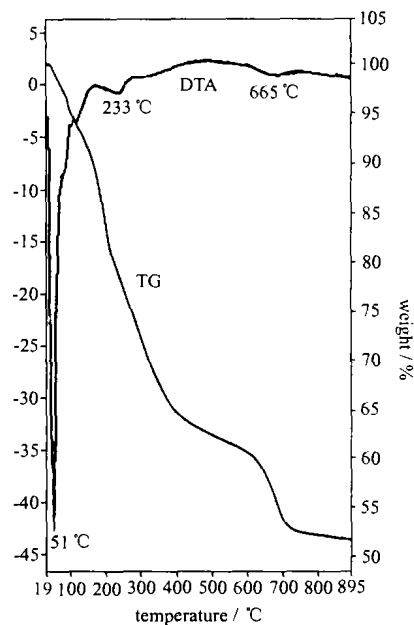


图 2 $Mg_1Zn_1Al_1$ 样品 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curve of $Mg_1Zn_1Al_1$ sample

从表 1 可看出, 二组分催化剂 Mg_2Al_1 , 其脱氢能力很差。随着反应温度的升高, 异丙醇的转化率不断增加, 丙酮选择性不高却基本不随温度变化, 其最大产率在 $450^\circ C$ 时只有 31.8%。二组分催化剂 Zn_2Al_1 , 其在较低温度时 ($300^\circ C$) 异丙醇转化率已达 100%, 丙酮选择性随温度的升高而下降, 但其最大产率在 $300^\circ C$ 时为 92.1%。说明含 Zn 组分的催化剂其脱氢能力远大于含 Mg 组分的催化剂。

从表 1 也可看到, 各种 Mg/Zn 比的 Mg-Zn-Al 三组分水滑石复合氧化物催化剂的异丙醇催化活性具有以下几个特点。第一, 所有合成的三组分复合氧化物催化剂表现出很好的催化活性, 异丙醇转化率都可达 100%, 并且只适合异丙醇脱氢而不适合异丙醇脱水。第二, 三组分复合氧化物催化剂的丙酮选择性可达 98.5% 以上, 明显优于 Mg-Al 或 Zn-Al 双组分催化剂。这种一加一大于二的现象表明, 三组分催化剂中各组分间存在相互作用和影响。第三, 低温有利于异丙醇脱氢反应, 丙酮选择性随温度变化很小, 仍体现 Mg 组分的作用。第四, 异丙醇脱氢最佳反应温度, 即催化反应达到丙酮产率最大时的温度, 随 Mg/Zn 比的变化呈现一定的规律, 如图 3 所示。随着 Mg/Zn 比的增加, 异丙醇脱氢最佳反应温度先降低, 然后再升高。在 Mg/Zn 比为 1:1 时, 异丙醇脱氢最佳反应温度最低。实际上, 这正是异丙醇转化率

表 1 各种 Mg/Zn 比的 Mg-Zn-Al 三组分水滑石复合氧化物催化剂的异丙醇脱氢催化活性

Table 1 Catalysis Activity of Isopropanol Dehydrogenation on the Catalysts of Different Mg/Zn Molar Ratios

catalysts		temperatures										
		240℃	260℃	280℃	300℃	320℃	340℃	360℃	380℃	400℃	430℃	450℃
Mg _{0.2} Zn _{1.8} Al ₁	con.							3	23.8	100	100	100
	sel.							96.5	99.1	98.9	97.2	95.7
Mg _{0.4} Zn _{1.6} Al ₁	con.			7.6	18.1	51.9	93	99.6	100	100	100	100
	sel.			100	99.7	99.7	99.5	99.2	98.7	98.6	97.1	95.5
Mg _{0.6} Zn _{1.4} Al ₁	con.					1.7	5.8	37.4	100	100	100	100
	sel.					100	99.3	99.5	99.2	98.7	96.8	96.4
Mg ₁ Zn ₁ Al ₁	con.	1.7	2.6	5.3	11.2	40.4	76	100	100	100	100	100
	sel.	100	100	100	100	99.7	99.6	99.2	98.8	98.3	96.7	96.4
Mg _{1.4} Zn _{0.6} Al ₁	con.				4.2	9.2	26.1	84.4	100	100	100	100
	sel.				100	100	99.6	99.6	99.2	98.6	97.6	96.3
Mg _{1.8} Zn _{0.2} Al ₁	con.						5.4	28.7	97.7	100	100	100
	sel.						98.7	99.5	99.3	98.5	96.9	95.5
Mg ₂ Al ₁	con.					9.4	24.7	39.7	48.6	56.2	69.2	85.9
	sel.					48	43	42.5	39.2	39	40.1	37
Zn ₂ Al ₁	con.	53.9	74.6	97.3	100	100	100	100	100	100	100	100
	sel.	96.8	94	93.1	92.1	90	89.3	87.6	83.5	79.7	68	64.2

Note: In Table 1, the con. is conversion of isopropanol; the sel. is selectivity of acetone.

