

铜铁二元类水滑石化合物的制备及催化性质研究

谢鲜梅* 严 凯 胡秋霞 宋健玲 王志忠

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘要: 利用共沉淀法合成了 CuFe 二元类水滑石化合物。测定了不同 Cu/Fe 比混合盐溶液随沉淀剂 NaOH 与 Na₂CO₃ 加入, 混合盐体系 pH 值变化情况, 详细探讨了不同因素对类水滑石化合物制备的影响, 得到了合成铜铁二元类水滑石化合物的适宜条件, 制备出晶相单一、结晶度高的类水滑石化合物, 并利用 XRD、FTIR、TG-DTA 对合成物进行表征。将合成的催化剂引入苯甲醛与正丙醇反应生成安息香异丙醚反应中, 苯甲醛转化率为 58%, 安息香异丙醚选择性接近于 100%。

关键词: 铜、铁类水滑石化合物; 合成; 催化; 安息香异丙醚

中图分类号: O611.4 文献标识号: A 文章编号: 1001-4861(2008)01-0032-05

Preparation and Catalytic Application of Copper-containing Hydrotalcite-like Compounds

XIE Xian-Mei* YAN Kai HU Qiu-Xia SONG Jian-Ling WANG Zhi-Zhong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: CuFe-Hydrotalcite-like Compounds (CuFe-HTLCs) were synthesized by coprecipitation with Cu(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, NaOH and Na₂CO₃ solution. The titration curves for different Cu/Fe ratios of mixed salt solution were discussed; the effects of some main factors on preparation of CuFe-HTLCs were studied such as pH values, different ratios of Cu/Fe of mixed solution, temperature and time of hydrothermal treatment. The characterization of samples was carried out by XRD, TG-DTA and FTIR. The synthesis of benzoin isopropyl ether with benzaldehyde and propanol was performed to evaluate their catalytic activities of the material obtained in this work. CuFe-HTLCs (Cu/Fe=2) presented an excellent activity in the synthesis of benzoin isopropyl ether. The highest conversion of benzaldehyde could reach 58%, while the selectivity of benzoin isopropyl ether was nearly 100%.

Key words: CuFe-HTLCs; preparation; catalysis; benzoin isopropyl ether

水滑石(Hydrotalcite)是具有水镁石(brucite)层状结构的阴离子粘土, 由于其板层上阳离子的可搭配性和层间阴离子的可交换性, 常用来合成各种不同金属离子取代的类水滑石化合物(Hydrotalcite-like compounds, 简称 HTLCs)^[1,2,3]。大量研究表明, 当二价金属离子半径在 0.065~0.080 nm 范围内, 一定条件下可与三价金属离子如 Al³⁺、Fe³⁺形成 HTLCs, 唯独只有 Cu²⁺(*r*=0.069 nm)例外, 由于 Cu²⁺在羟基配位的八面体结构中姜太勒效应严重, Cu²⁺与三价金属离

子进行共沉淀时, 优先生成变形八面体复合盐而不能形成层状结构的类水滑石化合物, 即便能形成, 其合成条件也较为苛刻, 合成物稳定性也较差^[4]。但含铜类水滑石催化剂在一些碱催化、氧化还原催化方面应用广泛^[4,5], 同时以含铜类水滑石化合物为前驱体经焙烧所得衍生复合氧化物具有比表面大、铜分散度高、颗粒大小均匀的特点, 在催化应用上有很大潜力^[6,7]。为此, 对含铜类水滑石化合物合成及应用研究很有必要。

收稿日期: 2007-07-23。收修改稿日期: 2007-11-16。

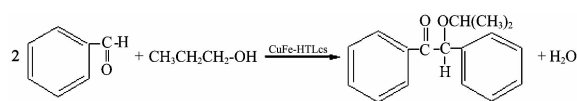
山西省自然科学基金(No.20001015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xxmsxy@sina.com; Tel: 13603534554

