

文章编号:1673-5005(2009)02-0127-07

基于原位生长法的 MgAl 水滑石制备及在铂基脱氢催化剂中的应用

李彦鹏^{1,2}, 刘大鹏², 刘晨光^{1,2}

(1. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555; 2. 中国石油大学 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要:在成型 γ - Al_2O_3 载体孔道内采用尿素原位生长的方法制备 MgAl 水滑石材料(LDH),采用 X 射线衍射(XRD)、差热-热重(TG-DTA)以及扫描电镜(SEM)等手段对合成的材料进行表征,重点考察了 Pt/LDO(Mg(Al)O 复合氧化物)催化剂在环己酮二聚物脱氢制备邻苯基苯酚(OPP)反应中的性能。结果表明: Al_2O_3 载体颗粒的壳层形成了“花瓣状”发达孔结构,经过 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧仍能基本维持;相对于传统浸渍法制备的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 载体,原位生长法制得的 LDO 载体中,镁物种粒径更小而碱性略低;Pt/LDO 催化剂相对 Pt/ Al_2O_3 以及 Pt/MgO- Al_2O_3 催化剂不但具有优良的 OPP 选择性(超过 90%),而且更具有特别优异的活性稳定性。

关键词:原位生长; 镁铝水滑石; 镁铝复合氧化物; 铂; 脱氢催化剂

中图分类号:TE 624.91

文献标识码:A

Preparation of MgAl hydrotalcite based on in-situ generation method and application in Pt-based dehydrogenation catalyst

LI Yan-peng^{1,2}, LIU Da-peng², LIU Chen-guang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: MgAl hydrotalcite materials (LDH) were prepared in moulding pore path of γ - Al_2O_3 supporter through urea in-situ generation method and characterized by means of XRD, TG-DTA and SEM. The performance of Pt/LDO catalysts was inspected in OPP preparation from cyclohexanone dimer dehydrogenation. The results indicate that the "petal-like" structure is formed in the shell of Al_2O_3 supporter during reaction and this structure can be maintained even after calcination at 500 $^{\circ}\text{C}$. Compared with the conventional $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ supporter using impregnation method, LDO supporter prepared by in-situ generation method is characterized by smaller particle size of Mg and relatively lower basicity. Pt/LDO catalysts have remarkably higher OPP selectivity (over 90%) as well as excellent stability compared with Pt/ Al_2O_3 and Pt/MgO- Al_2O_3 catalyst.

Key words: in-situ generation; MgAl hydrotalcites; MgAl composite oxides; platinum; dehydrogenation catalyst

邻苯基苯酚(OPP)是一种重要的有机化工产品^[1-2],可用做塑料的热稳定剂、水果蔬菜的防腐保鲜剂,也可用于生产非离子型乳化剂以及合成染料、水基切削液^[3]等。生产 OPP 主要采用环己酮缩合脱氢法^[4],其中第二步脱氢反应是该工艺的关键。针对环己酮二聚物脱氢催化剂的研究主要集中于对 Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂的碱金属助剂改性方面^[5-7],而对于改性 γ - Al_2O_3 载体用于脱氢催化剂的研究开展甚少。镁铝水滑石(layered double hydrotalcite, LDH)是一种新型的催化材料,在许多领域得到了应

用^[8-9],由其焙烧得到的 Mg(Al)O 复合氧化物(layered double oxides, LDO)同样是一种具有研究价值的催化剂载体,并已在铂基贵金属催化剂中得到了一定的应用^[10-15]。目前少量以焙烧后的镁铝水滑石(即 LDO)负载铂催化剂用于二聚物脱氢体系的研究报道^[16-17]中其催化活性并不理想,而且其水滑石前体的合成方法采用了普通的碱液共沉淀法,所形成的孔道分布有局限而且载体本身不易成型,仍然有很大的提高空间。笔者在制备好的 γ - Al_2O_3 载体孔道内以尿素原位水热晶化法制备 MgAl 水滑石

收稿日期:2008-11-23

作者简介:李彦鹏(1979-),男(汉族),山东东明人,讲师,博士,主要从事催化剂开发与催化新材料等方面的研究。

材料,将其焙烧后得到的 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 复合氧化物作为脱氢催化剂的载体,考察其在环己酮二聚物脱氢制备邻苯基苯酚(OPP)反应中的性能。

