

铜铬类水滑石的表征及其催化性能

程淑艳 谢鲜梅* 廖家友 严凯 安霞 吴旭

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

关键词: 铜铬类水滑石; 合成; 催化; 苯甲醛; 安息香甲醚

中图分类号: O614.61⁺1; O614.121; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2220-05

Synthesis and Catalytic Application of Copper Chromic-Hydrotalcite-Like Compounds

CHENG Shu-Yan XIE Xian-Mei* LIAO Jia-You YAN Kai AN Xia WU Xu

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

Abstract: The CuCr-Hydrotalcite-like Compounds were synthesized by co-precipitation method. The samples were characterized by XRD, FTIR and N₂-adsorption/desorption measurements. The catalytic performance of the material synthesized was evaluated for the synthesis of benzoin methyl ether with benzaldehyde and methanol. The result show that well crystallized hydrotalcites are obtained when $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ molar ratio is 2.0 and final value of pH is 4.3±0.2. The crystal shape is remained the same while crystallinity, surface area, pore structure and activity vary with the molar ratio of Cu to Cr. The catalytic activity is the best when the molar ratio of Cu to Cr is 2.0 at 50 °C and reaction time is 90 min. The highest conversion of benzaldehyde could reach 89.56%, while the selectivity of benzoin methyl ether is nearly 100%.

Key words: CuCr-hydrotalcite-like compounds; synthesized; catalysis; benzaldehyde; benzoin methyl ether

安息香醚类化合物作为一类光敏剂^[1],在感光树脂体系中有广泛的用途。随着粉末涂料的迅速发展,安息香醚类化合物又应用于新的领域,如涂料工业、塑料工业、印刷工业和电子工业等,具有良好的应用前景。早期安息香醚类化合物是由安息香与相应的醇在干燥氯化氢催化下反应制备,该过程要求无水醇大大过量,反应时间长且收率不稳定^[2]。20 世纪 70 年代以来,国外专利文献接连报道的是以三氯化磷、三氯化铝、亚硫酸氯、三氯氧磷、光气、氯甲酸三氯甲酯为催化剂并以乙酸叔丁酯为醚化剂的合成方法,但使用安息香为原料价格昂贵且对环境有污染^[3]。此后有利用氰盐催化^[4],选用相对低廉的苯甲醛为原料,但氰盐有毒,

不符合环境友好型发展的要求。本课题研究小组^[5]曾采用共沉淀法制备出 MgCoAl-HTLcs,并将其应用于苯甲醛与甲醇反应生成安息香甲醚反应中,得到了较好的结果,但苯甲醛转化率较低,仅为 77%左右,因此研制优异的催化剂,进一步提高反应效率很有必要。

水滑石(Hydrotalcite,简称 HTLcs)是一类具有层状微孔结构的阴离子粘土,在催化、吸附、环境、医药、纳米材料、功能高分子材料等领域受到广泛重视,是一类极具发展潜力的新型无机功能材料^[6]。其层板上羟基八面体中的 Mg²⁺、Al³⁺离子可被其他同价金属离子同晶取代,在很大程度上调变其酸碱性,从而影响其催化性能^[7-9]。近年来,含铜类水滑石以其

收稿日期:2009-06-05。收修改稿日期:2009-09-04。

国家自然科学基金(No.50872086)、山西省自然科学基金(No.2008011018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xmsxty@sina.com

第一作者:程淑艳,女,25岁,硕士研究生;研究方向:无机微孔催化材料合成。

特有的活性在碱催化、氧化还原催化以及加氢反应方面应用广泛^[10,11],其中铜铝类水滑石的合成及催化研究已取得一定成果^[12],但对铜铬类水滑石的研究尚未见报道。本研究采用共沉淀法制备出不同比例 CuCr-HTLcs,并将其应用于苯甲醛与甲醇反应生成安息反应香甲醚中,Cu²⁺与 Cr³⁺的协同作用提高了苯甲醛的转化率,表现出高的催化活性。