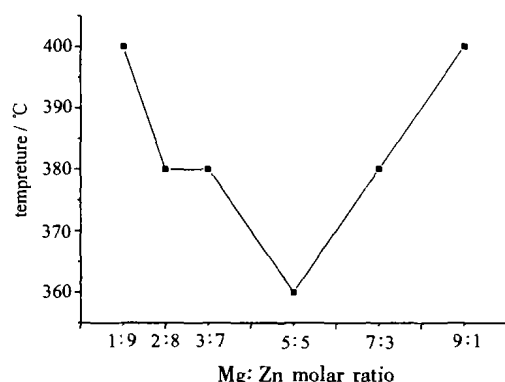


图 3 异丙醇脱氢最佳反应温度随 Mg/Zn 比的变化

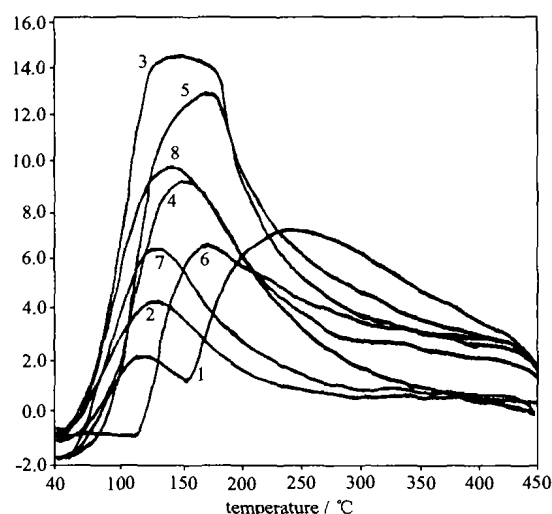
Fig. 3 Variation of the best reaction temperature of isopropanol dehydrogenation with different Mg/Zn molar ratios

随 Mg/Zn 比的变化呈现出的规律。

2.3 Mg(Zn, Al)O 的碱性

CO₂ 吸附脱附法常作为研究氧化物碱性的一种方法。本文采用连续吸附法, 分别测定在 40℃ 和 100℃ 吸附时 Mg(Zn, Al)O 三组分水滑石复合氧化物催化剂表面的 CO₂ 吸附量 (表 2) 与 CO₂-TPD (图 4)。

由表 2 可知, 无论吸附的起始温度在 40℃ 时还是 100℃, 水滑石复合氧化物催化剂吸附 CO₂ 量随 Mg/Zn 比率不同而明显变化, 说明催化剂表面碱中心的数目不同。虽然 Mg(Zn, Al)O 催化剂在 40℃ 时的吸附 CO₂ 量大于 100℃ 时的吸附量, 但两者吸附

图 4 CO₂-TPD 图Fig. 4 CO₂-TPD profiles

adsorption temp.: 40℃, 1: Mg₂Al₁,
2: Mg_{0.2}Zn_{1.8}Al₁, 3: Mg_{0.4}Zn_{1.6}Al₁,
4: Mg_{0.6}Zn_{1.4}Al₁, 5: Mg₁Zn₁Al₁,
6: Mg_{1.4}Zn_{0.6}Al₁, 7: Mg_{1.8}Zn_{0.2}Al₁,
8: Zn₂Al₁

CO₂ 量随 Mg/Zn 比率不同变化的次序基本相同, 即具有碱中心的数目次序基本相同: Mg/Zn 比 5:5 ≈ 2:8 > 3:7 > 7:3 ≈ 9:1 > 1:9。该次序与催化剂异丙醇脱氢最佳反应温度变化顺序不完全一致, 说明催化反应活性不仅与催化剂的碱中心数目有关, 而且与碱中心的强度有关。

