

凹凸棒石黏土催化剂的研究进展

固旭^{1,2}, 蒋金龙², 刘晓勤¹

(1. 南京工业大学化工学院, 江苏南京 210009; 2. 淮阴工学院生命科学与化工学院, 江苏省凹凸土资源利用重点实验室, 江苏淮安 223003)

摘要:综述了近年来凹凸棒石黏土催化剂的研究现状,总结了凹凸棒石黏土作为载体负载各种催化活性组分制备负载型催化剂的情况,并指出了在今后凹凸棒石黏土催化剂研究中应注意的问题。

关键词:凹凸棒石;黏土;催化剂

中图分类号:TD985;TQ426

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0025-04

Research progress in attapulgite catalysts

GU Xu^{1,2}, JIANG Jin-long², LIU Xiao-qin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Faculty of Life Science & Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Key Laboratory for Palygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huai'an 223003, China)

Abstract: The research status of attapulgite-based catalysts is reviewed, the supported catalysts prepared by loading various catalytically active components on attapulgite clay are summarized, and the attentive problems in the study of attapulgite-based catalysts are pointed out.

Key words: attapulgite; clay; catalyst

凹凸棒石黏土(以下称凹土),又称坡缕石,是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐黏土矿物,具有独特的晶体结构和理化性能,在环境保护、化工、轻工、农林、建材等多个领域均有极其广泛的应用。其晶体呈棒状或纤维状,长 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$,宽 $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$,内部具有直径约 0.6 nm 的微孔孔道,晶体结构中同时具有硅氧四面体和纵向侧链。结构单元中所含有的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子很容易被其他金属离子交换。层结构中的结构羟基基团可形成 Bronst 酸位点,而暴露的 Al^{3+} 离子则形成 Lewis 酸位点,因此,凹土具有一定的酸性^[1];同时,凹凸棒石黏土对有机物具有一定的吸附能力,还具有大的比表面积、可观的微孔和热稳定性,因此是许多多相催化反应潜在的催化剂,也是许多催化剂的优良载体。本文总结了凹土作为催化剂及其载体的应用研究进展及研究现状。

1 凹土催化剂的制备及应用

凹土经过酸处理后,其表面 Lewis 酸增加,可以作为酸性催化剂使用。酸化凹土被用来催化乙醇转化,转化率高,产物乙烯选择性较高^[2]。Joy 等^[3]采

用酸化凹土催化 α -环氧酮的1,2质子迁移使E(-)烯醇生成1,3-二苯基-1,3-丙二酮,具有较高的产量,而原料凹土没有催化活性。随着凹土酸性和比表面积的增加,反应速率也相应增加。当采用 4 mol/L HCl 溶液活化凹土时,可使90%的E(-)烯醇生成1,3-二苯基-1,3-丙二酮。

凹土晶体中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子很容易被其他金属离子取代,获得特殊的性能,常被用来制备高效酸性催化剂。如Lei等^[4-5]采用 SnCl_2 处理酸化凹土,使 Sn^{2+} 离子取代凹土中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子,得到的Sn-凹土催化剂被用于拜尔-维立格反应,催化 H_2O_2 氧化金刚酮等环酮和脂肪酮为相应的内酯和酯,具有较高的活性,选择性高达90%~99%。

稀土金属离子(La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+})的引入可增加某些材料如沸石、氧化铝和黏土矿物的活性和稳定性,生成高效催化剂。通过对酸化凹土进行离子交换,可将 Tb^{3+} 引入凹土中,得到的Tb-凹土酸性催化剂被用于异丙醇脱水生成丙烯^[6]。 Tb^{3+} 离子的引入增加了Lewis酸位点和比表面积,但没有改变凹土晶体的结构,该催化剂对醇脱水具有较高的活性。然而高浓度 Tb^{3+} 离子引入时,由于生成了

氧化物,其催化剂活性反而有所降低。 La^{3+} 也可取代凹凸土中含有的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子得到高效的酸催化剂^[1]。与 Tb^{3+} 类似, La^{3+} 在促进凹凸土的稳定性和活性时也不改变凹凸土的结构,同时用于醇脱水时具有良好的活性。

从上述研究可以看出,凹凸土经过酸化或离子交换后作为催化剂直接应用较少,主要是作为酸性催化剂使用。由于凹凸土具有较大的比表面积和良好的热稳定性,是良好的催化剂载体,因此很多研究都关注于凹凸土作为载体负载催化活性组分制备负载型催化剂的情况。