1 实验部分

1.1 铜铬类水滑石化合物的制备

按一定比例将 1.0 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂、0.5 mol·L⁻¹ Cr(NO₃)₃ 溶液混合,在不断的强烈搅拌下,以 1.0 mL·min⁻¹ 的速度滴加 NaOH 和 Na₂CO₃ 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 ℃下烘干、研磨待用。

1.2 性能表征

XRD 分析:日本 Rigaku 公司 D/Max2500 型 X-射线衍射仪,Cu 靶 K α 射线(波长 $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),石墨单色器,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA,扫描速率 8°·min⁻¹,扫描范围 5°~85°,闪烁计数器记录强度。FTIR 分析:日本岛津生产的傅立叶红外光谱分析仪 FTIR 8400,波数测定范围 400~4 500 cm⁻¹。比表面积平均孔径及孔容测定:美国 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附仪,样品在测定前程序升温至 373 K 抽真空至 1.332 24 Pa 预处理 5 h,吸附质为高纯氮。GC 分析:北京北分瑞利 SP-2100 气相色谱,分析条件为:毛细管色谱柱 OV-101 (0.2 mm×0.25 μm ×50 m),载气为 N₂,柱流量 1.0 mL·min⁻¹,补充气 N₂ 30 mL·min⁻¹;采用程序升温 50~210 ℃,50 ℃停留 5 min,210 ℃停留 5 min,升温速率 5 ℃·min⁻¹;汽化室 240 ℃,FID 270 ℃,进样量 0.2 μL ,分流比为 1:100。

1.3 安息香甲醚合成

催化剂的活性评价在自制的微型反应装置上进

行。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、甲醇及 CuCr-HTLcs 催化剂(预先在 80 ℃下用 N₂ 气吹扫 2 h),固定反应温度 50 ℃,常压下反应,定时取样。

2 结果与讨论

2.1 晶形结构

图 1 为在 pH=4.3±0.2、 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比为 1.0、2.0、3.0 条件下合成物的 XRD 图。从图 1 中可以看出,3 个样品均出现了(003),(006),(009)和(110)水滑石的特征衍射峰,且峰型尖锐,其中 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 的峰型最好,对称性较高,在 34.2°和 35°处分出了(009)和(012)晶面的特征衍射峰,说明在此条件下 Cu²⁺和 Cr³⁺在水滑石层板上分散较好、晶相单一、结晶度高。可初步判断 CuCr-HTLcs 理想构型的 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比为

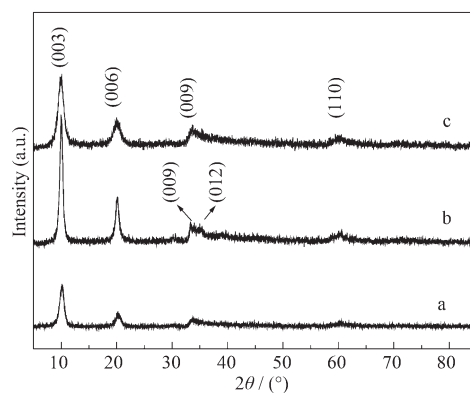


图 1 不同配比 CuCr-HTLcs 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for HTLcs with $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ ratio of 1.0 (a), 2.0 (b) and 3.0 (c), respectively

2.0。

表 1 为不同物质的量配比的 CuCr-HTLcs 的 XRD 数据及晶胞参数。从表 1 可以看出,随着 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 的变化,(003)晶面层间距不同,当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 时,参数值最大。但 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=3.0$ 时,由于层板上 Cu²⁺增多,Jahn-Teller 效应增强,导致层板扭曲变形,层板厚度变薄,层间距减小。因此,CuCr-HTLcs 理想构型的

表 1 不同物质的量配比的 CuCr-HTLcs 的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of HTLcs with different $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ ratios

nm			
$n_{\text{Cu}} / n_{\text{Cr}}$	a	c	$d(003)$
1.0/1.0	3.025 2	25.864 2	8.621 4
2.0/1.0	3.080 8	26.694 6	8.898 2
3.0/1.0	3.059 6	26.535 0	8.884 5