表 2 Mg(Zn, Al)O 的 CO₂ 吸附量Table 2 Adsorption Amount of CO₂ on Mg(Zn, Al)O

sample	amount adsorbed	
	at 40°C/(mL·g ⁻¹)	at 100°C/(mL·g ⁻¹)
Mg ₂ Al ₁	11.14	6.8
Mg _{0.2} Zn _{1.8} Al ₁	4.5	2.2
Mg _{0.4} Zn _{1.6} Al ₁	14.3	8.1
Mg _{0.6} Zn _{1.4} Al ₁	10.0	6.45
Mg ₁ Zn ₁ Al ₁	14.0	9.6
Mg _{1.4} Zn _{0.6} Al ₁	7.8	6.39
Mg _{1.8} Zn _{0.2} Al ₁	8.3	5.4
Zn ₂ Al ₁	0.46	0.56

由图 4 可知, 三组分水滑石复合氧化物(曲线 2~7)的碱性中心主要分布在 100~200℃ 范围, 而且不同 Mg/Zn 比催化剂 CO₂ 最高脱附温度次序为(括号内为 Mg/Zn 比): 曲线 5(5:5) > 曲线 6(7:3) ≈ 曲线 3(2:8) > 曲线 4(3:7) > 曲线 7(9:1) > 曲线 2(1:9)℃, 表明了它们碱中心强度不同, 基本上体现了该类碱中心强度越强, 异丙醇脱氢最佳反应温度越低的特征。

与三组分水滑石催化剂不同, Mg-Al 双组分催化剂在 CO₂-TPD 图中(曲线 1)有两个脱附峰, 表明它存在两种碱中心。对照催化活性数据(表 1), 可以认为低温脱附峰代表的碱中心可能适合异丙醇脱氢, 高温脱附峰代表的碱中心可能适合异丙醇脱水。而三组分水滑石催化剂只有一个适合异丙醇脱氢的碱中心。说明加入锌后, 组分间的相互作用消除了适合异丙醇脱水的碱中心。

参 考 文 献

- [1] Roelofs J. C. A. A., van Dillen A. J., de Jong K. P. *Catalysis Today*, **2000**, **60**, 297.
- [2] WANG Xue-Zhong(王学中), LIU Yu-Min(刘玉敏), WU Yue(吴越) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. Sin.)*, **1999**, **15**, 50.
- [3] Chen Y. Z., Huang C. M., Liaw C. W. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, **169**, 207.
- [4] TU Mai(屠迈), SHEN Jian-Yi(沈俭一), WANG Gu-Feng(王谷丰), CHEN Yi(陈懿) *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**, 159.
- [5] WEN Bin(温斌), HE Ming-Yuang(何鸣元), SONG Jia-Qing(宋家庆), SONG Bao-Ning(宋保宁), LU Yong(路勇) *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 58.
- [6] Choudary B. M., Kantam M. Lakshmi, Reddy Ch. Venkat, Aranganathan S., Santhi P. Lakshmi, Figueras F. J. *Molecular Catalysis, A: Chemical*, **2000**, **159**, 411.
- [7] Jyothi T. M., Raja T., Sreekumar K., Talawar M. B., Rao B. S. J. *Molecular Catalysis, A: Chemical*, **2000**, **157**, 193.
- [8] Monzon A., Romeo E., Royo C., Trujillano R., Labajos F. M., Rives V. *Applied Catalysis A*, **1999**, **185**, 53.
- [9] YANG Xi-Yao(杨锡尧), REN Shao-Ling(任韶玲) et al *Fenzi Cuihua (J. Mol. Catal. (China))*, **1996**, **10**(2), 88.
- [10] LI Lei(李蕾), ZHANG Chun-Ying(张春英), JIAO Qing-Ze(矫庆泽) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**, 113.

Synthesis of Mg-Zn-Al Hydrotalcites-Like and Catalytic Activities of their Composite Oxides

GE Yun-Hong LU Wei-Min* MAO Jian-Xin

(Institute of Catalysis, Xixi Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

A series of Mg-Zn-Al hydrotalcites-like with different Mg/Zn molar ratios are synthesized by co-precipitation method and characterized by XRD. The reactions of dehydrogenation or dehydration of isopropanol are carried out using the Mg-Zn-Al mixed oxides obtained from calcination of Mg-Zn-Al hydrotalcites-like. All of the Mg-Zn-Al mixed oxides show high catalytic activity on isopropanol dehydrogenation reaction. The acetone selectivity achieves more than 95%. The relation between catalytic activity and basicity of the catalysts is discussed by CO₂-TPD technique.

Keywords: hydrotalcites-like isopropanol CO₂-TPD dehydrogenation