2 凹凸土负载型催化剂的制备及应用

凹凸棒石晶体具有丰富的孔道,热稳定性好,其比表面积一般为 $146 \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$,高于其他黏土矿物,也比常用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体^[7] ($125.8 \text{ m}^2/\text{g}$) 高,价廉易得,是催化剂理想的载体,可以负载金属、金属氧化物、金属盐、杂多酸等催化活性组分制备负载型催化剂。

2.1 负载金属的凹凸土催化剂

金属 Ni 及 Ni-B 非晶态合金是优良的加氢催化剂,为降低 Ni 的消耗,提高催化效率,常被负载在多孔载体上用于催化加氢反应。以凹凸土为载体,可通过离子交换-还原制备 Ni-凹凸土复合催化剂^[8],该催化剂仅有 Lewis 酸性且金属分散性好,对苯的加氢活性和选择性明显优于以 Al_2O_3 为载体得到的 Ni- Al_2O_3 加氢催化剂。此外 Ni-B 非晶态合金也可负载在凹凸土上得到复合催化剂^[9],用于催化甲乙酮氢化胺化合成仲丁胺,表现出优异的催化活性,镍的单位催化效率也得到了提高。在制备过程中采用适当浓度的酸液处理凹凸土可使凹凸土晶须更为分散和疏松,有利于 Ni-B 非晶态合金在凹凸土上均匀负载,

也有利于活性中心的充分暴露和活性物质的传质和转移,导致催化剂的活性提高。

贵金属如铑也可负载在凹凸土上制备出高效加氢催化剂。Miao 等^[10] 通过纯化凹凸土的 Lewis 酸和 Bronsted 酸位点化学吸附 1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐 (TMG^+L^-) 离子液体,随后用 RhCl_3 处理,从而将 Rh^{3+} 离子固定在凹凸土上,随后在氢气中还原制备出 Rh-凹凸土催化剂用于环己烯加氢,具有较高的催化活性,其每小时转化效率高达 $2700 \text{ mol}(\text{环己烯})/\text{mol}(\text{Ru})$ 。

2.2 负载金属氧化物的凹凸土催化剂

金属氧化物也可负载在凹凸土载体上制备出多种高活性催化剂。仰榴青等^[2] 考察了 MgO 改性凹凸土催化乙醇转化反应特性,发现在酸化凹凸土上乙醇转化主产物为乙烯;当采用 MgO 改性酸化凹凸土后,乙醇转化为丁二烯,转化率随 MgO 负载量增加而增加。MgO 的负载增加了凹凸土的碱性;引入少量碱性物质吡啶后,丁二烯的选择性增加,说明催化剂的碱性对乙醇转化为丁二烯起重要作用。Gao 等^[11] 以主要成分为伊利石、凹凸棒石的黏土为载体,通过浸渍法制备了负载 V_2O_5 的催化剂并将其用于苯与 H_2O_2 的羟基化反应制备苯酚,在 313 K 下苯转化率为 14%,苯酚选择性为 94%。催化剂中形成的 V—O—Al 和 V—O—Si 键可能促进了反应的进行,其催化效果均好于黏土上负载 Cu、Cr、Mn 等金属或者将 V_2O_5 负载在其他载体上所得催化剂的效果。

Cao 等^[12] 将 CuO 负载在高比表面积的纤维状凹凸土上制备出 CuO/凹凸土催化剂,用于催化 CO 低温氧化反应,由于凹凸土与 CuO 粒子协同作用、载体的纳米结构和高比表面积、CuO 纳米粒子的高度分散,使其具有较好的催化活性,与已报道的负载 CuO 的多孔金属氧化物催化剂效果相同,但是价格低廉

(上接第 24 页)

- [19] Shimizu S, Abe N, Iguchi A, Dohba M, *et al.* Synthesis of pyridine bases on zeolite catalyst[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1998, 21(4/5/6):447-451.
- [20] Shimizu S, Abe N, Doha M, *et al.* Process for producing pyridine bases: US, 4810794[P]. 1989-03-07.
- [21] Sato H, Shimizu S, Abe N, *et al.* Synthesis of pyridine bases over ion-exchanged pentasil zeolite[J]. Chem Lett, 1994, 23:59.
- [22] Shimizu S, Abe N, Doha M, *et al.* Process for producing bases: EP, 232182[P]. 1987-08-12.
- [23] Suresh Kumar Reddy K R, Sreedhar I, Raghavan K V. Interrelationship of process parameters in vapor phase pyridine synthesis[J]. Appl Catal A, 2008, 339(1):15-20.