$n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比为 2.0。

2.2 FTIR 分析

图 2 为不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比的 FTIR 谱图,由图 2 可以看出,3450 cm^{-1} 处峰是由类水滑石层板上 OH-伸缩振动引起的,由于铜铬类水滑石层间区域水与 CO_3^{2-} 通过氢键相结合,因此振动吸收波数比游离态水的 OH-吸收波数低;在 1380 cm^{-1} 附近出现了 CO_3^{2-} 的伸缩振动的吸收峰,随着 Cu^{2+} 量的增加吸收峰的分裂显著增强,说明过量 Cu^{2+} 引入会造成层板金属离子半径的差异及金属离子排布的改变而形成扭曲的层板结构,因此合适的 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比其层板结构才能较为规整;在 600~900 cm^{-1} 出现两个宽峰,峰尖位置

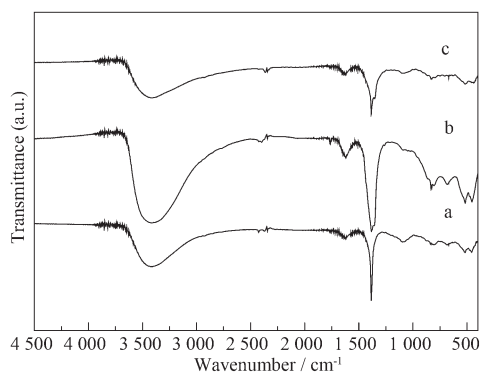


图 2 不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 配比的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra for HTLcs with different $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ ratios of 1.0 (a), 2.0 (b) and 3.0 (c)

分别为 825 和 682 cm^{-1} 均为 CO_3^{2-} 的面外变形 C-O 伸缩振动峰和面内弯曲振动特征峰;在 400~500 cm^{-1} 处出现的吸收峰是水滑石类化合物的骨架振动特征峰,由于 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比不同,Cu-O-Cr 峰位置无明显变化,表明 Cu^{2+} 量增加没有改变层板中羟基所处的化学环境,其中 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 的在此处的振动分裂峰最显著,这与文献^[13]报道的相一致。FTIR 谱图进一步证实了合成的产物具有水滑石类化合物的特征。

2.3 孔结构性质分析

CuCr-HTLcs 的比表面积和孔结构与制备过程中两种溶液的滴加速度、搅拌速度、反应温度、晶化时间和不同比例等因素密切相关^[14]。研究过程中,原料溶液的滴加和搅拌速度均控制在适当值,以避免出现局部过饱和,造成铜和铬分散不均匀现象。本研究考察了不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比 CuCr-HTLcs 的比表面积和孔结构的差异。

表 2 是 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比为 1.0,2.0,3.0 的比表面积和孔结构性质。从表 2 中可以看出,CuCr-HTLcs 均具有较小的比表面积、平均孔径和孔容。同时可以看出随着 Cu^{2+} 量的增加,比表面积和孔容有所下降,平均孔径有所增大,这可能是由于 Cu^{2+} 的 Jahn-Teller 效应所引起的八面体扭曲,从而减弱了层板的作用力,使得八面体拉伸扭曲,层板间距增大,从而改变比表

表 2 CuCr-HTLcs 的比表面积及孔结构性质
Table 2 BET specific surface area and pore structure of CuCr-HTLcs

$n_{\text{Cu}} / n_{\text{Cr}}$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm	$V_p / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
1.0/1.0	26	18.81	0.073
2.0/1.0	17	20.82	0.054
3.0/1.0	6	28.22	0.003

Note: S_{BET} : Specific Surface area; d : Average pore diameter; V_p : Pore volume

