

以水滑石及类水滑石为前体制备的 Ni、Mg、Al 混合氧化物的合成和表征

刘炳华 朱海燕 张惠良 沈俭一*

(南京大学化学系, 南京 210093)

摘要: 采用了 BET、XRD、TG-DSC、TPR、FTIR、微量量热吸附和异丙醇催化反应等测试方法, 对以共沉淀法合成的水滑石(HT)和类水滑石(HTLcs)为前体制备的 4Mg/Al、3Ni/Mg/Al、3.5Ni/0.5Mg/Al 和 4Ni/Al 混合氧化物和前体进行了研究。测定表明: 制备的混合氧化物的比表面积较大、随着镍含量的增大而降低。由于 Ni^{2+} 离子的氧化还原属性, Ni^{2+} 离子进入后, 削弱了 HT 层对阴离子的键合能力, 从而使得样品的热分解温度及热稳定性降低, 导致焙烧后生成的混合氧化物的比表面积比不含镍的 4Mg/Al 混合氧化物的低。在 TPR 过程中, 镁铝混合氧化物不被还原, 而含镍的混合氧化物经由 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 的还原过程。混合氧化物表面含有酸性位和碱性位, 并随着镍含量的变化而得到调变。含镍氧化物样品的表面以 L 酸为主而 B 酸的量几乎为零。含镍样品的异丙醇催化反应生成丙酮的选择性最高, 表明其表面的氧化还原位是主要的, 随着镍的加入及含量的增大, 异丙醇催化反应的转化率也是增大的。

关键词: Ni/Mg/Al 混合氧化物; 异丙醇催化反应; TPR; XRD 分析; 微量量热吸附

中图分类号: O614.81+3; O614.22; O614.3+1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0852-07

Synthesis and Characterization of Ni, Mg, Al Mixed Oxides from Hydrotalcite and Hydrotalcite-like Precursors

LIU Bing-Hua ZHU Hai-Yan ZHANG Hui-Liang SHEN Jian-Yi*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Various measuring methods, such as BET, XRD, TG-DSC, TPR, FTIR, microcalorimetric adsorption and isopropanol catalytic reaction were used to perform the studies of the samples of 4Mg/Al, 3Ni/Mg/Al, 3.5Ni/0.5Mg/Al and 4Ni/Al mixed oxides, which were obtained from the calcination of the precursors of the hydrotalcite (HT) and the Ni-containing hydrotalcite-like compounds (HTLcs) preparing with the coprecipitation method. The results showed that the specific surface areas of the mixed oxides derived from the HT and HTLcs precursors were larger whereas the specific surface areas for these samples decreased with the addition of Ni^{2+} and the increase of the Ni^{2+} content in the samples. After the nickel cations were introduced into the HT structure, due to the redox properties of the nickel cations, the binding abilities of the HT layers attracting the interlayer anions were weakened, and then enabled the thermal decomposition temperature and the thermostability to descend. And after calcination, the specific surface areas of the Ni-containing mixed oxides were lower than that of the 4Mg/Al sample. In TPR process, the 4Mg/Al sample was not reduced, while the reduction of the Ni-containing mixed oxide was via a path from Ni^{2+} to Ni^0 . The surface of the mixed oxide was showed to contain the acidic sites and the basic sites, and with the change of the Ni^{2+} content in the sample some adjustments were gained with the acidic sites and the basic sites. The FTIR indicated that on most of the surface of the Ni-containing mixed oxide the

收稿日期: 2005-01-29。收修改稿日期: 2005-04-22。

国家自然科学基金委与中石化的联合资助重点项目(No.20233040)及自然科学基金资助项目(No.20373023)。

*通讯联系人。E-mail: jyshen@nju.edu.cn

第一作者: 刘炳华, 男, 41 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 吸附与多相催化。

surface sites were the Lewis acid sites, and the Brönsted acid sites were almost nil. The acetone selectivity of the isopropanol catalytic reaction was the highest, which indicated that the redox surface sites on these samples were in the dominant position. Due to the addition of Ni and the enhancement of the Ni content in these samples, the conversion of the isopropanol catalytic reaction increased, too.

