

文章编号: 1673- 9620 (2007) 02- 0019- 04

水滑石制备及在酯交换反应中应用^{*}

杨洪丽, 李为民, 郑晓林, 林西平, 邬国英

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 水滑石是典型的固体碱催化剂, 近年来以水滑石结构为前驱物制备复合氧化物的途径越来越引起人们的重视。综述了水滑石的制备以及在酯交换反应中的应用, 指出水滑石由于特殊的结构在催化方面将扮演重要的角色。

关键词: 水滑石; 固体碱催化剂; 酯交换反应

中图分类号: TQ 426

文献标识码: A

Preparation of Hydrotalcite and the Application in Transesterification Reaction

YANG Hong- li, LI Wei- min, ZHENG Xiao- lin, LIN Xi- ping, WU Guo- ying

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Hydrotalcite is a typical solid base catalyst. The way to derive composite oxides by hydrotalcite compound abstracts scientists' eyes. This paper mainly reviewed the latest research advance about the making, the use in transesterification. It was indicated that the hydrotalcite like material would play a more and more important role in the catalysis industry, because of their special structure.

Key words: hydrotalcite; solid base catalyst; transesterification

水滑石是一类具有层状结构的阴离子型粘土, 由带正电荷的层板和层间填充的带负电荷的阴离子构成, 近年来, 其在催化方面的应用得到了广泛关注。典型的水滑石化合物是镁铝碳酸根型水滑石 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 其结构是由 Mg 八面体共用棱形成单元层。层板和层间阴离子通过氢键连接, 使得层间阴离子具有可交换性^[1]。位于层上的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 可被 M^{2+} 、 M^{3+} 同晶取代得到类水滑石。另外, 水滑石层间引入阴离子或金属离子后得到的层状材料, 称为柱撑水滑石^[1]。

1 水滑石的制备

水滑石的制备方法很多, 主要有共沉淀法、离子交换法、溶胶- 凝胶法以及水热法、焙烧还原法等^[2]。

1.1 共沉淀法

共沉淀法是合成水滑石的最基本方法。该法是利用碱溶液和金属盐溶液在一定的 pH 之下反应得到水滑石沉淀, 其 pH 必须高于或至少等于最可溶的金属氢氧化物沉淀的 pH。利用此法制备水滑石的关键是 pH 的调节, 可以利用定量碱溶液和金属溶液的快速混合沉淀或两种溶液的并流中和来调节 pH。但是采用碱溶液滴加到盐溶液或盐溶液滴加

* 收稿日期: 2006- 11- 21

基金项目: 江苏省成果转化基金资助项目 (BA2006025); 江苏省高技术研究资助项目 (BG2005325)

作者简介: 杨洪丽 (1982-), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生。

到碱溶液中的非稳态中和过程,得到的沉淀必须经过晶化才能得到水滑石结构^[3,4]。共沉淀可分为如下几种:

高过饱和度法是将 M^{2+} 和 M^{3+} 离子的混合盐溶液在剧烈搅拌条件下缓慢滴加到含有所要求的阴离子基团的混合碱溶液中,然后在一定温度下晶化,然后经抽滤、洗涤、干燥得水滑石样品。这种方法的特点是合成过程中 pH 在不断改变,且体系始终处于高度饱和状态。正是此状态下反应往往不均匀,导致金属氢氧化物和难溶盐等杂相的产生。

低过饱和度法是实验室制备水滑石的常用方法。将两种溶液(其中一种是 M^{2+} 和 M^{3+} 的混合溶液,另一种溶液还有所需的阴离子集团)缓慢滴加到一搅拌容器中。溶液的 pH 保持不变,由滴加速度来控制,然后在一定温度下晶化。利用这种方法得到的水滑石样品纯度较高,但是反应条件不容易控制。

成核-晶化隔离法是将盐溶液和混合碱溶液在常温下同时加入到反应器中,瞬时反应成核,然后在一定温度下晶化,水洗,干燥得水滑石样品。利用这种方法一方面可使生成水滑石的两种溶液快速混合,在极短的时间内充分接触,瞬时完成成核反应而形成大量的晶核,然后晶核同步生长,避免了成核与晶体的同时生长,使晶化过程中晶体尺寸均匀。此法与低过饱和度法相比,合成的水滑石样品 XRD 的特征衍射峰更强,基线更平稳,表明样品的洁净度更高,晶相更完整。

平衡移动法又成为尿素法,是以尿素作为沉淀剂的一种方法。向混合溶液(M^{2+} 和 M^{3+} 离子的混合盐溶液)中加入尿素,然后放入高压釜中。利用尿素分解产生的氨来提供碱性环境, CO_2 水解生成 CO_3^{2-} 进入层间,从而生成水滑石。利用此法生成的水滑石样品晶粒尺寸大,晶体结构较完整。