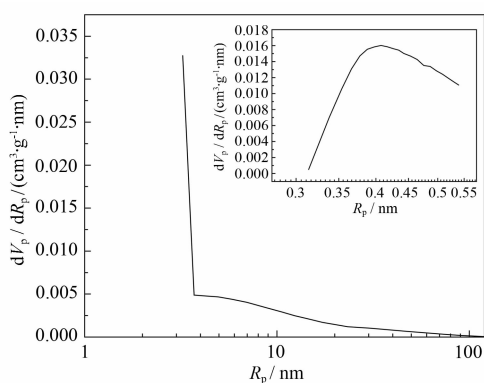
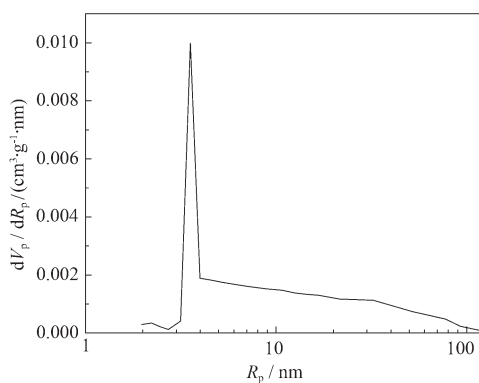
面积、平均孔径和孔容。

图 3、4、5 分别为不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比化合物的孔径分布图。从图 3 中可以看出, $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=1.0$ 时,其孔径分布主要位于极微空范围(0.3~0.55 nm)之间。图 4 表明 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 时,90%左右的孔径分布在 4 nm 附近,孔径分布范围较窄。图 5 中为 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=3.0$ 时,孔径分布范围比较大,少部分集中分布在 4 nm 处,更多的则集中分布于 70 nm 附近,孔径较大且分布范围较宽,这可能由于过量 Cu^{2+} 导致的 Jahn-Teller 效应而出现的。孔径分布的差异造成比表面积的不同,从而对催化合成安息香甲醚反应有一定的影响。

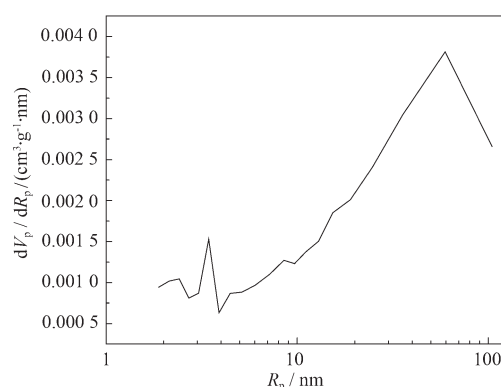
2.4 催化反应活性

本研究以 CuCr-HTLcs 为催化剂催化合成了安息香甲醚,反应条件为:催化剂用量 0.1 g,苯甲醛 3 mL,甲醇 40 mL,反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 90 min,考察 3 种催化剂对苯甲醛转化率及安息香甲醚选择性的影响。

表 3 是不同 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比 CuCr-HTLcs 催化合成安息香甲醚反应的评价结果。从表 3 可以看到,当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 时,苯甲醛的转化率和产物选择性均较高,分别为 89.56%和 100%。相同条件下高于文献报导值^[9]。 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=1.0$ 中存在很多极微孔,反应物和产物在其表面的扩散受到孔径的限制,导致其催化活性较差。 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=3.0$ 时,孔径较大且分布范围较宽,表面积较小,反应

图 3 为 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=1.0$ 的孔径分布图Fig.3 Pore-size distribution for HTLcs with $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ molar ratio of 1.0图 4 为 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 的孔径分布图Fig.4 Pore-size distribution for HTLcs with $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ molar ratio of 2.0

可利用的空间较少,苯甲醛转化率较低。这可能是由于阳离子极化作用引起的, Cu^{2+} 属于 18 电子层的离子,其最外电子层中的 d 电子对原子核有较小的屏蔽

图 5 为 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=3.0$ 的孔径分布图Fig.5 Pore-size distribution for HTLcs with $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ molar ratio of 3.0