- [24] Krishna Mohanl K V V, Suresh Kumar Reddy K R, Narender N, *et al.* Zeolite catalysed synthesis of 5-ethyl-2-methylpyridine under high pressure[J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, 298(1/2):99-102.
- [25] Jin F, Cui Y G, Li Y D. Effect of alkaline and atom-planting treatment on the catalytic performance of ZSM-5 catalyst in pyridine and picolines synthesis[J]. Appl Catal A, 2008, 350(1):71-78.
- [26] Liu Y M, Yang H Q, Jin F, *et al.* Synthesis of pyridine and picolines over Co-modified HZSM-5 catalyst[J]. Chem Eng J, 2008, 136(2/3):282-287.
- [27] Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites[J]. Adsorption, 2006, 12:309-316. ■

易得,在 200℃ 煅烧制备的、CuO 质量分数在 16% ~ 24% 的 CuO/凹凸土催化剂催化活性最好。

由于凹凸土对染料和有机污染物具有较强的吸附性能,因此以凹凸土为载体制备光催化剂的研究较多。胡春等^[13]通过浸渍法将 TiO₂ (P25) 负载在凹凸土上制备 TiO₂/凹凸土固化催化剂,考察了 5 种偶氮染料和毛纺织废水的太阳光降解,降解率均高达 90% 以上。陈天虎、彭书传等^[14-15]通过蒸汽使吸附在凹凸土表面的钛酸四丁酯水解,随后焙烧制备纳米 TiO₂/凹凸土光催化剂,用于水中酸性品红的降解,反应 3 h 后降解率高达 95%;随后考察了蒸汽水解法和直接加水水解法制备的负载型凹凸土/TiO₂ 光催化剂^[16]的性能,研究了催化剂煅烧温度、投加量和制备方法等对活性金黄染料光降解的影响,结果表明最佳煅烧温度为 300℃,投加量为 1 g/L,直接加水水解法效果较好,反应 2 h 后降解率高达 93%。Zhao 等^[17]首先用银离子修饰凹凸土,随后将纳米锐钛矿 TiO₂ 负载在 Ag-凹凸土纤维表面用于紫外光下亚甲基蓝降解,银离子的引入改变了光催化剂电荷载体的性质,提高了 Ag-凹凸土/TiO₂ 纳米复合光催化剂对亚甲基蓝的降解活性,其降解效果优于纳米 TiO₂。为了提高 TiO₂ 的光催化效果,Zhang 等^[18]尝试采用溶胶-凝胶法将 SnO₂ 和 TiO₂ 纳米粒子同时负载在凹凸土上制备出 TiO₂-SnO₂-凹凸土复合光催化剂用于甲基橙的紫外光降解,同时负载 TiO₂ 和 SnO₂ 使 TiO₂-SnO₂-凹凸土复合光催化剂效果显著提高,其光催化效果:TiO₂-SnO₂-凹凸土 > SnO₂-凹凸土 > TiO₂-凹凸土。除 TiO₂ 以外,凹凸土还可以负载其他光催化剂制备复合光催化剂,如成莉燕等^[19]采用共沉淀法将 SnO₂ 和 ZnO 负载在凹凸土上制备出 ZnO/SnO₂/凹凸土复合光催化剂,在太阳光下用其对水溶液中亚甲基蓝进行降解,在 2 h 内对亚甲基蓝的去除率达到 95% 以上。

以凹凸土为载体可负载固体酸活性组分制备出固体酸复合催化剂,如对 TiO₂-凹凸土复合材料进行硫酸酸化处理,引入 SO₄²⁻ 可制备出 SO₄²⁻/TiO₂-凹凸土固体超强酸催化剂^[20]用于催化对羟基苯甲酸与丙醇反应合成尼泊酸丙酯,产品收率为 93.1%,与 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂相比,成本更低也易回收。王薇等^[21]将 ZrO₂ 负载在凹凸土上,随后硫酸处理得到 SO₄²⁻/ZrO₂-凹凸土固体酸催化剂,并将其用于催化生物柴油的制备,生物柴油产率达到 87.8%,催化剂可重复使用 3 次。

2.3 负载杂多酸的凹凸土催化剂

磷钨酸和硅钨酸杂多酸比传统的质子酸如硫酸酸性强、催化活性好、污染小,然而极易溶于有机溶剂造成回收困难。常玥等^[22]采用回流蒸发吸附法将 12-硅钨酸负载在凹凸土上得到硅钨酸-凹凸土复合催化剂,硅钨酸与凹凸土相互作用但仍保持 keggin 结构,在 115℃、正丁醇与乙酸摩尔比为 1:1.1 和带水剂环己烷 6 mL 条件下,反应时间 70 min,即可得到 77.3% 的产率。多次使用后,杂多酸有一定流失,但仍具有一定活性。随后十二磷钨杂多酸^[23]也被负载在凹凸土上,在 105℃、正丁醇与乙酸摩尔比为 1:1.2 和带水剂环己烷 6 mL 条件下,反应时间 80 min,可得到 99.8% 的产率,产物选择性为 100%。