Key words: Ni/Mg/Al mixed oxide; isopropanol catalytic reaction; TPR; XRD analysis; microcalorimetric adsorption

水滑石(Hydrotalcite,简称 HT)和类水滑石(Hydrotalcite-like compounds,简称 HTLcs)都具有特殊的层状结构及物理化学性质,一定条件下焙烧可以使其层间水分子和羟基离子及碳酸根离子丢失而制得较高比表面积的混合氧化物,在吸附、催化领域中具有重要地位^[1]。近年来,以 HT 或 HTLcs 为前体制备得到的混合氧化物作为催化剂、催化剂载体或进行制备与性质等方面的研究屡见报道^[2-14]。尽管也有文献报导了一些关于以含 Ni^{2+} 离子 HTLcs 为前体制得的混合氧化物的制备、性质和应用方面的研究^[15-24],但为进一步了解由 HT 及 HTLcs 为前体制备的镁铝、镍铝、镍镁铝混合氧化物的物理化学性质和对异丙醇探针反应的催化作用,本文用共沉淀法合成了 HT 及含 Ni^{2+} 的 HTLcs 前体,制备了其混合氧化物,采用 BET、TG-DSC、XRD、TPR、氨吸附 FTIR、微量吸附量热和异丙醇探针催化反应等测试技术进行了表征。

1 实验部分

1.1 样品的制备

采用共沉淀法^[1,2,4,8,11,17-19,20]制备 Mg/Al HT、Ni/Al HTLcs 和 Ni/Mg/Al HTLcs,实验中所用的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH 和 Na_2CO_3 等均为分析纯试剂,有关不同溶液的配制、混合操作条件与步骤和文献^[11]基本相同。加料完毕后陈化 0.5 h;离心分离,洗涤至中性;经 120 °C、12 h 烘干后得到前体:Mg/Al HT、Ni/Al HTLcs 和 Ni/Mg/Al HTLcs。HT 和 HTLcs 样品经分别研细后,放在马弗炉(空气氛围)中经 500 °C 焙烧 6 h,制得混合氧化物,再压片过筛,取 40~20 目样品备用。

1.2 样品的表征

氨吸附 FTIR 测定和微量吸附量热测定所使用的仪器和采用的方法见文献^[11]。TG-DSC 分析采用 SETARAM Labsys TG-DTA/DSC 仪, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比物,氮气氛围下以 10.0 °C·min⁻¹ 的速率从室温升到 800 °C 进行测定。BET 比表面积 (S_{BET}) 测定:采用

Micromeritics ASAP 2000 型比表面积测定仪,样品经 350 °C 抽空活化至真空度优于 0.2 Pa,在液氮温度下进行氮气吸附,根据 BET 公式计算出比表面积。XRD 测试:Shimadzu XD-3A 型 X 射线衍射仪,Cu 靶, $K\alpha$ 射线,波长 0.154 18 nm,管压 35 kV,管流 15 mA,扫描速率 4°·min⁻¹。TPR 测定:自组装仪器,使用气相色谱仪热导检测,样品质量约为 50 mg,室温下用 5.15% H_2/N_2 混合气(30 mL·min⁻¹)吹扫 1 h 后,进行程序升温还原,升温速率为 5 °C·min⁻¹。异丙醇催化脱水/脱氢探针反应的仪器与操作条件见文献^[11],催化剂用量约为 0.1 g;用空气为载气,反应温度为 200 °C;用高纯 N_2 为载气,反应温度为 280 °C。

2 结果与讨论

2.1 S_{BET} 、TG-DSC

表 1 给出 HT 或 HTLcs 为前体制备的混合氧化物的 S_{BET} 。可以看到,由 HT 前体得到的混合氧化物的 S_{BET} 较大^[3,4,8],随着 Ni 的加入及含量增加而显著下降,这一结果和文献^[11,13,18,20]钴、镍等加入的报导一致。从图 1 中混合物氧化物前体的 TG-DSC 结果可以看出:DSC 图中 4Ni/Al、3.5Ni/0.5Mg/Al、3Ni/Mg/Al 比 4Mg/Al 的第二个吸热峰的峰温分别降低 79 °C、60 °C、43 °C,表明含 Ni 样品的热稳定性降低,这显然是因为 Ni^{2+} 离子引入后,削弱了水滑石层对阴离子的键合能力^[13],相应的加速了层间阴离子的分解,从而使其热分解温度及热稳定性降低,导致焙烧后

表 1 Ni/Mg/Al 混合氧化物样品的 XRD 分析和 S_{BET} 结果

Table 1 Results of S_{BET} and XRD analyses of different Ni/Mg/Al mixed oxide samples