第一作者: 谢鲜梅, 女, 46 岁, 博士, 教授; 研究方向: 无机微孔催化材料的合成及其应用研究。

安息香异丙醚作为一种商业上重要的光敏剂^[8],其合成过程一般分两步^[9]:(1)用氰盐或维生素B₁的盐酸盐作为催化剂,由苯甲醛合成安息香。(2)在酸性条件下,利用正丙醇和安息香间的脱水生成安息香异丙醚。合成过程的关键是第一步的成功合成。但合成过程中所用到的催化剂都有其自身难以回避的缺点,氰盐含有剧毒,维生素B₁的盐酸盐造价较为昂贵,这样的缺点使两者均不太适合广泛地应用于工业生产,为此完全有必要去寻找一种更为有优势的催化剂。

本文探讨了铜铁类水滑石化合物的制备过程,对其主要影响因素进行了考察,筛选出合成类水滑石化合物的适宜条件,并将其应用于苯甲醛与正丙醇反应生成安息香异丙醚反应(Scheme1),铜铁类水滑石化合物催化剂能有效地催化苯甲醛与正丙醇反应生成安息香异丙醚,并且表现出优异的催化活性,此方法克服了由传统催化剂氰盐(或VB1盐酸盐)带来的弊端。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 CuFe 类水滑石化合物的制备

利用共沉淀法^[3,10]制备了铜铁二元类水滑石化合物。按一定比例将 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合,在不停的强烈搅拌下,以 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴加 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液,至所需 pH 值,滴加完毕继续搅拌 0.5 h 得到的沉淀与母液置于不锈钢反应釜中,密封后在不同温度下进行不同时间水热处理,然后抽滤、洗涤、于 80°C 下烘干、研磨待用。

1.2 CuFe 类水滑石化合物的表征

XRD 分析:日本 Rigaku 公司 D/Max 2500 型 X-射线衍射仪上进行分析,Cu 靶, $K\alpha$ 射线(波长 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),石墨单色器,靶电压 40 kV ,靶电流 100 mA ,扫描速率 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^\circ \sim 85^\circ$,闪烁计数器记录强度。FTIR 分析:使用日本岛津生产的傅立叶红外光谱分析仪 FT-IR8400,波数测定范围 $400 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ 。TG-DTA 分析:采用上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂生产的热重-差热联用热分析仪 ZRY-2P 型,氮气氛围,从室温升高到 700°C ,

升温速度 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。粒度分析:采用日本堀场生产的 LA-300 型激光散射粒度分布仪,循环速度 6 次 s^{-1} ,超声时间 3 min,操作温度 $15 \sim 35^\circ\text{C}$,相对湿度小于 85%(无冷凝)。

相对结晶度的测定:对合成的同类 HTLcs 产物进行 XRD 物相分析,确定其中的(003)特征衍射峰峰强度最大者结晶度为 100%,其它条件下的样品与之比较,以确定其相对结晶度(Relative Crystallinity 简称 R.C.)

1.3 CuFe 类水滑石化合物催化性能的测试

将装有回流装置的三口烧瓶固定在集热式恒温磁力搅拌器上,加入一定量的苯甲醛、正丙醇及 CuFe-HTLcs 催化剂(预先在 80°C 下用 N_2 气吹扫 2 h),固定反应温度,常压下反应,定时取样,通过美国 HP C6890A/5973MSD 气相色谱对反应体系进行分析,分析条件为:色谱柱 OV-101($0.2 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m} \times 50 \text{ m}$),载气为 N_2 ,柱流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,补充气 N_2 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;采用程序升温 $50 \sim 210^\circ\text{C}$, 50°C 停留 5 min, 210°C 停留 5 min,升温速率 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;汽化室 260°C ,FID 270°C ,进样量 $0.2 \mu\text{L}$,分流比为 1:100。