2.4 负载金属盐的凹凸土催化剂

将 TiCl₄ 负载在凹凸土上制备的催化剂具有乙烯聚合活性,可催化乙烯聚合形成聚乙烯/黏土复合材料^[24],催化剂活性随载体凹凸土焙烧温度提高呈上升趋势,然而过高的焙烧温度破坏了凹凸土晶体结构,导致催化剂比表面积减少,也不利于活化黏土活性的提高。添加烷基铝处理凹凸土,使凹凸土晶体更疏松分散,可提高催化剂的催化效率。双金属活性组分 MgCl₂/THF/TiCl₄ 也可负载在凹凸土微球上得到球形高效乙烯聚合催化剂^[25],用于乙烯均聚和共聚反应。该催化剂活性组分均匀分散在凹凸土晶须上和晶须纤维形成的空隙中,在适当温度下,提高凹凸土焙烧温度可增加催化活性。载体凹凸土的球形形貌使该催化剂具有更高的聚合活性,其形貌被产物聚合物很好地复制。

负载型茂金属催化剂是聚烯烃研究的热点之一,它克服了均相茂金属催化体系产品易粘锅的缺点,但催化活性相对较低。严小伟等^[26]将二氯二茂钛 (Cp₂TiCl₂) 负载在凹凸土上制备出负载型 Cp₂TiCl₂/凹凸土催化剂并将其用于催化乙烯聚合。对载体凹凸土进行热活化脱除配位结晶水可增加 Lewis 酸性,因而提高了负载型凹凸土茂金属催化剂活性。在相同聚合条件下,直接负载型催化剂活性高于载体化学修饰型催化剂,甚至高于均相 Cp₂TiCl₂ 催化剂;得到的聚合产物分子质量和熔点也低于载体化学修饰催化剂。

Zhang 等^[27]采用浸渍法将 Co²⁺ 掺入凹凸土晶体中后煅烧,Co 元素与凹凸土中 Al、Fe 元素在高温下作用导致尖晶石结构 CoAl₂O₄、CoFe₂O₄ 的生成,制备出 Co 掺杂凹凸土复合催化剂用于纯液相环己烷的氧化,凹凸土中 Al、Fe 元素使 CoFe₂O₄ 在相对较低的

温度(400℃)下生成,由于生成的 CoFe_2O_4 和 Co_3O_4 的相互作用,其催化效果比纯 CoFe_2O_4 或 Co_3O_4 的要好。

2.5 负载生物酶的凹凸土催化剂

凹凸土具有较大的比表面积,生物相容性较好,可用作医药载体。将生物酶如脂肪酶^[28]负载在凹凸土上制备的固定化脂肪酶凹凸土复合催化剂,催化效率高,反应条件温和、简化了提纯工艺,易于实现连续反应和工业化生产。与游离脂肪酶相比,耐温性能和对 pH 的适应性都有所提高,用于催化橄榄油水解,效果很好,可重复使用。

3 结语

综上所述,与其他多孔材料相比,对凹凸土催化剂及其负载型催化剂的研究相对较少,研究分散且深度有限,且往往关注于催化活性组分的催化活性,对凹凸土的协同作用研究较少。如何充分发挥凹凸土对阳离子、极性分子和极性有机物的较强的吸附能力以及大比表面积和热稳定性好的优点,提高凹凸土与催化活性组分的协同效应,是制备出高效凹凸土及其负载型催化剂的关键所在,也是今后凹凸土及其负载型催化剂研究开发的难点和重点。