Catalyst	Ni / mol%	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Results of XRD analysis
4Mg/Al	0	197	MgO
3Ni/Mg/Al	60	135	NiO
3.5Ni/0.5Mg/Al	70	130	NiO
4Ni/Al	80	81	NiO

生成的混合氧化物的 S_{BET} 比不含 Ni 的 4Mg/Al 混合氧化物的低,且 Ni 的含量越多,影响也就越大, S_{BET} 也相应越小。4Ni/Al 的 S_{BET} 为 $81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远比 4Mg/Al ($197 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的低,正说明了这一点。

图 1 中给出 4Ni/Al、3.5Ni/0.5Mg/Al、3Ni/Mg/Al 和 4Mg/Al 前体的 TG-DSC 曲线。从图中可以观察到样品的热分解主要分为两个阶段。第一阶段:各前体吸热峰的峰温相近;第二阶段:4Mg/Al 前体对应于 382°C 的吸热峰,4Ni/Al、3.5Ni/0.5Mg/Al 和 3Ni/Mg/Al 前体则分别对应于 303°C 、 322°C 和 339°C 的吸热峰。这与文献报道^[11,13,18]的 HT 及 HTLcs 分解过程基本一致,分两个阶段:第一阶段的失重是由于失去层板间的结晶水而引起的,此时样品仍保持层状结构,从而也表明,4 个样品的 DSC 测定中的第一阶段的吸热峰的峰温应相近的实验结果;第二阶段则是层板间的 CO_3^{2-} 离子和层板上的 OH^- 离子先后分解,导致层板结构塌陷,最终生成混合氧化物,因而也证明了合成的产物是 HT 和 HTLc。含 Ni 前体的第二吸热峰峰温比 4Mg/Al 前体的提前,说明其热稳定性较差,似应表明由于 Ni^{2+} 离子的引入以及 Ni^{2+} 离子的氧化还原属性,从而使其键合的羟基或氧的八面体位发生畸变以及由于 Ni^{2+} 离子对 Mg^{2+} 离子的取代而引起的水镁石板层的扭变^[13],削弱了水滑石层对阴离子的键合能力,致使其热分解温度及热稳定性降低。

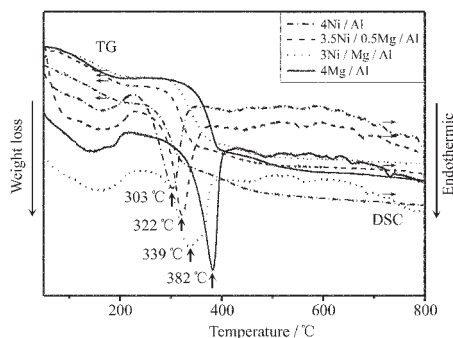


图 1 水滑石和类水滑石前体的 TG-DSC 分析图

Fig.1 TG-DSC profiles of the HT and HTLcs of precursors

2.2 XRD

图 2 是四个前体(焙烧前样品)的 XRD 谱图。从图谱可以清楚地看出:低角度的衍射峰比较尖锐;高角度的衍射峰相对较弱,这符合具有层状结构的 HT 和 HTLc 的特征衍射谱^[1,11,19]。此外,在前体制备中选定的 Me(II)/Me(III)的物质的量比落在 HT 合成要求的物质的量比为 1.5~4 的范围内^[1],以及各前体的衍射

峰都与 JCPDS-22-700 中所表示的 HT 衍射峰一致,这就表明焙烧前样品应为 HT 或 HTLcs。图谱中没有检测到 MgO 、 Al_2O_3 、 NiO 等物相。

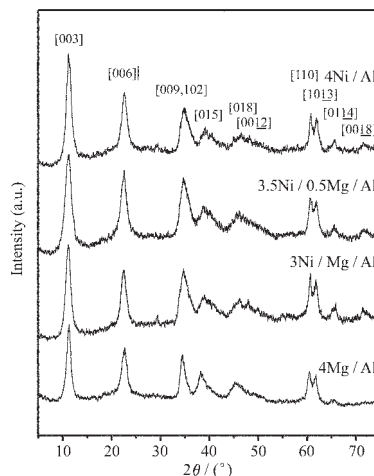


图 2 4 个前体样品的 X-射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of the four precursor samples