2 结果与讨论

2.1 金属盐溶液沉淀过程中 pH 值变化规律

多种金属离子共存于一体系中,随沉淀剂氢氧化钠和碳酸钠的加入,体系 pH 值发生变化,将进行逐步沉淀,pH 值变化直接影响到是否能够形成类水滑石化合物层状结构,是否能够形成单一晶相的类水滑石化合物,所以体系 pH 值大小是合成 CuFe-HTLcs 的关键因素,为此实验取 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ 比不同的混合硝酸盐溶液,测定其滴定曲线,结果如图 1。

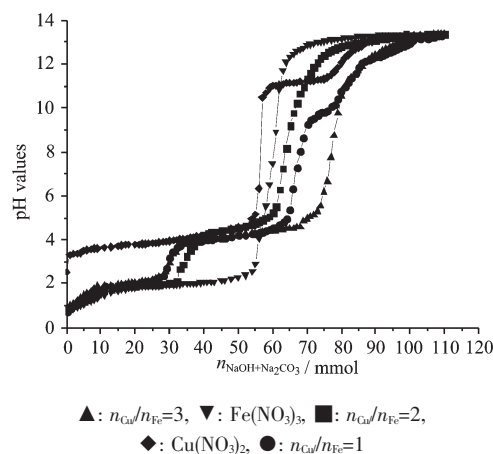


图 1 不同混合盐溶液的滴定曲线

Fig.1 Titration curves of different mixed salt solutions

由图 1 可以看出, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的滴定平台为 3.3~5.2; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的滴定平台为 1.6~2.3; 在 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=1.0, 2.0, 3.0$ 的滴定曲线中均出现 3 个平台, pH 值范围分别约为 1.7~2.0、4.0~5.2、10.2~10.8, 所不同的是当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ 比值增加平台范围大小稍有不同而已, 在各个滴定平台溶液发生的变化及产物结构将在 2.2 中讨论。

2.2 pH 值对合成 CuFe-HTLcs 的影响

将 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=2.0$ 混合硝酸盐溶液在不同 pH 值条件下经 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液共沉淀, 其浆液经一定条件的水热处理后洗涤、抽滤, 80 °C 烘干过夜, 研磨成粉, 并用 XRD 进行物相鉴定, 结果如图 2。

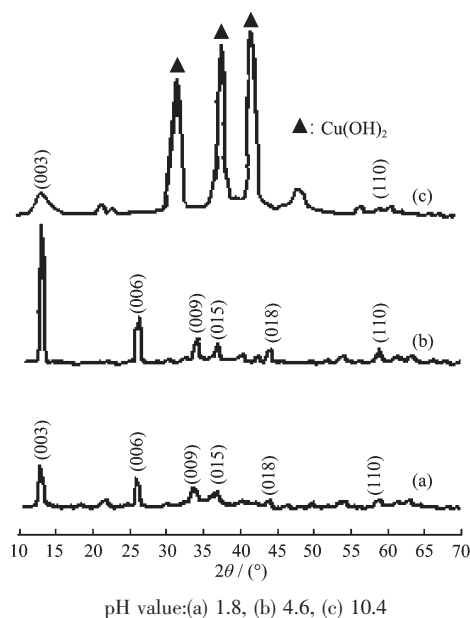


图 2 不同 pH 值对合成物物相的影响

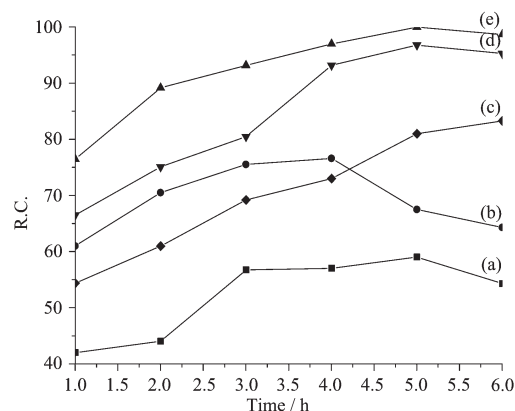
Fig.2 Effect of pH value on the crystal phase of the sample

