

纳米片状固体碱氧化物的制备及其催化性能研究

韩洪晶^{1,2} 李金鑫^{1,2} 于加蒙^{1,2} 王海英^{1,2} 张亚男^{1,2} 陈彦广^{1,2}

(1.东北石油大学化学化工学院,大庆 163318;

2.黑龙江省石油与天然气化工省重点实验室,大庆 163318)

摘 要 采用水热合成法制备了一系列铜掺杂镁铝水滑石(LaMgAl-LDHs)前体,并通过焙烧制备了铜镁铝固体碱氧化物(LaMgAlO_x)催化剂。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TG)对前体及催化剂的晶型、形貌及热稳定性进行了表征,并在乙醇-水溶剂体系中对其中催化解聚木质素磺酸钙(CLS)性能进行了评价,采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对 CLS 催化解聚的液相产物进行定性和定量分析。结果表明,制得的 LaMgAlO_x 具有立方晶相,形貌为片状结构,粒径大小 100~200nm,在 La 掺杂量为 15%(wt,质量分数)条件下,在催化解聚过程中,液体产物收率达到 46.26%,酚类化合物选择性为 60.80%,反应后的 LaMgAlO_x 经氧化再生后,仍然具有较高的催化活性和结构稳定性。

关键词 铜掺杂,固体碱氧化物,木质素磺酸钙,催化解聚,酚类化合物

Preparation and catalytic property of nano-scale solid base oxide

Han Hongjing^{1,2} Li Jinxin^{1,2} Yu Jiameng^{1,2} Wang Haiying^{1,2}
Zhang Yanan^{1,2} Chen Yanguang^{1,2}

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering,Daqing 163318;2.Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology,Northeast Petroleum University,Daqing 163318)

Abstract La doped MgAl hydrotalcites (LaMgAl-LDHs) were prepared by hydrothermal method. The solid base oxide (LaMgAlO_x) catalysts were obtained by calcining the hydrotalcite. The crystal structure, apparent morphology and thermogravimetric of the hydrotalcite and catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (TG). Catalytic performance for producing aromatic compound from calcium lignosulfonate (CLS) via catalysis was evaluated in ethanol-water solvent system. The liquid phase products of CLS catalytic depolymerization were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the LaMgAlO_x was cubic crystal phase, the morphology was flake, and the grain size was 100-200nm. When the La doped 15wt%, the yield of liquid products was 46.26%, the phenolic compounds selectivities were 60.80%. The LaMgAlO_x catalyst was regenerated by oxidation to removing the coke coated on the surface and exhibited the better catalytic activity and the high structural stability.

Key words La doping, solid base oxide, calcium lignosulfonate, catalytic depolymerization, phenolic compound

随着能源需求的不断提高和化石能源的日渐枯竭,开发环境友好的可再生资源已成为研究热点,生物质因具有储量丰富、污染小、低温室效应等优点越来越受到人们的关注。木质素是数量上仅次于纤维素的第二大可再生资源。在酸性亚硫酸盐制浆造纸工业中会产生大量副产物木质素磺酸钙(CLS),木质素磺酸钙中含有丰富的官能团^[1],较低的碳含量及氮含量,较高的硫含量,较丰富的愈创木基(G型)、紫丁香基(S型)和对羟基苯基(H型)结构单元^[2],这些结构单元由醚键(β -O-4, 4-O-5, α -O-4)和 C-C 键(5-5, β -5, β -1, β - β)连

接^[3],可以作为生产高附加值精细化学品的原料。在催化作用下,木质素结构单元间的连接键和相对不稳定的醚键易发生断裂,可以获得低分子量的酸、芳香类和烃类化合物,并产生少量气体。将 CLS 转化为低分子量化学品,是实现其高值化和资源化利用的有效途径之一。

近年来,由于水热体系的不断开发完善,越来越多的学者将目光投向了水热体系解聚木质素制备小分子化合物^[4-6]。Kim 等^[7]在乙醇水热体系下解聚木质素,研究反应条件对解聚产物的影响,结果发现,在温度 350℃,反应 40min,初始氢气压力

