



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104907079 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201510229349. 7

(22) 申请日 2015. 05. 07

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

(72) 发明人 杨兰 武佳 范国利 李峰

(74) 专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限公司 11207

代理人 刘月娥

(51) Int. Cl.

B01J 23/889(2006. 01)

B01J 23/34(2006. 01)

C07C 49/78(2006. 01)

C07C 45/28(2006. 01)

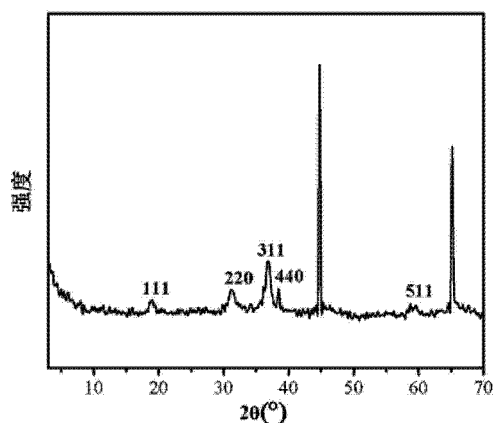
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

用于烃氧化反应复合金属氧化物薄膜催化剂的制备方法

(57) 摘要

一种用于烃氧化反应复合金属氧化物薄膜催化剂的制备方法, 催化剂制备技术领域。首先采用原位生长技术在阳极氧化铝基片上制备得到层状双金属氢氧化物 (LDHs) 薄膜前体, MMnAl-LDHs, 经热分解得到复合金属氧化物 (MMO) 薄膜, $M^{II}MnAl$ -MMO, 以催化芳香烃氧化合成醛或酮的反应作为探针反应, 评价其催化氧化性能。本发明通过原位生长法在铝基底上得到三元水滑石薄膜前驱体, 经高温煅烧得到多元复合金属氧化物薄膜。优点在于, 制备得到薄膜催化剂应用于乙苯的催化氧化, 具有稳定性好, 催化效率高, 可再生循环使用等, 在石油工业催化方面具有潜在的应用前景。



1. 一种用于烃氧化反应复合金属氧化物薄膜催化剂的制备方法,其特征在于,工艺步骤如下:

A. 采用纯度大于等于 99.95% 的铝片为原料,剪成长方形片,分别用无水乙醇和去离子水超声清洗 5-10min,再在 0.05 ~ 0.2mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡 1 ~ 3min,用去离子水清洗干净,干燥后保存在干燥器中备用;

B. 在反应容器中,将二价混合无机盐 MY 和 MnY 配制成 0.05 ~ 0.20mol · L⁻¹ 的溶液,置于反应容器中,再将硝酸铵按照 $[\text{NH}_4\text{NO}_3]/[\text{M}]+[\text{Mn}^{2+}] = 1 \sim 10$ 比例加入上述反应容器中,并使之溶解于二价金属盐溶液中;

C. 步骤 B 所配制的含硝酸铵的盐溶液于 20 ~ 30℃ 温度下滴加氨水调节 pH 值至 6.8 ~ 8.8,密封反应容器,搅拌浸渍 1 ~ 5 小时,将步骤 A 制备的面积为 200cm² 的铝片置于溶液中,于 80 ~ 160℃ 温度下反应 12 ~ 24 小时;待溶液冷却后取出铝片,用去离子水冲洗,烘干,从而在铝表面获得 MMnAl-LDHs 薄膜;

D. 将步骤 C 制备的 MMnAl-LDHs 薄膜催化剂置于马弗炉中,在 400-550℃ 下,以 2 ~ 10℃ /min 的升温速率下升温烧结,恒温 2 ~ 4 小时,之后随炉冷却缓慢降至室温,得到厚度在微米级,均匀的 MMnAl 复合氧化物薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,二价无机盐 MY 中, M 为 Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 中的任何一种; Y 为 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 中的任何一种。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,复合氧化物薄膜中二价金属离子摩尔浓度之和与三价金属离子的摩尔浓度比 $\{[\text{M}^{2+}]+[\text{Mn}^{2+}]\}/[\text{Al}^{3+}]$ 为 2 ~ 4, $[\text{Mn}^{2+}]/\{[\text{M}^{2+}]+[\text{Mn}^{2+}]\}$ 摩尔比为 0-1, M 为 Co²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 中的任何一种。