由图 2 XRD 图可知, pH 值对类水滑石化合物的形成影响很大, 在不同 pH 值下, 水热处理所得样品谱图有很大差别, 根据参考文献比较^[3,5]可知, pH 为 1.8 时主要为 Fe^{3+} 的聚合、沉淀和少量水滑石形成过程, pH 为 10.4 为过量的金属离子以氢氧化物的形式存在和一定量的水滑石形成, 只有当 pH=4.6 时规则结构和高结晶度、单一物相的 HTLcs 才能形成 (即出现 HTLcs 的 (003), (006), (009), (015), (018), (110) 特征衍射峰), 因此合成 CuFe-HTLcs 适宜 pH 值范围约为 4.0~5.2。

2.3 水热处理时间与温度对 CuFe-HTLcs 晶相的影响

水热处理法可在保持良好晶相结构、较高的粒

子均匀性前提下, 大大缩短类水滑石的合成时间, 以 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=2.0$, pH=4.4±0.2 下所得浆液在不同温度、不同时间条件下在恒温箱中静置水热处理。所得粉末做 XRD 分析, 并计算各样品的相对结晶度, 所得结果如图 3。

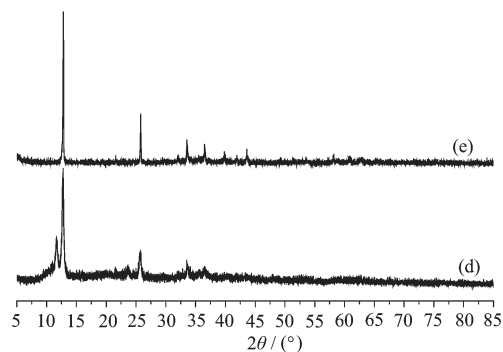


a: 80 °C, b: 90 °C, c: 100 °C, d: 120 °C, e: 110 °C

图 3 水热处理温度与时间对 CuFe-HTLcs 相对结晶度的影响

Fig.3 Effect of hydrothermal treatment temperature and time on the R.C. of CuFe-HTLcs

由图 3 可知, 110 °C 下水热处理 5 h 基本达到晶化平衡, 且结晶度最高; 温度过低 (80 °C, 90 °C) 时, 离子运动速度较慢, 晶化过程离子重排受到一定的限制; 温度太高 (120 °C) 时, 类水滑石结晶度随水热处理时间延长而下降, 这是因为温度太高, 结晶过程中有杂晶生成 (图 4), 所以 CuFe-HTLcs 最佳水热处理条件是 110 °C、5 h。



d: 120 °C, 5 h; e: 110 °C, 5 h

图 4 水热处理温度对水滑石化合物物相的影响

Fig.4 Effect of hydrothermal treatment temperature on the phase of hydrotalcite

取 110 °C 下水热处理 5 h 的浆液进行粒度分布测试, 结果见表 1。

由表 1 可知, 金属离子 Cu^{2+} 的加入使得 HTLcs

表 1 不同配比的 HTLcs 对粒径尺寸的影响
Table 1 Particle size of different CuFe-HTLcs

$n_{\text{Cu}} / n_{\text{Fe}}$	Particle size / μm
1.0/1.0	80.52
2.0/1.0	85.69
3.0/1.0	89.31

的晶粒中值粒径略微增加,由 80.52 μm 增至 89.31 μm ,这可能是由于 Cu^{2+} 的引入使金属离子间的相互协同作用产生变化所致,随着 Cu 含量的增加,由于 Cu^{2+} 离子半径($r=0.069 \text{ nm}$)与 Fe^{3+} 离子半径($r=0.064 \text{ nm}$)相近,因此合成物中值粒径差异不大。