基金项目:国家自然科学基金(51674089,21908021);黑龙江省杰出青年基金(批准号 JC2018002);东北石油大学青年基金(2018QNL-17)

作者简介:韩洪晶(1980-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事废弃物处理及资源化利用。

3MPa,溶剂与木质素的配合比为 100mL:1g 条件下,酚类化合物收率最高。过渡金属具有优异加氢能力,可促进木质素解聚。Huang 等^[8]考察了以水滑石为前体通过焙烧制备铜镁铝氧化物(CuMgAlO_x)催化剂,在乙醇水热体系下催化解聚木质素,产物大多为芳香族化合物,单体收率可达 23%,其中,乙醇作为封端剂,通过 O—和 C—的烷基化反应来稳定高活性的酚类中间体,有效减少了焦炭的形成。以水滑石为前体制备的复合金属氧化物催化剂,不但可以保持其原有的结构及碱性,而且增加了掺杂金属的活性。稀土金属与碱土金属氧化物一样具有碱性,将稀土金属掺杂到氧化物中,能有效提高氧化物的碱性^[9]。同时,稀土金属镧(La)能够提高催化剂活性组分的分散度和稳定性^[10],对木质素的催化解聚具有促进作用。本研究采用水热法制备类水滑石,焙烧后得复合金属氧化物催化剂,以稀土金属 La 为改性剂,以乙醇-水为水热溶剂体系,考察 La 掺杂量对木质素磺酸盐解聚的影响规律,并对解聚产物进行分析,为 CLS 催化解聚的反应机理研究提供基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

CLS,北京联合石油化工有限公司;六水合硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水合硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

高温高压反应釜(YGYF-A-100mL 型),巩义市英裕博研仪器设备厂;真空干燥箱(DZ-1BC II 型),天津市泰斯特仪器有限公司;聚四氟乙烯反应釜(100mL 型),西安仪贝尔仪器设备有限公司;马弗炉(ZY-MB 型),洛阳中苑实验电炉厂;旋转蒸发仪(R214 型),上海申生科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510LV 型),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD,D8 VENTURE 型),德国布鲁克公司;热重分析仪(TG,TGA-4000 型),美国 Perkin Elmer 公司;气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,GC 6890-MS 5973N 型),美国安捷伦公司。

1.2 催化剂的制备

采用水热法制备不同镧(La)掺杂量的镁铝(MgAl)水滑石,按照相应的化学剂计量配合比,称取适量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于聚四氟乙烯反应釜(100mL 型,西安仪贝尔仪器设备有限公司)中,加入 50mL

去离子水,充分搅拌至全部溶解,逐滴加入 2mol/L NaOH 调节溶液至 $\text{pH}=10$,180℃条件下晶化 24h,冷却至室温,取出产物,洗涤,干燥,得到镧掺杂镁铝水滑石(LaMgAl-LDHs),并采用马弗炉(ZY-MB 型,洛阳中苑实验电炉厂)600℃焙烧 6h,得到镧镁铝固体碱氧化物(LaMgAlO_x)催化剂。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,TD8 VENTURE 型,德国布鲁克公司)分析样品的晶相。采用热重分析仪(TG,TGA4000 型,美国 Perkin Elmer 公司)对样品的热性能进行测试,以 15℃/min 从 98℃升至 800℃,N₂ 气体流量 100mL/min。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6510LV 型,日本电子株式会社)对样品的形貌进行观察。采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,GC 6890-MS 5973N 型,美国安捷伦公司)对液相产物进行分析。

称取 CLS 和催化剂按 2:1 配合比混合溶解至 60mL 乙醇-水混合溶液中(乙醇体积分数为 65%,下同),采用高温高压反应釜(YGYF-A-100mL 型,巩义市英裕博研仪器设备厂)密封,并用 N₂ 置换釜内空气,密封,在 250℃条件下反应 4h。用水冷却至室温,将釜内物料全部转移至烧杯中,过滤,液相产物采用旋转蒸发仪(R214 型,上海申生科技有限公司)旋转蒸发除去乙醇,酸化,并用 60mL 乙酸乙酯分 3 次萃取,萃取相除水,旋蒸得到液体产物质量(W_L),以乙酸乙酯稀释,并采用气相色谱质谱联用仪(GC-MS,GC 6890-MS 5973N 型,美国安捷伦公司)进行测试。剩余水相及固体残渣(包括未反应木质素、结焦和催化剂),采用真空干燥箱(DZ-1BC II 型,天津市泰斯特仪器有限公司)干燥后,称重计算残渣质量(W_S)。残渣收率和液体产率的计算见式(1)、式(2)。