用于烃氧化反应复合金属氧化物薄膜催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂制备技术领域,特别涉及一种用于烃氧化反应复合金属氧化物薄膜催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 有机合成中,芳香烃的氧化是有机官能团引入的一个重要反应。由芳香烃中 C-H 键氧化形成的羰基氧化物在工业制造、香料生产以及商业应用中是重要的原料。较为突出的是,乙苯的选择性催化氧化是非常重要的工业反应,因为乙苯选择性氧化可以生成苯乙酮,由于苯乙酮优异的化学性质使得它在工业上有着广泛的应用,例如,苯乙酮可以作为药品、树脂、醇类、酯类的基本组成成分,也可以作为纤维素醚类的溶剂等。迄今使用较多的氧化剂一般包括 O_2 , H_2O_2 和 TBHP,而分子氧和有机物混合在一起有可能引起燃烧,而且 TBHP 的氧化性优于 O_2 。应用于乙苯的选择性催化氧化成为苯乙酮的催化剂有很多,目前工业生产中使用醋酸钴作为催化剂。然而,乙苯氧化使用的均相催化剂存在催化剂回收和循环利用难等问题,因此迫切需要开发一种更有效的,有实际效益的、可以重复使用的催化剂。

[0003] 水滑石 (LDHs) 又被称为双羟基复合金属氧化物,是一类应用广泛的阴离子无机层状材料,是由二维尺寸的层板沿第三维有序排列而形成的晶体,二价和三价金属氢氧化物相互间高度分散并以共价键构成主体层板,且富含正电荷;层间阴离子均匀分布,以静电作用力平衡主体层板电荷,是晶体呈电中性。将 LDHs 高温焙烧为复合金属氧化物 (MMO),因其具有多孔结构,层板金属离子的可调控性,强碱性和热稳定性,近年来在催化及催化剂载体等方面有广泛的应用。在文献 Chinese Chemical Letters 2011, 22:401 - 404 中, Warangkana Kanjina 等人报道了复合金属氧化物催化剂选择性催化氧化乙苯制得苯乙酮的研究;在文献 Journal of Molecular Catalysis A:Chemical 2009, 30:654 - 61 中, K. M. Parida 等人报道了含锰的复合物对乙苯的催化氧化的研究,这些催化反应都具有良好的选择性和转化率。但是 MMO 粉末在催化过程中很容易流失,且与产物难分离。因此,如何避免催化剂活性组分在催化氧化过程中的流失是一个亟待解决的问题。

[0004] 用原位生长法制备的水滑石薄膜具有一定的取向,且薄膜与基底是以共价键结合,结合力强,不易脱落。将这种具有取向的水滑石薄膜焙烧后生成复合金属氧化物薄膜,仍然保持原有的取向和强的结合力。因此,与粉体相比,这种复合金属氧化物薄膜作为催化剂具有如下的优点:(1) 可以使催化剂在反应过程中流失得到有效的控制;(2) 这种复合金属氧化物薄膜所具有的特殊的结构取向特点决定了该薄膜具有高度的分散性,使活性组分均匀地分散在基底上,从而提高催化剂的活性和使用寿命。因此,这种薄膜催化剂有望在液相条件下对乙苯进行催化氧化。迄今为止,国内外尚无关于这种复合金属氧化物薄膜催化剂应用在乙苯催化氧化应用的文献及专利报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于烃氧化反应复合金属氧化物薄膜催化剂的制备

方法。该方法采用原料价格便宜、合成工艺简单、金属离子高度分散的三元阴离子层状化合物 MMnAl-LDHs 为前驱体,制备得到具有较高的烃催化氧化活性的 MMnAl-复合氧化物薄膜材料。