图 3 是以 HT 或 HTLcs 为前体制备的混合氧化物样品的 XRD 谱图,表 1 中列出其物相的分析结果。从图 3 中可以看到 4Mg/Al 样品的衍射峰可明显的指认为 MgO (JCPDS-4-0829),图谱中看不到 MgAl_2O_4 、 Al_2O_3 的衍射峰,图谱的峰形较宽、毛刺较明显,说明存在有很多似应归属为高分散的 Al_2O_3 、Mg/Al 混合氧化物的微晶或非晶相^[11]。含镍样品的图谱中,仅出现明显的 NiO (JCPDS-4-0835)衍射峰,未见 MgO 、 Al_2O_3 、 NiAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 等的衍射峰,但图谱的峰形较宽和更为明显的毛刺似应表明它们以微晶或非晶相存在。由于前体的焙烧温度不高,也应没有 MgAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 等尖晶石的晶相生成,故图谱中没有 MgAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 等尖晶石的衍射峰。

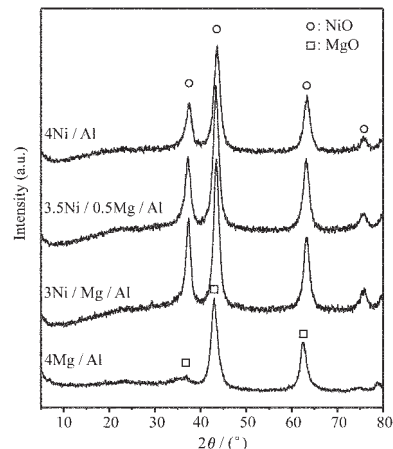


图 3 混合氧化物样品的 X-射线衍射谱图

Fig.3 XRD patterns of the mixed oxide samples

为了进一步了解含 Ni^{2+} 离子的混合氧化物经程序升温还原后的物相变化,图4列出 4Ni/Al 混合氧化物样品经 30~400 °C、30~580 °C 及 30~900 °C TPR 后的 XRD 谱图。还原前的 4Ni/Al 混合氧化物的 XRD 谱图及物相分析见图3及表1。由图4可以看到:TPR 30~400 °C 还原后,XRD 谱图中仍呈现明显的 NiO 特征衍射峰,而未见到 Ni(JCPDS-4-0850)、 NiAl_2O_4 和 Al_2O_3 的衍射峰;TPR 30~580 °C 还原后,可以清楚看到除 NiO 外有 Ni 生成;TPR 30~900 °C 还原后,XRD 表明,只有 Ni,未见到 NiO、 Al_2O_3 的衍射峰,表明 Ni^{2+} 离子已全部还原为 Ni。TPR 后的 4Ni/Al 混合氧化物的 XRD 谱图中,未能检测到 Al_2O_3 的衍射峰,似应表明还原生成的 Al_2O_3 以非晶相或微晶形式分散在还原后的样品中^[11]。

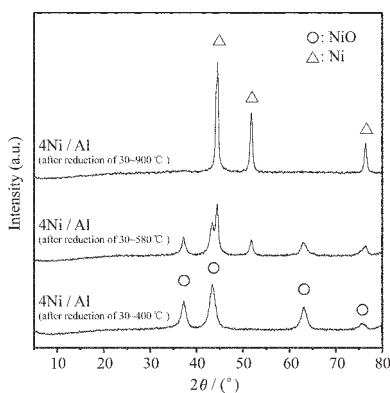


图4 30~400 °C、30~580 °C 以及 30~900 °C 程序升温还原后的 4Ni/Al 样品的 X-射线衍射谱图

Fig.4 XRD patterns of the 4Ni/Al samples after reductions of 30~400 °C, 30~580 °C and 30~900 °C in TPR, respectively

2.3 TPR

以 HT 或 HTLCs 为前体制备的混合氧化物样品的 TPR 结果见图5。可以看到,在 TPR 中,4Mg/Al 样品没有被还原,只是含镍的混合氧化物样品被还原^[23],表明被还原的物种是 Ni^{2+} 离子,这也为图3还原前样品的 XRD 结果和图4中 4Ni/Al 样品还原后的 XRD 结果所证实。因此图5中所出现的不同的耗氢峰,似应归属为不同状态的含 Ni^{2+} 化合物被还原,4Ni/Al 样品有 4 个耗氢峰,应依次为表面上和体相中的 NiO、表面上和体相中的 NiAlO 固溶体(可能是 NiAl_2O_4 微晶或非晶相等)被还原为 Ni,与文献^[23,24]的报道一致。其中第 4 个耗氢峰很小、以肩峰存在,似应表明样品的体相中的 NiAlO 固溶体物种含量极低。混合氧化物中的不同离子含量及离子间的相互