作用, Cr^{3+} 属于 8-18 电子层的离子,其对原子核的屏蔽作用比 Cu^{2+} 大,导致 Cu^{2+} 比 Cr^{3+} 的极化作用强, Cu^{2+} 量增加,极化作用增强,造成 Cu-O-Cr 键不稳定,层板结构发生变化,影响孔结构,从而引起催化结果有所差异。因此,合适的孔径有利于安息香醚类的合成,恰当的铜铬比是得到合适孔径的关键。另外, CuCr-HTLcs 是一种双金属复合层状氢氧化物,板层上是由 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 与 OH^- 形成的正八面体结构,形成了 $\text{Cu}(\text{OH})-\text{Cr}$ 活性中心,一定条件下,体现 B 酸的性质,起到酸催化缩合反应的效果。由于 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比不同,形成 B 酸的浓度和强度不同,从而反应的转化率和选择性不同。实验结果表明, $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 时,表现出最佳催化活性,催化苯甲醛转化率可达 89.56%,安息香甲醚选择性接近于 100%,这与前面 XRD 结果相一致,催化结果优于文献^[6]报导值。

表 3 铜铬类水滑石催化合成安息香甲醚反应的评价结果

Table 3 Activity and selectivity for the synthesis of benzoin methyl ether at 50 °C on CuCr-HTLcs

No	Molar ratio of $\text{Cu}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$	Conversion of Benzaldehyde / %	Selectivity for Benzoin methyl ether / %
1	1:1	84.89	96.6
2	2:1	89.56	100
3	3:1	67.99	97.9

3 结 论

在 $\text{pH}=4.3\pm 0.2$ 、 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 时,采用共沉淀法合成的 CuCr-HTLcs 晶相单一,结晶度高。 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}$ 比的变化不但影响合成化合物的结晶度,对比表面积、孔结构及孔径分布均有一定的影响。当 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Cr}}=2.0$ 时, CuCr-HTLcs 具有适中的孔径大小和较窄的孔径分布,在安息香甲醚合成中表现出良好的催化活性苯甲醛转化率达 89.56%,安息香甲醚的选择性接近于 100%。

参考文献:

- [1] Xie X M, Yan K, Li J P, et al. *Catal. Commun.*, **2008**,**9**(6): 1128~1131
- [2] LI Zhong-Jie(李仲杰), LI Si-Ji(李四季). *Chinese J. Northwest Univ.(Xibei Daxue Xuebao)*, **1980**,**4**:52~57
- [3] NAN Zhi-Xiang(南志祥), LI Zhong-Jie(李仲杰). *Chem. Reag.(Huaxue Shiji)*, **1992**,**14**(2):117~118
- [4] LI Xun(李 勋). *Fine and Specialty Chem.(Jingxi Yu Zhuanyong Huaxuepin)*, **2001**,**6**:21

- [5] Yan K, Xie X M, Wang Z Z, et al. *Chinese J. Natur. Gas Chem.*, **2007**,**16**(4):371~376
- [6] WANG Yong-Zai (王永在). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(6):1055~1085
- [7] Cavani F, Trifir F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**,**11**(2):173~301
- [8] Resini C, Montanari T, Barattini L, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**,**355**(1~2):83~93
- [9] LIU Bing-Hua (李炳华), ZHANG Hui-Liang (张惠良), SHEN Jian-Yi (沈俭一). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(1):43~50
- [10] Kishore D, Rodrigues A E. *Appl. Catal. A*, **2008**,**345**(1): 104~111
- [11] Kawamura Y, Ishida T, Tezuka W, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2008**,**63**(20):5042~5047
- [12] Lakshmi Kantam M, Neelima B, Venkat Reddy Ch. *J. Mol. Catal. A*, **2005**,**241**(1):147~150
- [13] FENG Yong-Jun (冯拥军), LI Dian-Qing (李殿卿), DUAN Xue (段雪), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(3):78~83
- [14] WANG Fang-Zhu (王芳珠), YANG Kun (杨坤), CHAI Yong-Ming (柴永明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(9):1417~1423