2.4 CuFe-HTLcs FTIR 分析

图 5 是不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ 比的 FTIR 谱图,(1) MgCoAl-HTLcs 的 FTIR 谱图 3 由图 5 可以看出,3541 cm^{-1} 处峰是由类水滑石层板上 OH^{-1} 伸缩振动引起的,1385 cm^{-1} 和 1330 cm^{-1} 处峰是由于不对称 NO_3^{-} 伸缩振动引起的,2359 cm^{-1} 位置处有一小吸收峰,应是二氧化碳的吸收峰,450~700 cm^{-1} 位置为金属键 M-O-H 振动峰,1038 cm^{-1} 处有一尖峰是由于 Cu-O-Fe 振动引起的,进一步比较不同 Cu/Fe 比的 FTIR 谱图可以看出,由于 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ 比不同,M-O-M 峰位置无明显变化,但是峰形有很大的变化,并且随着 Cu 含量增加,1038 cm^{-1} 处峰逐渐变尖锐,说明金属含量不同会影响离子之间相互作用力的大小。

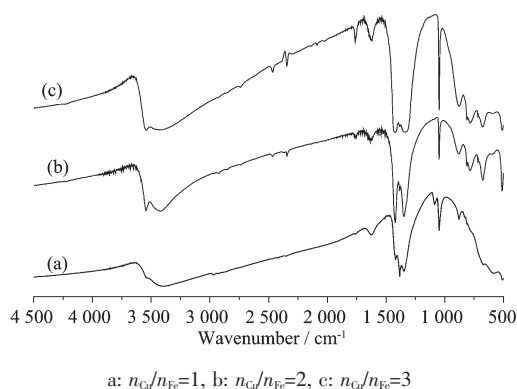


图 5 不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ 配比的 FTIR 谱图

Fig.5 FTIR spectra for HTLcs with different $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ ratios

2.5 CuFe-HTLcs 的 TG-DTA 热分析

一般来讲,类水滑石热稳定性较差,随焙烧温度提高,表面吸附水和层间吸附水以及结构羟基逐渐脱去,形成衍生复合氧化物。取 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=2.0$, $\text{pH}=4.4\pm 0.2$, 110 $^{\circ}\text{C}$ 、5 h 水热处理条件下制得的类水滑石样品作 TG-DTA 分析,其结果如图 6。

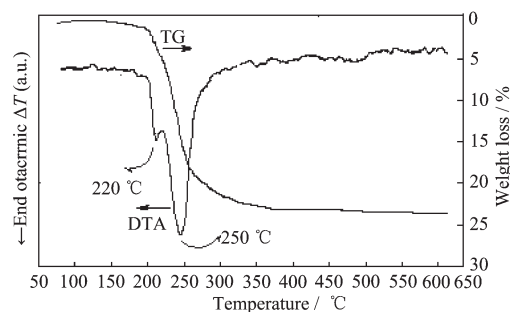


图 6 CuFe-HTLcs($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=2.0$)的 TG-DTA 分析

Fig.6 TG-DTA analysis of CuFe-HTLcs with $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=2.0$

由图 6 可以看出: TG 图上从 190~350 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个明显的失重过程。对应的 DTA 曲线上有 2 个吸热峰,峰温大致在 220 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 左右,220 $^{\circ}\text{C}$ 则是铜铁类水滑石失去表面吸附水和其分子内结晶水,250 $^{\circ}\text{C}$ 则是失去水滑石分子内部结构羟基和硝酸根离子成为复合氧化物,总共失重约为 25%。显然,类水滑石的层状结构在较低温度下受到破坏,晶相不再完整,说明 CuFe-HTLcs 在较低温度下可脱去吸附水、结晶水、结构羟基和硝酸根离子,形成稳定的衍生复合氧化物,这使得 CuFe-HTLcs 可适用于低温反应,用作催化剂时可能具有低温活化的性能。

2.6 CuFe-HTLcs 催化性能测试

本文首次以对环境友好的 CuFe-HTLcs 作为催化剂催化合成了安息香异丙醚,反应条件为:催化剂用量 0.1 g,苯甲醛 3 mL,正丙醇 50 mL,反应温度 70 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 180 min,考察 5 种催化剂对苯甲醛转化率及安息香异丙醚选择性的影响,结果如图 7。