[0006] 本发明首先采用单滴法直接在铝基底上制备 MMnAl-LDHs 薄膜,然后对该薄膜进行干燥,最后经高温焙烧得到 MMnAl 复合氧化物薄膜。

[0007] 本发明首先采用原位生长技术在阳极氧化铝基片上制备得到层状双金属氢氧化物 (LDHs) 薄膜前体,MMnAl-LDHs,经热分解得到复合金属氧化物 (MMO) 薄膜, $M^{II}MnAl$ -MMO,以催化芳香烃氧化合成醛或酮的反应作为探针反应,评价其催化氧化性能。MMnAl 复合氧化物薄膜的制备工艺步骤如下:

[0008] A. 采用纯度大于等于 99.95% 的铝片为原料,剪成长方形片,分别用无水乙醇和去离子水超声清洗 5-10min,再在 0.05 ~ 0.2mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡 1 ~ 3min,用去离子水清洗干净,干燥后保存在干燥器中备用;

[0009] B. 在反应容器中,将二价混合无机盐 MY 和 MnY 配制成 0.05 ~ 0.20mol · L⁻¹ 的溶液,置于反应容器中,再将硝酸铵按照 $[NH_4NO_3]/[M]+[Mn^{2+}] = 1 \sim 10$ 比例加入上述反应容器中,并使之溶解于二价金属盐溶液中;

[0010] C. 步骤 B 所配制的含硝酸铵的盐溶液于 20 ~ 30°C 温度下滴加氨水调节 pH 值至 6.8 ~ 8.8,密封反应容器,搅拌浸渍 1 ~ 5 小时,将步骤 A 制备的面积为 200cm² 的铝片置于溶液中,于 80 ~ 160°C 温度下反应 12 ~ 24 小时;待溶液冷却后取出铝片,用去离子水冲洗,烘干,从而在铝表面获得 MMnAl-LDHs 薄膜;

[0011] D. 将步骤 C 制备的 MMnAl-LDHs 薄膜催化剂置于马弗炉中,在 400-550°C 下,以 2 ~ 10°C /min 的升温速率下升温烧结,恒温 2 ~ 4 小时,之后随炉冷却缓慢降至室温,得到厚度在微米级,均匀的 MMnAl 复合氧化物薄膜。

[0012] 制备得到的复合氧化物薄膜作为结构化催化剂催化乙苯氧化反应,反应条件如下:10mL 乙腈和 1.2mL (10mol) 的乙苯加入 50mL 的单口烧瓶中,将双面面积为 200cm² 薄膜催化剂剪成小片放入烧瓶中,回流升温至 120°C 之后加入 2.7mL (20mol) 的氧化剂叔丁基过氧化氢 (TBHP)。恒温氧化 12 小时后取出液体样品,利用气相色谱和气相色谱质谱联用仪检测混合物的成分和含量,乙苯的转化效率较粉体催化剂提高 1.5 ~ 2.5 倍。

[0013] 本发明所述的复合氧化物薄膜中二价金属离子摩尔浓度之和与三价金属离子的摩尔浓度比 $\{[M^{2+}]+[Mn^{2+}]\}/[Al^{3+}]$ 为 2 ~ 4, $[Mn^{2+}]/\{[M^{2+}]+[Mn^{2+}]\}$ 摩尔比为 0-1, M 为 Co²⁺、Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 中的任何一种。

[0014] 本发明所述的薄膜催化剂进行了结构和组成的分析,证实了 MMnAl 复合金属氧化物的成功合成,并对制成的催化剂催化氧化乙苯性能进行评价,结果表明该催化剂表现了较高的催化活性和较长的催化寿命。

[0015] 本发明的优点在于:以单滴法直接利用铝片作为铝源,制备得到 MMnAl-LDHs 薄膜作为前驱体,通过选择性调控前驱体中金属离子的相对含量实现系列 MMnAl 复合金属氧化物薄膜材料的可调控制备,进而实现其催化氧化性能的调控,筛选出对乙苯催化氧化高效、稳定的催化剂。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明实施例 1 中 $\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}$ -MMO 薄膜催化剂的 XRD 谱图；

[0017] 图 2 为本发明实施例 1 中 $\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}$ -MMO 薄膜催化剂的 SEM 照片；