非平衡晶化法是将盐溶液和碱溶液迅速混合后倒入三口烧瓶中,同时滴加另配置的盐溶液和碱溶液,滴加过程中不断搅拌,使其晶化。滴加完毕后生成水滑石样品。利用此法可以制备出的样品晶粒可调,粒子均匀,晶体结构完整。

综上所述,利用共沉淀法制备水滑石的因素很多,如物料配比、沉淀方式、试剂的性质及浓度,沉淀的温度、晶化的时间、体系的 pH 等^[5]。但分析可得,此法主要分为两个阶段:第一个阶段是反应阶段,即成核阶段,在这一阶段中通过化学反应形成了水滑石晶核;第二个阶段是晶核生长的阶

段,也称为晶化过程。将这两个阶段分开,可以最大限度地保证水滑石的生长环境一致,形成的颗粒大小均匀。实验表明,在晶化过程中改变水滑石的晶化温度和晶化时间,可以有效控制晶相结构及晶粒尺寸,是合成纳米水滑石类化合物的基本方法,在合成各种类型的水滑石类化合物中用的最多。

1.2 阴离子交换法

该法是利用水滑石的结构特点,通过某种阴离子与其层间阴离子的交换作用制得不同类型的水滑石类层状化合物。此法是在 M^{2+} 和 M^{3+} 在碱性介质中不稳定,或当阴离子没有可溶性盐的时候采用。离子交换反应进行的程度与离子的交换能力、层的溶胀与溶胀剂、交换过程中的 pH 值以及曾伴电荷密度等因素有关^[6]。

1.2.1 离子的交换能力

常见的无机阴离子的交换能力顺序为: $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$ 。 NO_3^- 离子最易被其他离子交换,一般情况下,交换离子的电荷越高,半径越小,交换越强。

1.2.2 层的溶胀与溶胀剂

通常选用合适的溶剂和适宜的溶胀条件使水滑石的层半张开便于离子交换,如水溶剂有利于无机类阴离子的交换,而有机阴离子的交换最好使用有机溶剂。同时在不破坏水滑石结构的情况下,考虑温度的影响。

1.2.3 交换过程中的 pH

通常交换介质的 pH 越小,交换越容易进行。但是 pH 太低会破坏水滑石样品的碱性层板,因此交换过程中介质的 pH 要高于 4。

1.3 水热法

水热法制备氢氧化物的方法就是采用含有可以形成水滑石的 2 价和 3 价金属阳离子的氧化物或者氢氧化物,与碱溶液一起混合,在高温、高压下进行水热处理。由于在高温下,金属氧化物或者氢氧化物的原子重新排列,从而形成水滑石类化合物。常用的氧化物或者氢氧化物为 Al_2O_3 , MgO , $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ 等。

Miyata 等人^[7]提出的水热处理方法,是用含铁化合物(例如氯化亚铁)与三氯化铝和氢氧化钠反应,合成含有 Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 等离子的类水滑石晶体结构的化合物。首先将二价铁盐(氯化亚铁)溶于水中形成氯化亚铁水溶液(A),再将三

氯化铝溶于水形成三氯化铝水溶液 (B), 然后在 pH 大约为 8~12, 在 NaOH 或 Na_2CO_3 存在的条件下, 在 20~80 °C 的温度下将 A、B 两个溶液混合, 形成浆液将成核浆液放入高压釜内, 在 100~200 °C 的温度下进行水热处理 2~20 h, 再经过过滤、干燥就可以得到含铁水滑石类化合物。用这种方法合成的含铁水滑石毒性极小, 可以用于防止或治疗人或者其它动物的缺铁综合症。

采用水热处理法最大的好处是可以有效控制晶相结构及晶粒尺寸, 将较小的、杂晶相多的水滑石颗粒转化为颗粒较大、晶相均一的较好的颗粒, 还可以将非结晶的沉淀物转换成水滑石晶体。

1.4 焙烧还原法

焙烧还原法是将一定温度下焙烧的水滑石类材料加入到含某种阴离子的水溶液中, 会使这类材料的层柱结构发生重建, 溶液中的阴离子会进入层间, 形成新的柱状水滑石材料。采用焙烧还原法时, 一定要注意母体材料的焙烧温度^[8]。一般而言, 焙烧温度不要超过 500 °C, 温度过高会形成 MgAl_2O_4 尖晶石, 使结构不能重建。此法通常用于合成阴离子体积较大的水滑石类化合物, 特别适合于各种含氧酸盐、有机酸盐等阴离子。