1 实验

1.1 脱氢催化剂的制备

实验所用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体以及普通浸渍法制备的 $\text{Pt}/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法见文献[18],所有脱氢催化剂铂组分的引入均以适量氯铂酸溶液(质量分数为1%)用等体积浸渍法制备得到。

在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔道内用尿素原位晶化法合成 MgAl 水滑石材料^[19-20]。制备工艺如下:首先称取一定质量焙烧好的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,根据要制备的复合氧化物中的 MgO 含量计算出相应的硝酸镁的用量,根据选择的尿素与镁盐的摩尔比($n(\text{urea})/n(\text{Mg})$)确定尿素的用量,然后将尿素与硝酸镁在满足 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体等体积浸渍用量的去离子水中溶解,将得到的溶液倒入已加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的不锈钢晶化釜中,在烘箱中 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热晶化 6 h,即可得到 MgAl 水滑石材料。根据最终复合载体中 MgO 的负载量和投料中的 $n(\text{urea})/n(\text{Mg})$,分别命名为 LDH-1, LDH-2 和 LDH-3,其 MgO 质量分数分别为 10%, 10% 和 13%,对应的 $n(\text{urea})/n(\text{Mg})$ 依次为 2:1, 3:1 和 2:1。由制得的 MgAl 水滑石在空气中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧分解 4 h 得到作为载体使用的 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 复合氧化物,依次命名为 LDO-1, LDO-2 和 LDO-3。

1.2 脱氢反应装置及反应条件

环己酮二聚物的脱氢反应在自制常压微反仪上进行,反应条件为:催化剂填量 10 mL,反应温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$,空速 0.5 h^{-1} ,氢气气氛(流速 $30\text{ mL}/\text{min}$)。催化剂于氢气气氛中 $350\text{ }^\circ\text{C}$,还原 2 h 后再进料,进料后间隔一段时间取样一次,取样 72 h 后反应停止。

1.3 分析与表征

气相色谱(GC)。气相色谱仪型号为安捷伦 6820,操作条件为:SE-30 弹性石英毛细管柱,汽化室温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$,柱温起始 $80\text{ }^\circ\text{C}$,保持 1 min 后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 10 min,用 FID 检测。气体流量如下: N_2 为 $30\text{ cm}^3/\text{min}$, H_2 为 $30\text{ cm}^3/\text{min}$,空气为 $280\text{ cm}^3/\text{min}$ 。

X 射线衍射分析(XRD)。所有样品的 XRD 分析使用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert MPD Pro 型 XRD 分析仪,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线,管电压 45 kV,管电流 40 mA, 2θ 采样范围为 $5^\circ \sim 75^\circ$ 。

差热-热重分析(TG-DTA)。采用北京分析仪器

厂的 WCT-2 型微机差热-热重天平。测试时使用 N_2 气氛,温度考察范围为室温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

扫描电子显微镜分析(SEM)。样品形貌分析采用 Philips XL30E 型扫描电镜,加速电压 10 kV。

红外光谱(FT-IR)。采用红外的方法测定改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料的酸性,每个样品 L 酸和 B 酸的定量分析测量方法见文献[21]。

N_2 吸附-脱附(BET)。采用美国 Micromeritics TRISTAR 3000 多功能吸附仪测定样品的孔径、孔容、表面积等物性。

程序升温还原(TPR)。使用美国 Quantachrome CHEMBET-3000 型 TPD/TPR 分析仪。TPR 分析采用 10% H_2/Ar 混和气,气速 $120\text{ mL}/\text{min}$,升温范围为室温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,固定每次样品装量均为 0.20 g。

2 结果分析

2.1 原位生长 MgAl 水滑石的合成与表征

在高于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,尿素在水溶液中会发生水解反应^[19],水解过程中生成的 OH^- 可以将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格中的 Al^{3+} 转变成为 AlO_2^- 而进入到孔内的溶液中,从而提供了合成 MgAl 水滑石 LDH 反应所需要的铝源,同时 OH^- 也提供了生成水滑石沉淀的碱性环境,保证了 LDH 的合成反应顺利进行。