参考文献

- [1] Araujo M D M, Ruiz J A C, Melo M A F, *et al.* Preparation and characterization of Lanthanum palygorskite clays as acid catalysts [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 344: 352 - 355.
- [2] 仰榴青,王甲亮,孟中岳. 负载 MgO 凹凸棒土的催化活性[J]. *石油化工*, 1991, 20(12): 830 - 835.
- [3] Joy B, Ghosh S, Padmaja P, *et al.* A facile 1,2 proton migration of chalcone epoxide using acid activated palygorskites [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6: 573 - 577.
- [4] Lei Z Q, Zhang Q H, Luo J J, *et al.* Baeyer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by Sn-attapulgite [J]. *Tetrahedron Letters*, 2005, 46: 3505 - 3508.
- [5] Lei Z Q, Zhang Q H, Wang R M, *et al.* Clean and selective Baeyer-Villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by Sn-attapulgite [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, 691: 5767 - 5773.
- [6] Araujo M D M, Ruiz J A C, Melo M A F, *et al.* Preparation and characterization of terbium palygorskite clays as acid catalysts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 38: 345 - 349.
- [7] 张丽娟,董文萍,陈耀强,等. 胶溶法制备改性氧化铝的结构和织构特点[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(5): 968 - 970.
- [8] 仰榴青,王甲亮,孟中岳. Ni-凹凸棒土催化剂的表征及催化性能[J]. *石油化工*, 1991, 20(11): 750 - 754.
- [9] 李永文,孙鲲鹏,许健,等. 新型改性凹凸棒土负载的 Ni-B 合金催化剂在甲乙酮氨化中催化性能的研究[J]. *分子催化*, 2005, 19(5): 342 - 345.
- [10] Miao S D, Li Z M, Zhang Z F, *et al.* Ionic liquid-assisted immobilization of Rh on attapulgite and its application in cyclohexene hydrogenation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 2185 - 2190.
- [11] Gao X, Xu J. A new application of clay-supported vanadium oxide catalyst to selective hydroxylation of benzene to phenol [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 33: 1 - 6.
- [12] Cao J L, Shao G S, Wang Y, *et al.* CuO catalysts supported on attapulgite clay for low-temperature CO oxidation [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 2555 - 2559.
- [13] 胡春,王怡中. 凹凸棒负载 TiO_2 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(1): 123 - 125.
- [14] 陈天虎,史晓莉,彭书传. 凹凸棒石- TiO_2 纳米复合材料的制备和表征[J]. *硅酸盐通报*, 2005(1): 112 - 114.
- [15] 彭书传,谢晶晶,庆承松,等. 负载 TiO_2 凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(10): 1208 - 1212.
- [16] 陈菊霞,彭书传,庆承松,等. 水解方法对坡缕石负载 TiO_2 光催化性能的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, 26(6): 544 - 548.
- [17] Zhao D, Zhou J, Liu N. Surface characteristics and photoactivity of silver-modified palygorskite calys coated with nanosized titanium dioxide particles [J]. *Materials Characterization*, 2007, 58: 249 - 255.
- [18] Zhang L, Lv J, Zhang W, *et al.* Photo degradation of methyl orange by attapulgite- SnO_2 - TiO_2 nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 294 - 300.
- [19] 成莉燕,杨武,薛再兰,等. 坡缕石负载 ZnO_2 - SnO_2 光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. *西北师范大学学报:自然科学版*, 2008, 44(4): 86 - 90.
- [20] 钱运华,金叶玲,陈静,等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ -凹凸棒土催化合成尼泊酸丙酯的研究 [J]. *食品工业科技*, 2007, 28(11): 189 - 191.
- [21] 王薇,李瑞,严世强. 改性凹凸棒土用于制备生物柴油 [J]. *辽宁化工*, 2007, 36(7): 433 - 436.
- [22] 常玥,刘彦,吴婷婷. 坡缕石负载硅钨酸催化合成乙酸正丁酯 [J]. *河南理工大学学报:自然科学版*, 2007, 26(6): 720 - 724.
- [23] 刘彦,常玥,查飞. 坡缕石固载磷钨杂多酸催化合成乙酸正丁酯的研究 [J]. *西北师范大学学报:自然科学版*, 2008, 44(2): 79 - 82.
- [24] 荣峻峰,景振华,洪晓宇. 黏土矿物用于乙烯聚合催化剂的研究: I. 以凹凸棒粘土为载体的乙烯聚合催化剂 [J]. *石油化工*, 2003, 32(12): 1032 - 1036.
- [25] 荣峻峰,景振华,洪晓宇. 黏土矿物用于乙烯聚合催化剂的研究: II. 凹凸棒粘土微球负载 $\text{MgCl}_2/\text{THF}/\text{TiCl}_4$ 制备乙烯聚合催化剂 [J]. *石油化工*, 2004, 33(1): 28 - 32.
- [26] 严小伟,王靖岱,单奕彬,等. Cp_2TiCl_2 /坡缕石黏土负载型催化剂催化乙烯聚合的特性 [J]. *化工学报*, 2007, 58(7): 1726 - 1735.
- [27] Zhang Y, Li Z, Sun W, *et al.* Co-doped attapulgite catalyzed solvent-free oxidation of cyclohexane using molecular oxygen [J]. *Catalysis Letter*, 2009, 129: 222 - 227.
- [28] Huang J H, Liu Y F, Wang X G. Influence of differently modified palygorskites in the immobilization of a lipase [J]. *Journal of Molecular Catalyst B: Enzymatic*, 2008, 55: 49 - 54. ■