作用,似应不仅能改变样品的 TPR 中还原峰的数量,如 3.5Ni/0.5Mg/Al 和 3Ni/Mg/Al 含镁样品与 4Ni/Al 样品不同,只出现 1 个耗氢峰;还会使得还原峰温值(T_M)发生变化,如其相应的 T_M 分别为 658 °C 和 680 °C,表明样品中 Mg^{2+} 含量增加,相互作用也相应增强, T_M 变大,也更难以还原^[20,23]。

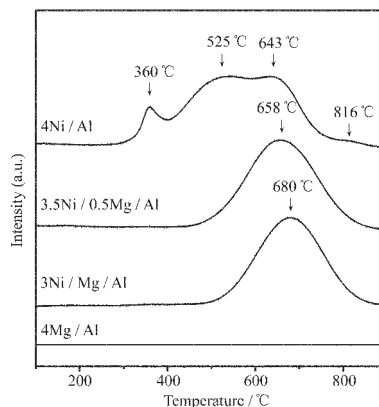


图5 混合氧化物样品的程序升温还原图

Fig.5 TPR profiles of the mixed oxide samples

2.4 微量吸附量热

用微量吸附量热测定来表征固体表面酸、碱性是一种有效的方法。吸附分子在固体表面上的初始吸附热(Q)可用来表征固体表面最强的酸(或碱)中心的强度,而吸附分子在固体表面上的饱和覆盖度(θ)可用来表征固体表面酸(或碱)中心的数量^[11,25,26]。目前尚未见有用微量吸附量热技术研究镍铝和镍镁铝等混合氧化物的报道。图6是 150 °C 时 4 个混合氧化物样品表面上氨吸附的微量吸附热随表面覆盖度的变化曲线,可以看到:4Ni/Al 样品具有较强的表面酸性和较少的表面酸中心数量, Q_A 为 280 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, θ_A 为 126 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$;4Mg/Al 样品的表面酸性最弱, Q_A

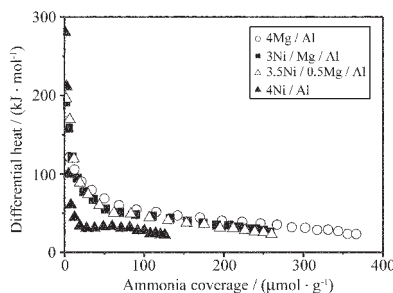


图6 150 °C 时混合氧化物样品上 NH_3 吸附的微量吸附热随覆盖度的变化

Fig.6 Changes of differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of NH_3 at 150 °C on the mixed oxide samples

为 $167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表面酸中心数量较多, θ_A 为 $366 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; $3.5\text{Ni}/0.5\text{Mg}/\text{Al}$, $3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$ Q_A 依次为 $196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, θ_A 分别为 $260 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $258 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。显然, 不同混合氧化物样品所具有的最强表面酸中心强度的次序为: $4\text{Ni}/\text{Al} > 3.5\text{Ni}/0.5\text{Mg}/\text{Al} > 3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al} > 4\text{Mg}/\text{Al}$, 其表面酸中心的数量次序则是: $4\text{Ni}/\text{Al} < 3.5\text{Ni}/0.5\text{Mg}/\text{Al} < 3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al} < 4\text{Mg}/\text{Al}$ 。清楚表明, 样品中镍的加入, 以及随着镍含量的改变, 使混合氧化物的表面酸性得到了调变。

150°C 时, CO_2 吸附在 $4\text{Mg}/\text{Al}$, $3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$, $3.5\text{Ni}/0.5\text{Mg}/\text{Al}$ 和 $4\text{Ni}/\text{Al}$ 混合氧化物表面上的微量吸附热随表面覆盖度的变化曲线见图 7。可以看到: $4\text{Mg}/\text{Al}$ 样品的 Q_D 为 $169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, θ_D 为 $168 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; $3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$ 样品的 Q_D 为 $167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, θ_D 为 $72 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; $3.5\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$ 样品的 Q_D 为 $169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, θ_D 为 $98 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; $4\text{Ni}/\text{Al}$ 样品的 Q_D 为 $198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, θ_D 为 $241 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。显然, 含镍样品的 CO_2 初始吸附热随着镍含量的增加而增大, $4\text{Ni}/\text{Al}$ 氧化物的初始吸附热和饱和覆盖度都最大。从图 6、7 可以看出, 镍的加入使混合氧化物的表面酸、碱性都得到了调变。