2.1.1 XRD 分析

几种制备的 MgAl 水滑石材料的晶相分析见图 1。

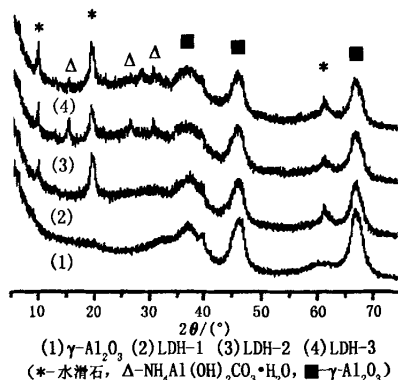


图1 原位生长的 MgAl 水滑石的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectrogram of MgAl hydrotalcites based on in-situ generation

图1中位于 2θ 为 9.88° , 19.42° 和 60.94° (晶面间距 $d = 0.894, 0.457, 0.152\text{ nm}$) 处的几个衍射

峰分别归属于 MgAl 水滑石层状结构的 003, 006 和 110 晶面的衍射峰^[22-23], 其他位置的 XRD 衍射峰由于与 γ - Al_2O_3 的衍射峰位置重合且相对强度较弱而无法看出。但是, 相对于规整的 MgAl 水滑石材料, 采用原位生长法制备的 LDH 材料的衍射峰强度较弱(尤其是 003 晶面的主衍射峰), 这说明其具有一定的规整度但层状结构并不十分完善。当母液中的 $n(\text{urea})/n(\text{Mg})$ 较大(LDH-2)或者镁含量较高(LDH-3)时, 所制得的材料中出现了 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 物种的混晶($2\theta = 15.16^\circ, 26.04^\circ$ 和 26.77° 等)。其原因可能是尿素的水解为连续过程, 最初水解得到的 OH^- 将 γ - Al_2O_3 表面晶格中的 Al^{3+} 溶解到孔内溶液中, 同时提供生成沉淀的碱性环境, 这时 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 可以被沉淀, 而随着 Mg^{2+} 的完全沉淀, 被溶解的 Al^{3+} 与溶液中的 $\text{NH}_4^+, \text{OH}^-, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 等共同作用生成了 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[19]。虽然该物种会影响制备的 LDH 材料的相对纯度, 但其焙烧产物依然是 Al_2O_3 物种, 因此对于后面用作催化剂载体的 LDO 混合氧化物而言没有明显影响。

2.1.2 TG-DTA 分析

一般标准的 MgAl 水滑石样品的 DTA 曲线上会出现两个吸热峰^[23-24]: 250°C 左右的较大的吸热峰源自于水滑石结构层间水的脱离, 而位于 432°C 处的吸热峰归属于金属氢氧化物层内的 $-\text{OH}$ 基团以及

层间碳酸根的分解。图 2 是制得的 LDH-1 样品的 TG-DTA 分析结果。

将图 2 与文献[19]对比可以发现二者基本吻合, 采用原位合成的 LDH 样品的 TG 曲线上有两个明显的失重台阶, 而对应的 DTA 曲线上有一个较为明显的吸热峰(260°C), 对应着水滑石层间水的脱离^[23], 没有发现在 400°C 左右的对应着层板内羟基及层间碳酸根阴离子脱除时的吸热峰。这可能是由于采用原位晶化法合成的材料中 LDH 的含量相对较少, 层板结构并不完善所致。

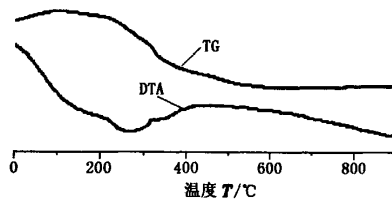


图 2 LDH-1 的 TG-DTA 分析图

Fig. 2 TG-DTA curve of sample LDH-1

2.1.3 SEM 分析

由于制备的水滑石材料是由镁在 Al_2O_3 载体颗粒的孔道内原位生长晶化得到的, 其微观结构可能与常规的混合沉淀法的有很大不同。因此对晶化得到的 LDH-1 材料进行了 SEM 分析, 样品仍以原始条状颗粒进行制样, 对催化剂条形颗粒的表面与核心分别取点观察其形貌差异, 结果见图 3。