$$Y_{LP} = (W_L/W_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{SR} = (W_S - W_C)/W_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, Y_{LP} 为液体产率,%(wt,质量分数,下同); W_L 为液体产物的质量,g; W_0 为木质素磺酸钙的质量,g; Y_{SR} 为转化率,%; W_S 为固体产物的质量,g; W_C 为催化剂的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

LaMgAl-LDHs 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, LaMgAl-LDHs 的主要衍射峰为典型的水滑石特征峰,说明产物主要为 LaMgAl-LDHs ,随着

La 掺杂量的增大, LaMgAl-LDHs 的结晶度变低, 平均晶粒尺寸逐渐变小; 由于 La^{3+} 半径远大于 Al^{3+} 半径, 掺杂 La^{3+} 将导致水滑石层板出现一定程度的变形, 从而使水滑石晶体结晶度变差; 同时, La 具有相分散的作用^[11], 使得(003)晶面的衍射峰半峰宽变小, 平均晶粒尺寸变小; 除水滑石晶相外, 还有微量的其他晶相, 为未反应完全的氢氧化物对应的晶相, 如氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 等。

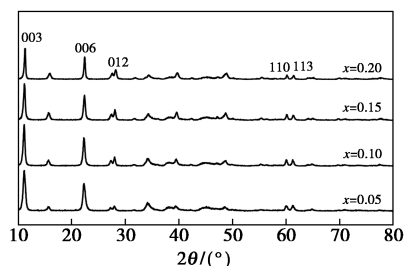


图 1 LaMgAl-LDHs 的 XRD 谱图

LaMgAl-LDHs 焙烧前后的 XRD 谱图及 SEM 图见图 2。从图可以看出, LaMgAl-LDHs 经 600℃ 焙烧 6h 条件下, 制得的铜镁铝固体碱氧化物 (LaMgAlO_x) 中水滑石特征峰全部消失, 出现了氧化镁 (MgO) 的特征峰, 说明 LaMgAl-LDHs 经焙烧后形成了 LaMgAlO_x , 产物没有出现三氧化二镧 (La_2O_3) 和三氧化二铝 (Al_2O_3) 的特征峰, 由于 La^{3+} 和 Al^{3+} 在产物中分散程度较高, 为无定形状态。图中小图为 LaMgAl-LDHs 焙烧前后的 SEM 图, 从图中小图可以看出, LaMgAl-LDHs 焙烧前后均呈现片状形貌, 且粒径大小未出现明显改变, 粒径为 100~200nm。

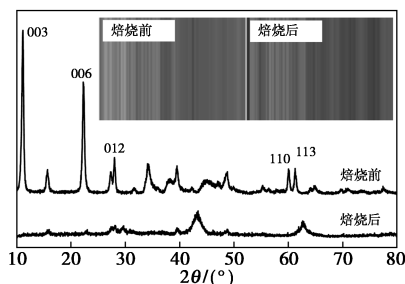


图 2 LaMgAl-LDHs 焙烧前后的 XRD 谱图及 SEM 图

2.2 热重分析

LaMgAl-LDHs 的 TG 曲线见图 3。从图可以看出, LaMgAl-LDHs 样品的热分解过程主要分为 3 个阶段, 第一阶段发生在温度小于 220℃, 主要归因于 LaMgAl-LDHs 脱除物理吸附水, 这一阶段 LaMgAl-LDHs 的层状结构并未遭到破坏, 在含有阴离子的溶液中仍可恢复其晶体结构; 第二阶段的

发生在 220~420℃ 之间, 主要是水滑石层板间结晶水和碳酸盐的脱除; 最后阶段主要是归属于 LaMgAl-LDHs 表面羟基的脱除, 同时层板结构逐渐塌陷, 形成稳定的 LaMgAlO_x 。