利用此法制备水滑石化合物受 Mg-Al 比、干燥条件、焙烧温度、焙烧时间、pH 等因素的影响, 尤其焙烧温度对催化剂碱性和比表面积有较大影响^[9]。在 500~800 °C, 随着焙烧温度的升高, 催化剂碱性中心数量减少, 比表面积降低, 催化活性下降。

1.5 水和再生法

取一定量水滑石样品在 N_2 气氛下, 以 2 °C/min 的升温速率升至 450 °C, 恒温 6 h 对水滑石进行焙烧, 降至室温后通含饱和水蒸气的 N_2 (40 mL/min) 进行水和再生 48 h 可得产物。所得的产品充分体现了水滑石的“良好的记忆”功能, 实现其层间不同客体阴离子的引入^[10]。

制备水滑石类材料的方法很多, 且在不断的改进中。近年来, 人们对水滑石层状材料的研究主要集中在在水滑石层间插入不同的阴离子而得到层柱材料。

2 酯交换反应中应用

水滑石属于氧化物的范畴, 其碱性位一般是

O^{2-} 或者碱性 OH^- 基团, 根据 Cryglewicz^[11] 的实验结果, 酯交换催化剂的活性主要取决于其碱性的大小。碱性越高, 催化活性越高。同时催化活性也与催化剂在体系中的分散程度有关。研究发现水滑石焙烧制得的镁铝复合氧化物具有较宽的碱强度分布, 可以作为酯交换反应的催化剂^[12,13]。

早期李连生等^[14] 将具有优异催化活性的稀土元素 La 引入水滑石的晶格骨架中, 以其作催化剂用于邻苯二甲酸酐合成邻苯二甲酸二戊酯的反应。邻苯二甲酸酐反应转化率高达 95%。

梅付名等^[15] 将 Mg/Al 水滑石用于碳酸二甲酯和苯酚酯交换反应的催化剂, 发现镁铝水滑石是一种性质优良的酯交换非均相催化剂。研究发现不同阴离子的水滑石类层状材料对碳酸二甲酯与苯酚的酯交换反应的催化性能与双金属氢氧化物层板上三价阳离子的性质有关。含 Al^{3+} 的水滑石活性最高, 含 Cr^{3+} 的最低。

近年来, 水滑石被广泛的应用于酯交换反应, 尤其是植物油脂与甲醇的酯交换反应制备生物柴油。吕亮、吴玉英^[16] 等人将水滑石煅烧后生成的 Mg/Al 复合氧化物催化植物油与甲醇或乙醇的酯交换反应, 产品收率可达到 98%。经焙烧后水滑石脱水或脱羟基生成二元氧化物, 表现出碱性, 但是比表面积小, 碱性不是很强。经探究得出 Mg-Al 复合氧化物催化油脂酯交换反应的机理为亲核取代反应^[17]。

李为民等^[18] 用共沉淀法制备的水滑石并焙烧得到的 Mg-Al 复合氧化物作为催化剂, 进行菜籽油的酯交换反应, 反应温度 65 °C, 醇油物质的量比 6:1, 反应时间 3 h, 催化剂加入量为菜籽油重的 2%, 所制备的生物柴油产品呈中性且脂肪酸甲酯含量达 95.7%, 得到的生物柴油低温流动性能好, 闪点高达 170 °C, 氧化安定性好, 主要性能指标符合 0# 柴油标准, 可以和 0# 柴油任何比例调和。不需要酸洗、水洗等后处理过程。

吴玉秀等^[19] 以共沉淀法制备了 Mg-Al 复合氧化物催化剂, 在常压、(65±1) °C、4 h、醇油物质的量比 6:1、催化剂加入量 (催化剂质量/油质量) 为 1.5% 的条件下, 菜籽油-甲醇酯交换反应甲酯收率达到 90%。 CO_2 -TPD 实验表明, 制备的催化剂比 MgO 具有更强和更多的碱性位, 其催化性能与所拥有的碱中心性质直接相关, 催化剂失活也与碱中心特性变化相对应。

在油脂酯交换反应中, 催化剂加入量不足则反

应时间较长或转化率不高,但催化剂加入量过多,过多的碱性位会引起皂化反应,导致产品乳化不易分离,后处理复杂,同时影响产率。油脂与甲醇反应时催化剂为油脂质量的 2% 为宜^[20]。