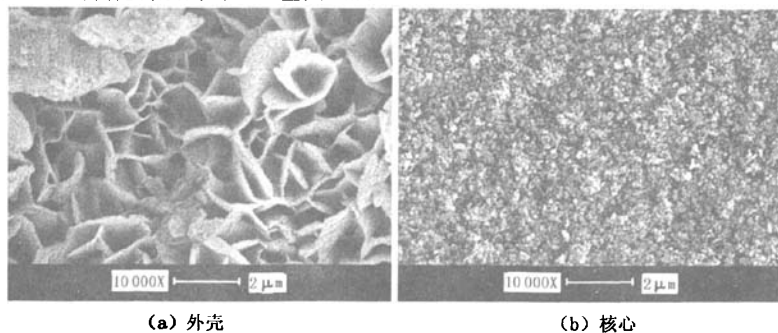


图 3 MgAl 水滑石 LDH-1 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of MgAl hydrotalcites LDH-1

图 3 结果与文献[25]中合成的 MgAl 水滑石材料非常相似, 在其水滑石结构的原位生长过程使得原 Al_2O_3 载体颗粒的圆滑表面变成了花瓣状(图 3(a)), 表明该 LDH 材料具有发达的表层结构, 这会提高原 Al_2O_3 载体孔道及表面的利用率, 与活性组分呈蛋壳型分布的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂匹配。采用原位生长法制备的 LDH 材料其催化剂颗粒的核心部分依然

维持了原 Al_2O_3 的形貌(图 3(b)), 呈均匀平滑的小球状。这很可能是由于受反应时间、浸渍扩散控制以及温度梯度的影响, 使得 Al_2O_3 载体内部并没有在反应时间内达到表层那样高的反应程度。

2.2 Mg(Al)O 复合载体的表征

2.2.1 XRD 分析

对几种含镁载体与原 Al_2O_3 载体的晶相结构做

了XRD分析,结果见图4。

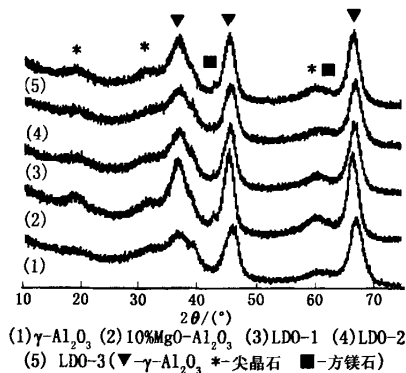


图4 几种含镁载体的XRD谱图

Fig. 4 XRD spectrograms of magnesian supporters

从图4中可以看出,在MgO含量相等的情况下,LDO-1和LDO-2与10%MgO/Al₂O₃的XRD谱图基本一致,即使负载量更高一些的LDO-3也没有明显的MgO衍射峰出现,基本上为γ-Al₂O₃的衍射

峰所掩盖。这表明Mg(Al)O复合氧化物中的镁物种分散非常好,粒径也比较小。LDO-1和LDO-2相比于相同MgO含量的复合载体,其镁铝尖晶石的衍射峰要略弱一些,这对提高镁物种的利用率具有积极意义。

2.2.2 SEM分析

由LDH-1于500℃焙烧分解得到的Mg(Al)O复合氧化物LDO-1表面形貌分析的SEM结果如图5所示。

对比图5和图3发现,焙烧后水滑石材料明显的花瓣状结构已经部分消失,但仍有相当程度的维持,表明由原位生长的水滑石为前体制备的Mg(Al)O复合载体的表层依然具有更发达的次级孔道结构,而由于制备的铂催化剂的铂组分基本上是呈蛋壳型分布的,因此Al₂O₃载体壳层所形成的这层花瓣状的表层结构有可能会对其提高铂的分散、增强脱氢催化剂的容碳能力、提高催化剂的脱氢稳定性等具有一定意义。