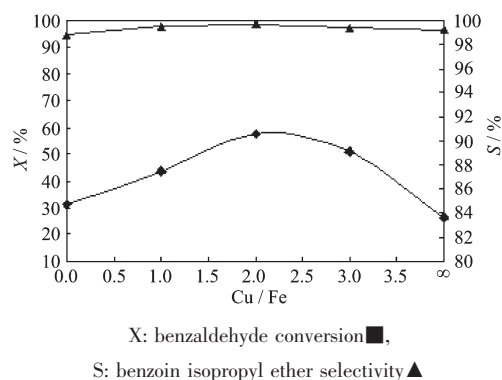


图 7 不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ 对苯甲醛转化率和安息香异丙醚选择性的影响

Fig.7 Effect of different $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ ratios on the conversion of benzaldehyde and selectivity of benzoin isopropyl ether

由图 7 可以看出 5 种 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}$ 比不同的催化剂对苯甲醛与正丙醇生成安息香异丙醚反应均表现出良

好的催化活性,而 CuFe-HTLcs 的催化活性与其晶相内两种金属离子的相互作用有关,从催化效果可以明显看出 Cu 与 Fe 之间存在协同效应。对于含铜的水滑石,尽管 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径相差不大,但由于 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 对电子的吸引能力不同,其有效的相互作用主要体现在 Cu-(OH)-Fe 的相互作用,并使得 Cu-(OH)-Fe 中的 OH 被活化,形成了 Cu-(OH)-Fe 活性中心。图 6 实验结果表明, CuFe-HTLcs ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=2.0$) 表现出最佳催化活性,催化苯甲醛转化率可达 58%,安息香异丙醚选择性接近于 100%。

3 结 论

(1) 合成晶相好,结晶度高的 CuFe-HTLcs 适宜条件为 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Fe}}=1.0\sim 3.0$, $\text{pH}=4.0\sim 5.2$, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热晶化处理 5 h。

(2) CuFe-HTLcs 热稳定性较差, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右脱去表面吸附水和分子内结晶水, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分子内结构羟基和硝酸根开始脱去,类水滑石层状结构逐渐遭到破坏。

(3) 苯甲醛与正丙醇反应生成安息香异丙醚反应中, CuFe-HTLcs 催化剂表现出较高的催化活性, Cu 与 Fe 之间通过协同效应参与反应,形成了 Cu-(OH)-Fe 活性中心,苯甲醛转化率达 58%,安息香异

丙醚选择性接近于 100%。

参考文献:

- [1] Yang P P, Yu J F, Wang Z L, et al. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2004**, *2*:275~282
- [2] Cavani F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**, *11*:173~301
- [3] XIE Xian-Mei(谢鲜梅), LIU Jie-Xiang(刘洁翔), SONG Jian-Ling(宋健玲), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2003**, *24*(8):569~573
- [4] ZHU Kai-Zheng(朱凯征), LIU Chi-Biao(刘持标), YE Xing-Kai(叶兴凯), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1997**, *18*(9):1530~1533
- [5] Vinod H J, Deepa K D, Vilas B P, et al. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*:65~68
- [6] Chmielarz L, Kustrowski P, Rafalska-Lasocha A, et al. *Appl. Catal. B*, **2002**, *35*(3):195~210
- [7] Murcia-Mascaros S, Navarro R M, et al. *J. Catal.*, **2001**, *198*:338~347
- [8] QU Hong-Xiang(屈红翔), LI Hui-Li(李惠黎), LI Hui-Fang(李惠芳), et al. *Fine Chemicals (Jingxi Huagong)*, **1995**, *6*:17~18
- [9] Fabian K, Enke S, Tilly H. *US Patent* 6 849 762, **2005**.
- [10] XIE Xian-Mei(谢鲜梅). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, *16*(1):43~46