[0018] 图 3 为本发明实施例 1 中薄膜催化剂催化氧化乙苯反应的转化率随反应时间的曲线及苯乙酮的选择性随反应时间的曲线；

[0019] 图 4 为本发明实施例中薄膜催化剂和粉体催化剂催化氧化乙苯反应的转化率图。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

[0021] 称取的 7.0275g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、4.2255g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 24.012g NH_4NO_3 配制成溶液，用 500mL 去离子水配置成溶液，将此混合溶液倒入自制的玻璃容器中，于室温下搅拌，滴加氨水调节 pH 值至 8.5，将 200cm^2 铝片垂直放入溶液中，浸渍 4 小时， 140°C 温度下反应 24 小时；待溶液冷却后取出铝片，用去离子水冲洗，烘干，从而在铝表面获得 LDHs 薄膜。然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对 LDHs 薄膜进行缓慢升温， 500°C 下保温 4h，之后随炉冷却缓慢回到室温，经 500°C 焙烧得到 $\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Al}$ -MMO 薄膜催化剂。其 12 小时后乙苯的催化氧化反应的转化率最高达到 79.3%，是相应粉体催化剂的 2.25 倍。

[0022] 实施例 2

[0023] 称取 14.055g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 24.012g NH_4NO_3 配制成溶液，与实施例 1 相同条件制备得到 LDHs 薄膜，经 500°C 焙烧得到 $\text{Co}_{1.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}$ -MMO 薄膜催化剂。其 12 小时后乙苯的催化氧化反应的转化率达到 62.5%，是相应粉体催化剂的 1.49 倍。

[0024] 实施例 3：

[0025] 称取的 10.5412g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、2.1127g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 24.012g NH_4NO_3 ，用 500mL 去离子水配置成溶液，与实施例 1 相同条件制备得到 CoMnAl -LDHs 薄膜，经 500°C 焙烧得到 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}$ -MMO 薄膜催化剂。其 12 小时后乙苯的催化氧化反应的转化率达到 55.7%，是相应的粉体催化剂的 1.96 倍。

[0026] 实施例 4：

[0027] 称取的 3.5137g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、6.3382g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 24.012g NH_4NO_3 配制成溶液，与实施例 1 相同条件制备得到 $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Al}$ -LDHs 薄膜，经 500°C 焙烧得到 $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Al}$ -MMO 薄膜催化剂。其 12 小时后乙苯的催化氧化反应的转化率达到 20.2%，是相应的粉体催化剂的 2.16 倍。