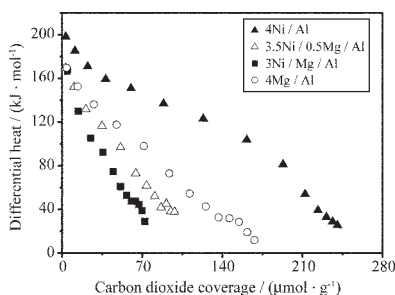


图 7 150°C 时混合氧化物样品上 CO_2 吸附的微分吸附热随覆盖度的变化

Fig.7 Changes of differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of CO_2 at 150°C on the mixed oxide samples

2.5 氨吸附红外

图 8 是在室温测定的 $4\text{Mg}/\text{Al}$, $3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$, $3.5\text{Ni}/0.5\text{Mg}/\text{Al}$ 和 $4\text{Ni}/\text{Al}$ 样品表面上 NH_3 分子吸附的红外谱图。可以根据 NH_3 分子吸附红外振动谱带判别样品表面上的表面酸位, 即 Lewis(L)酸位和 Brønsted (B)酸位^[11]。文献^[25,27]的报道表明, $1620\sim 1623 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1165\sim 1245 \text{ cm}^{-1}$ 是 NH_3 分子配位吸附在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上 L 酸位的红外振动谱带, $1670\sim 1690 \text{ cm}^{-1}$, $1485\sim 1486 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $1391\sim 1395 \text{ cm}^{-1}$ 是表面上 B 酸位和 NH_3 分子相互作用生成的 NH_4^+ 物种的红外振动

谱带。从图 8 可以看出, 4 个样品都有应归属为 NH_3 分子配位吸附在 L 酸位的 1634 cm^{-1} 和 1166 cm^{-1} 的红外振动谱带, B 酸位的红外振动谱带很不明显, 基本全无。这一结果和前体 HT 及 HTLcs 经 500°C 6 h 焙烧制成混合氧化物, 使得表面上的 B 酸位应被烧失掉的过程十分相符。因此, NH_3 吸附的红外测定给出了样品表面上为 L 酸位(几乎无 B 酸位)的信息, 而样品的 NH_3 吸附的微量吸附量热测定则反映出表面上总酸性位的结果, 二者相关较好。

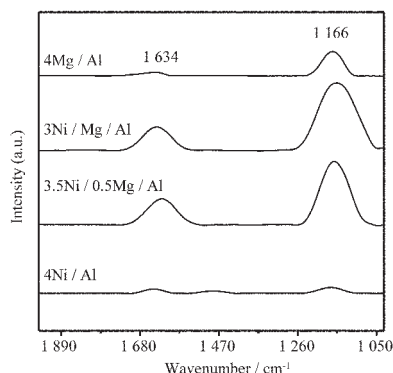


图 8 室温测定的 $4\text{Mg}/\text{Al}$, $3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$, $3.5\text{Ni}/0.5\text{Mg}/\text{Al}$ 及 $4\text{Ni}/\text{Al}$ 的 NH_3 吸附红外谱图

Fig.8 FTIR spectra of NH_3 adsorption on the $4\text{Mg}/\text{Al}$, $3\text{Ni}/\text{Mg}/\text{Al}$, $3.5\text{Ni}/0.5\text{Mg}/\text{Al}$ and $4\text{Ni}/\text{Al}$ mixed oxide samples at room temperature