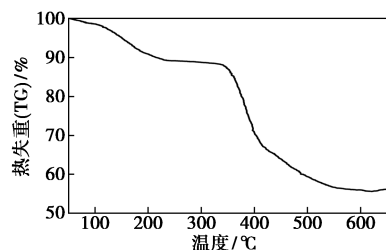


图 3 LaMgAl-LDHs 的 TG 曲线图

2.3 LaMgAlO_x 催化解聚 CLS 性能分析

2.3.1 La 掺杂量对残渣收率和液体产率的影响

在反应温度为 250℃, 催化剂:CLS 的质量配合比为 1:2, 反应时间 4h, 乙醇浓度 65% (体积分数) 条件下, La 掺杂量对残渣收率和液体产率的影响见图 4。从图可以看出, 随着 La 掺杂量的增加, 木质素的残渣收率呈先降低后增大态势, 在 La 掺杂量为 15% 条件下木质素的残渣收率最低, 为 39.90%, 液体产率达到 46.26%, 原因可能因 La 的加入提高了催化剂表面的碱性^[12], 因此 La 掺杂量增大条件下液体产率提高, 但是 La 含量过高, 则抑制了乙醇重整^[13], 因此液体产率下降, 残渣收率增加。

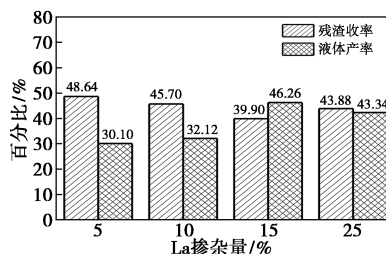


图 4 La 掺杂量对残渣收率和液体产率的影响

2.3.2 液相产物分析

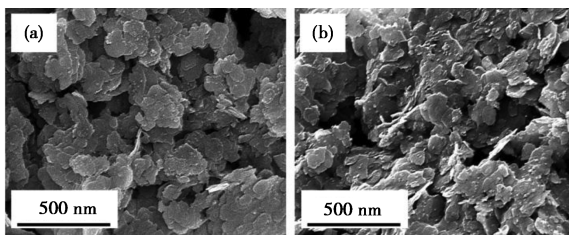
CLS 解聚液相产物分析见表 1。从表 1 可知, 木质素解聚液相产物较为复杂, 主要为酚类、醇类、苯类和酯类化合物, 液相产物中酚类物质含量最多, 主要为 H 型 (苯酚、2,6-二甲氧基苯酚) 占比 22.80%, G 型 (愈创木酚、4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚) 占比 38.00%。这说明 CLS 中含有 H 型和 G 型结构单元, 以 G 型结构单元为主。大量的邻苯二甲酸正丁辛酯占比 32.19%, 可能是由于生成的邻苯二酚与生成的小分子物质聚合产生的。反应体系中以乙醇为供氢溶剂, 促进了醚键的断裂, 生成了大量酚类化合物。同时, 乙醇溶剂在反应中起到封端剂的作用。

表 1 CLS 解聚液相产物分析

保留时间/min	化合物名称	相对含量/%
7.6	苯酚	9.45
9.5	4-乙基-1-辛炔-3-醇	2.56
11.5	愈创木酚	33.88
16.8	4-甲基愈创木酚	1.01
20.1	4-乙基愈创木酚	3.11
23.3	2,6-二甲氧基苯酚	13.35
30.1	1,4-甲氧基-2,3-二甲苯	2.59
42.0	异戊酸香叶酯	1.85
50.1	邻苯二甲酸正丁辛酯	32.19

2.4 催化剂再生分析

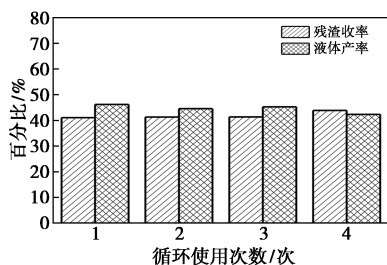
热稳定性是催化剂好坏的一个重要因素。LaMgAl-LDHs 焙烧前后的 SEM 图见图 5。从图可以看出,LaMgAl-LDHs 经 600℃ 焙烧 6h 进行再生,再生后的 LaMgAlO_x 催化剂呈片状、多孔网状结构,可能是由于催化剂在同木质素的反应过程中,木质素残渣附着在催化剂表面,使原本分散的催化剂产生了堆积。