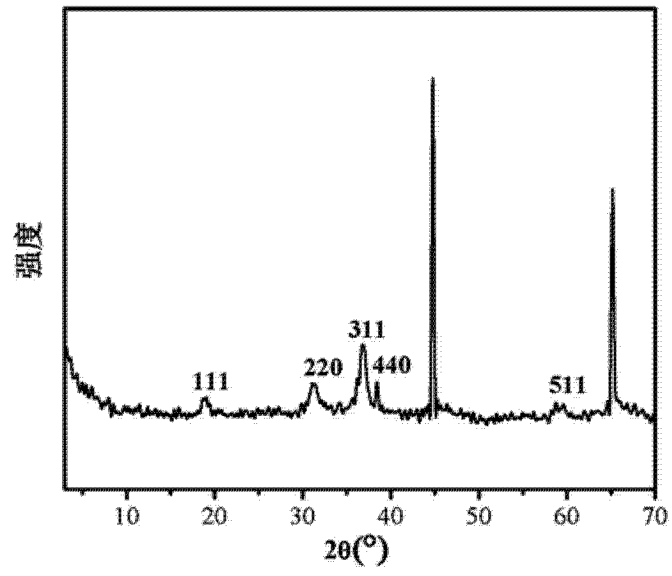


图 1

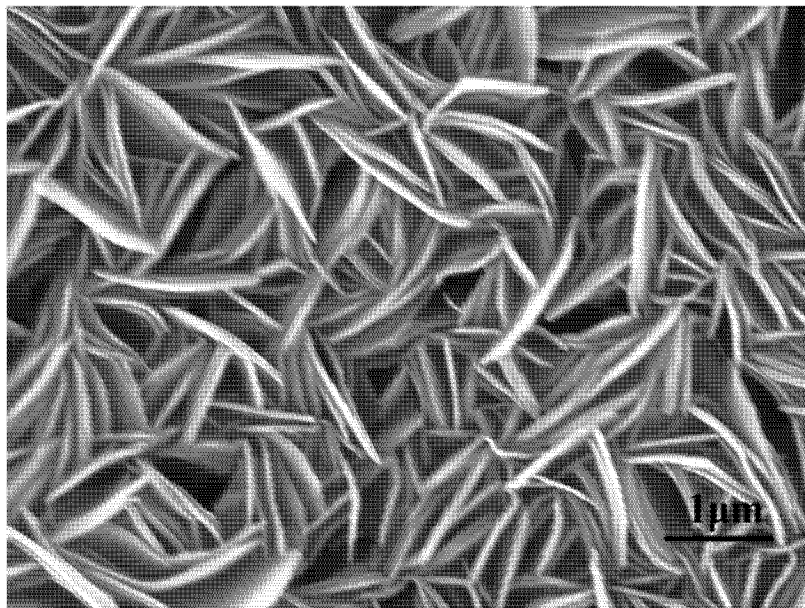


图 2

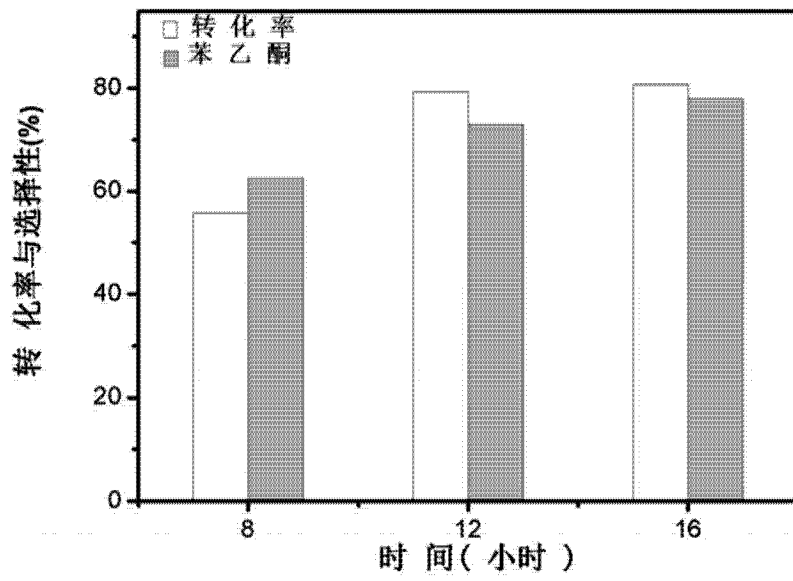


图 3

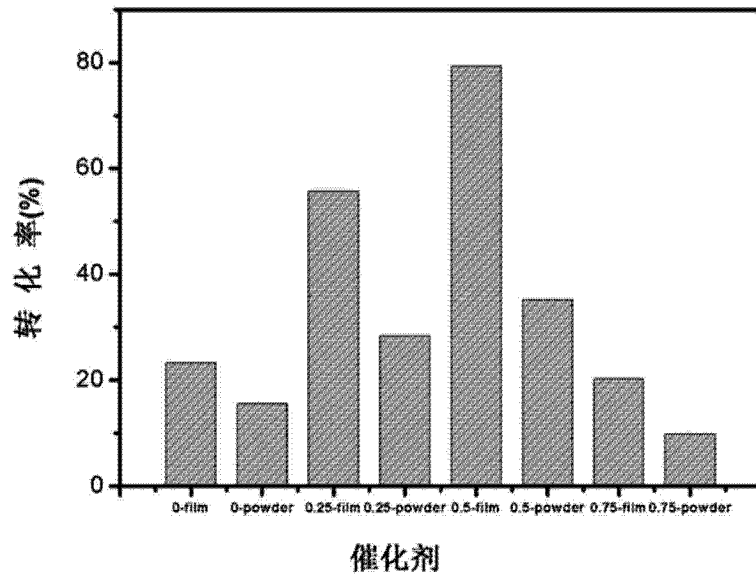


图 4