2.6 催化反应

采用异丙醇转化作为探针反应, 在低转化下, 可以表征金属氧化物催化剂表面上活性表面位的酸性或氧化还原性质^[11,28-30]。表 2 给出采用空气, 也就是在氧存在下, 200°C 时, 4 个样品的异丙醇的催化转化结果。可以看到: $4\text{Mg}/\text{Al}$ 样品的异丙醇的催化转化率最低, 仅 $0.5\text{mol}\%$, 随着镍含量的增加, 异丙醇的转化率略有增加, $4\text{Ni}/\text{Al}$ 样品的异丙醇的催化转化率最高为 $2.2\text{mol}\%$ 。产物的选择性给出, 二异丙醚的选择性都为零, 表明在催化剂表面上, 不存在异丙基氧化物物种的双分子复合反应以及催化剂作用下的分子间的脱水反应。 $4\text{Mg}/\text{Al}$ 样品的丙烯选择性为 0.9% , 其他样品的丙烯选择性分别为 7.9% 、 1.7% 和 8.6% 。而生成丙酮的选择性都很高, 依次为 99.1% 、 92.1% 、 98.3% 和 93.4% 。因此表明: 在这些样品表面上, 异丙醇脱氢反应的氧化还原位是主要的; 而催化异丙醇脱水生成丙烯的酸性表面位很少。表 2 中也给出在氮气氛中 280°C 时, $4\text{Mg}/\text{Al}$ 等 4 个样品的异丙醇催化转化结果。 $4\text{Mg}/\text{Al}$ 样品的催化活性为

表 2 混合氧化物样品的异丙醇催化活性

Table 2 Catalytic activities of isopropanol on mixed oxide samples

Catalyst	Ni content / wt%	Isopropanol conv. / %		Selectivity / %					
				Propylene		Acetone		Diisopropyl ether	
		Air	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂
4Mg/Al	0	0.5	3.5	0.9	8.6	99.1	91.4	0	0
3Ni/Mg/Al	65.9	1.1	47.3	7.9	1.0	92.1	98.9	0	0.1
3.5Ni/0.5Mg/Al	74.3	1.6	39.0	1.7	1.4	98.3	97.9	0	0.7
4Ni/Al	82.2	2.2	32.1	8.6	0.2	93.4	98.8	0	0

Reaction temperature is 200 °C in air while 280 °C in N₂.

3.5%, 而 3Ni/Mg/Al、3.5Ni/0.5Mg/Al、4Ni/Al 的催化活性都较大,分别为 47.3%、39.0%、32.1%,表明样品含镍后,无氧条件下,催化活性明显增大。从表 2 中的产物选择性可以看到,二异丙醚的选择性除 3Ni/Mg/Al 和 3.5Ni/0.5Mg/Al 为 0.1%和 0.7%外,其余都为零,表明在所研制的催化剂表面上,近似的不存在或根本不存在异丙基氧化物物种的双分子复合反应以及催化剂作用下的分子间的脱水反应。4Mg/Al 样品的丙烯选择性为 8.6%,而其他样品的丙烯选择性都较低,分别为 1.0%、1.4%和 0.2%,然而生成丙酮的选择性却很高,依次为 91.4%、98.9%、97.9%和 98.8%。因此清楚表明:在这些样品表面上,异丙醇脱氢反应的氧化还原位是主要的;而催化异丙醇脱水生成丙烯的酸性表面位较少。

3 结 论

采用共沉淀法合成了 HT 和含 Ni HTLcs 前体,焙烧后制成 4Mg/Al、3Ni/Mg/Al、3.5Ni/0.5Mg/Al 及 4Ni/Al 等混合氧化物样品。TG-DSC 测定表明:样品的热分解主要分为两个阶段。第一阶段:各前体吸热峰的峰温相近,热失重是失去层板间的结晶水,样品仍保持层状结构。第二阶段:不含镍的 4Mg/Al 前体对应于 382 °C 的吸热峰,而随着镍的加入和含量的增加峰温降低,依次为 339 °C、322 °C 和 303 °C。该阶段是层板间的 CO₃²⁻离子和层板上的 OH⁻离子先后分解、导致层板结构塌陷后,生成混合氧化物。BET 结果表明:由 HT 前体制备的混合氧化物的 S_{BET} 较大,随着 Ni 的加入和含量增加而降低。在样品中,由于引入的 Ni²⁺离子的氧化还原属性和对离子间的相互作用的改变,削弱了水滑石层对阴离子的键合能力,从而使得热分解温度及热稳定性降低,导致焙烧后生成的混合氧化物的 S_{BET} 比不含镍的 4Mg/Al 样品的 S_{BET} 低,当 Ni 的含量愈高,S_{BET} 的降低也就愈