图 5 LaMgAlO_x 再生前后的 SEM 图

[(a) 催化剂; (b) 再生后催化剂]

2.5 循环使用性能分析

LaMgAlO_x 催化剂循环使用效果对比图见图 6。从图可以看出,随着 LaMgAlO_x 催化剂循环使用次数的增加,液相产率稍有下降,但经过 4 次循环使用后液相产率仍高达 42.34%。这说明 LaMgAlO_x 催化剂具有较高的稳定性及催化活性。

图 6 LaMgAlO_x 催化剂循环使用效果对比图

3 结论

采用水热法制备 La 掺杂的 MgAl 水滑石,成功制得 LaMgAlO_x 催化剂。由于 La³⁺ 半径远大于

Al³⁺ 半径,La 掺杂量增大导致 MgAl 水滑石层板出现一定程度的变形,致使 MgAl 水滑石的结晶度变低,粒径尺寸变小。La 的引入有利于提高液体产物收率,La 掺杂量为 15% 条件下,产物中酚类化合物占 60.80%。LaMgAlO_x 催化剂反应后,经 600℃ 焙烧 6h 进行氧化再生,其晶型、形貌未发生明显改变。LaMgAlO_x 催化剂循环使用 4 次后,液相产率仍高达 42.34%,LaMgAlO_x 催化剂仍具有良好的催化活性。

参考文献

- [1] Mansouri N E E, Salvadó J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins[J]. Industrial Crops & Products, 2007, 26(2): 116-124.
- [2] 李计彪, 武书彬, 徐绍华. 木质素磺酸盐的化学结构与热解特性[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(2): 23-28.
- [3] Kang Shimin, Li Xianglan, Fan Juan, et al. Hydrothermal conversion of lignin: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013(27): 546-558.
- [4] Wen D, Jiang H, Zhang K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production[J]. Progress in Natural Science (Materials International), 2009, 19(3): 273-284.
- [5] Rahimi A, Ulbrich A, Coon J J, et al. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics[J]. Nature, 2014, 515(7526): 249-252.
- [6] Deepa A K, Dhepe Pares L. Solid acid catalyzed depolymerization of lignin into value added aromatic monomers[J]. RSC Advances, 2014, 4(25): 12625-12629.
- [7] Kim J Y, Oh S, Hwang H, et al. Effects of various reaction parameters on solvolytic depolymerization of lignin in sub- and supercritical ethanol[J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 1755-1764.
- [8] Huang X, Korányi T I, Boot M D, et al. Catalytic depolymerization of lignin in supercritical ethanol[J]. Chemosuschem, 2014, 7(8): 2276-2288.
- [9] 覃志强, 高文桂, 王华, 等. 稀土助剂 Pr 改性 Cu/Zn/ZrO₂ 合成甲醇催化剂的催化性能[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 820-823.
- [10] Lin M G, Yang C, Wu G S, et al. Structure and catalytic performance of Mn- and La-modified Cu/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(7): 591-595.
- [11] 王青青, 包桂蓉, 马依文, 等. La 改性 Cu-Mn-Al 催化剂超临界甲醇中催化木质素液化性能研究[J]. 材料导报, 2016, 30(14): 44-48.
- [12] Liao Y, Li F, Dai X, et al. Solid base catalysts derived from Ca-M-Al (M = Mg, La, Ce, Y) layered double hydroxides for dimethyl carbonate synthesis by transesterification of methanol with propylene carbonate[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(11): 1860-1869.
- [13] Warner G, Hansen T S, Riisager A, et al. Depolymerization of organosolv lignin using doped porous metal oxides in supercritical methanol[J]. Bioresource Technology, 2014, 161: 78-83.

收稿日期: 2018-07-10

修稿日期: 2019-09-24