水滑石在催化油脂反应时,反应温度与液体碱相差不大,基本上能达到均相催化的转化率,一般高于 95%,比传统酸碱催化油脂醇解反应的甲酯转化率高的多。

利用水滑石做催化剂时,不足之一为醇的用量较大。这是由于脂酯交换反应过程中生成的甘油容易与催化剂粉末形成粘稠的泥状固体物质,降低催化剂的利用率^[21]。加入过量的甲醇可以大大降低反应混合物的粘度,减少泥状物质的产生,增加催化剂的利用率。但增加甲醇回收成本,同时反应的时间变长,主要因为非均相反映体系,活性中心与反应物需要相互接触的时间,反应速度相对较慢。

3 结束语

近年来,固体碱和碱催化反应日益受到人们的重视,尤其是碱强度分布较宽、比表面积较高的复合金属氧化物,在高比表面积的固体碱催化剂中,水滑石及类水滑石化合物的研究十分活跃,在油脂酯交换反应制备生物柴油中的应用很广^[22]。由于水滑石层间结构的可交换性,近年来更多研究侧重于在水滑石层间引入其他离子提高它的催化活性^[23]。另外,酸碱共存位的存在将会拓宽其在有机合成催化方面的应用。

参考文献:

- [1] Cavani F Rifiro. Hydrotalcite- type anionic clays: preparation, properties and applications Catalysis [J]. Today, 1991, 11: 173- 301.
- [2] Das J, Das D, Parida K M. Preparation and characterization of Mg- Al hydrotalcite- like compounds containing cerium [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 301: 596- 574.
- [3] Basile F. Thermal evolution and catalytic activity of Pd/Mg/Al mixed oxides obtained from a hydrotalcite- type precursor [J]. Applied Clay Science, 2001, 18: 51- 57.
- [4] Jos B M. Basic solids in the oxidation of organic compounds [J]. Catalysis Today, 2000, 57: 3- 16.
- [5] Fedrica. Synthesis and characterization of sot- gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co- precipitated samples [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 39: 229- 247.
- [6] 王岚. 水滑石的合成、表征及其衍生符合氧化物催化活性研究 [M]. 上海: 华中师范大学, 2005.
- [7] Miyata, Higeo S, Nabuki A, et al. Hydrothermally treated product of compound having hydrotalcite- like crystal structure composition thereof and use thereof [P]. US: 4629626, 1986- 06- 27.
- [8] Valeria Ambroggi, Luana Perioli, Fabio Marmottini. Calined Mg- Al- hydrotalcite to enhance the stability of celecoxib in the amorphous form [J]. European Journal Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2006, 4: 1 016- 1 023.
- [9] 上官容昌. 焙烧温度对镁铝水滑石焙烧产物物性影响的研究 [J]. 淮阴师范学院学报, 2002, 1 (1): 67- 73.
- [10] 张国强, 杨乐夫, 方荣谦, 等. 不同制备方法对水滑石性质的影响 [J]. 厦门大学学报, 2006, 45 (5): 643- 646.
- [11] Stanislaw Gryglewicz. Alkaline- earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis [J]. Applied Catalysis, 2002, 192: 23- 28.
- [12] 唐传核. 酯交换技术及其在油脂工业中的应用 [J]. 中国油脂, 2002, 27: 59- 63.
- [13] Funda YAGIZ, Dilek KAZAN, Nilgun A AKIN. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 4: 191- 210.
- [14] 李连生, 马淑杰, 惠建斌, 等. 稀土水滑石催化合成邻苯二甲酸二戊酯的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16 (8): 1 164- 1 167.
- [15] 梅付名, 裴志, 李光兴. Mg/Al 水滑石催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换反应 [J]. 应用化学, 2004, 21 (7): 702- 707.
- [16] 吕亮, 段雪, 李峰, 等. 固体碱催化酯交换反应的研究 [J]. 中国皮革, 2002, 31 (17): 25- 28.
- [17] 吕亮, 吾国强, 汪金良, 等. 新型固体碱催化在油脂酯交换反应中的应用 [J]. 皮革化工, 2001, 18 (3): 37- 40.
- [18] 李为民, 郑晓林, 邬国英, 等. 固体碱法制备生物柴油及其性能 [J]. 化工学报, 2005, 56 (4): 711- 716.
- [19] 吴玉秀. 菜籽油酯交换多相催化过程研究 [D]. 天津: 天津大学, 2003.
- [20] 吕亮, 吾国强, 段雪, 等. 水滑石的制备、表征及其在酯交换反应中的应用 [J]. 精细石油化工, 2001, 1: 9- 12.
- [21] Piotr Kustrowski, Lucjan Chmielarz, Ewa Bozek. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg- Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂ [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 263- 281.
- [22] Olga Bergada, Isabel Vicente, Pilar Salagre. Microwave effect during aging on the porosity and basic properties of hydrotalcites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 101: 363- 373.
- [23] 韩小伟. 水滑石负载型固体碱新材料的研究 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2004.