大。XRD 结果表明:合成的是晶型完好的 HT 和 HTLcs;焙烧后制成的含镍的混合氧化物,其主要物相是 NiO。TPR 测定表明:4Mg/Al 样品不被氢气还原;含镍的混合氧化物是+2 价的镍被还原成金属镍;Ni/Mg/Al 样品由于强相互作用,使得镍更难还原。微量吸附量热测定表明:在混合氧化物表面上存在酸性和碱性位;随着镍的加入和含量的增加,可以使混合氧化物的酸、碱性得到调变。氨吸附红外结果表明:4Mg/Al、3Ni/Mg/Al、3.5Ni/0.5Mg/Al 和 4Ni/Al 样品表面上的酸性位中,L 酸是主要的,B 酸几乎为零。异丙醇转化的催化结果表明:生成丙酮的选择性最高,也就是催化异丙醇脱氢生成丙酮的氧化还原表面位是主要的,随着镍的加入和含量的增加,异丙醇催化转化的活性也是增加的。

参考文献:

- [1] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**,**11**:173~301
- [2] Dula R, Weislo K, Stoch J, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**,**230**: 281~291
- [3] Tichit D, Lutic D, Coq B, et al. *J. Catal.*, **2003**,**219**:167~175
- [4] Climent M J, Corma A, Iborra S, et al. *J. Catal.*, **2004**,**221**: 474~482
- [5] Carpentier J, Lamonier J F, Siffert S, et al. *Appl. Catal. A*, **2002**,**234**:91~101
- [6] Kameda T, Yabuuchi F, Yoshioka T, et al. *Water Res.*, **2003**, **37**:1545~1550
- [7] Padmasri A H, Venugopal A, Durga Kumari V, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2002**,**188**:255~265
- [8] Kuśtrowski P, Chmielarz L, Bożek E, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**,**39**:263~281
- [9] Díez V K, Apesteguía C R, Di Cosimo J I. *J. Catal.*, **2003**,**215**: 220~233
- [10] Bolognini M, Cavani F, Scagliarini D, et al. *Catal. Today*,

2002,75:103~111

- [11]LIU Bing-Hua(刘炳华), ZHANG Hui-Liang(张惠良), SHEN Jian-Yi(沈俭一). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005,21:**43~50
- [12]Khassin A A, Yurieva T M, Kustova G N, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2001,168:**193~207
- [13]Chmielarz L, Kustrowski P, Rafalska-Łasocha A, et al. *Appl. Catal. B*, **2002,35:**195~210
- [14]dos Reis M J, Silvério F, Tronto J, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004,65:**487~492
- [15]Jirátová K, Čuba P, Kovanda F, et al. *Catal. Today*, **2002,76:**43~53
- [16]Jitianu M, Jitianu A, Zaharescu M, et al. *Vib. Spectrosc.*, **2000,22:**75~86
- [17]Coq B, Tichit D, Ribet S. *J. Catal.*, **2000,189:**117~128
- [18]Chmielarz L, Kuśtrowski P, Rafalska-Łasocha A, et al. *Thermochim. Acta*, **2003,395:**225~236
- [19]Kannan S, Rives V, Knözinger H. *J. Solid State Chem.*, **2004, 177:**319~331
- [20]Schulze K, Makowski W, Chyży R, et al. *Appl. Clay Sci.*,

2001,18:59~69

- [21]Prinetto F, Ghiotti G, Graffin P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000,39:**229~247
- [22]Choudary B M, Kantam M L, Rahman A, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2003,206:**145~151
- [23]Takehira K, Shishido T, Wang P, et al. *J. Catal.*, **2004,221:**43~54
- [24]ZHANG Yu-Hong(张玉红), XIONG Guo-Xing(熊国兴), SHENG Shi-Shan(盛世善), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1999,15:**735~741
- [25]Shen J Y, Kobe J M, Chen Y, et al. *Langmuir*, **1994,10:**3902~3908
- [26]Auroux A, Gervasini A. *J. Phys. Chem.*, **1990,94:**6371~6379
- [27]Shen J Y, Tu M, Hu C. *J. Solid State Chem.*, **1998,137:**295~301
- [28]Gervasini A, Fenyvesi J, Auroux A. *Catal. Lett.*, **1997,43:**219~228
- [29]Haffad D, Chambellan A, Lavalley J C. *J. Mol. Catal. A*, **2001,168:**153~164
- [30]Kulkarni D, Wachs I E. *Appl. Catal. A*, **2002,237:**121~137