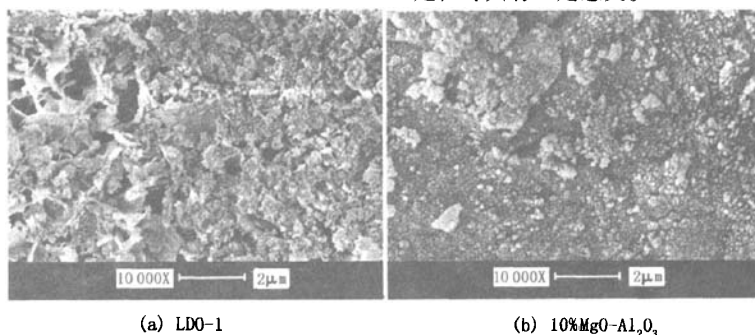


图5 LDO-1和MgO-Al₂O₃的SEM图像

Fig. 5 SEM images of LDO-1 and MgO-Al₂O₃

2.2.3 孔结构分析

由于制备方法的差异,几种含镁的改性载体的孔结构必然存在一定的差异。对几种含镁样品的BET分析结果见表1。

表1 不同含镁载体的BET实验结果

Table 1 BET experimental results of various magnesian supporters

载体	平均孔径 d/nm	比表面积 S/ (m ² · g ⁻¹)	孔体积 V/ (cm ³ · g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	7.3	270.5	0.68
10%MgO-Al ₂ O ₃	7.1	212.6	0.56
LDO-1	6.9	222.9	0.56
LDO-2	6.4	232.4	0.51
LDO-3	6.2	209.9	0.48

由表1可见,使用MgO的改性载体和LDO类复合氧化物载体相对于原来的Al₂O₃载体,其比表面、孔体积和平均孔径等均有不同程度的降低。由于MgO载体改性是采用在Al₂O₃载体孔道内浸渍的方式,其焙烧分解后的MgO物种必然存在于Al₂O₃载体的孔道中,起到部分堵孔的效果,这自然引起原Al₂O₃载体孔体积、比表面积等的下降。对于LDO载体,其前驱物为在Al₂O₃载体孔道内原位生长的MgAl水滑石材料,由于水滑石合成过程中存在对Al₂O₃孔壁的碱溶、反应、沉淀等过程,因此造成Al₂O₃载体孔结构的损失,使LDO载体孔容与平均孔径下降。不过由于LDO材料相对于MgO具有一定的孔道结构^[14](图5),而且合成过程中存在对Al₂O₃孔壁的反应,也会有部分次级孔结构出现,

因此同等镁负载量情况下,LDO 载体的比表面积相对浸渍法的 MgO 改性载体有所提高。

2.2.4 LDO 复合氧化物的酸性分析

碱土金属元素镁的引入,必然对原 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的酸性产生一定影响,而载体酸性的调变是脱氢催化剂邻苯基苯酚选择性提高的重要原因之一^[18]。不同载体酸性的定量分析结果见表 2。

表 2 镁改性载体的表面酸中心分布
Table 2 Surface acidity central distribution of various modified magnesian catalysts

催化剂	L 酸含量 $n_L/$ (mmol · g ⁻¹)	B 酸含量 $n_B/$ (mmol · g ⁻¹)	总酸 $n/$ (mmol · g ⁻¹)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.214	0.014	0.228
10 % MgO	0.109	0	0.109
LDO-1	0.113	0	0.113
LDO-3	0.093	0	0.093

由表 2 发现,使用 MgO 改性和 Mg(Al)O 复合氧化物载体都可以显著降低载体表面的酸性,但在同样的 MgO 含量情况下,Mg(Al)O 复合氧化物载体的酸性略强于 MgO-Al₂O₃ 复合载体的(即碱性略低)。研究结果也表明,由 MgAl 水滑石为前体焙烧得到的 Mg(Al)O 复合氧化物的酸碱性能介于 MgO 和 Al₂O₃ 之间^[26-28]。催化剂载体的碱性过强并不一定具有更好的使用效果,特别是对催化剂脱氢活性的稳定性有较大影响^[18]。

2.2.5 Mg(Al)O 载体负载铂催化剂的程序升温还原分析

采用程序升温还原方法研究了 MgO 改性和几种 Mg(Al)O 复合载体(LDO-1 ~ LDO-3)负载的 0.3% 铂催化剂的还原性质,结果见图 6。

由图 6 可以发现,相对于单纯的 MgO 载体改性

催化剂,使用了 Mg(Al)O 复合氧化物载体的铂催化剂的 TPR 谱峰均一定程度地出现了向高温区平移的趋势,而且投料中 $n(\text{urea})/n(\text{Mg})$ 越高,镁含量越高,相应的还原峰温越高。TPR 还原峰温的提高反映出使用 Mg(Al)O 复合载体可以在一定程度上增强铂与 Al₂O₃ 之间的作用力(体现为铂还原难度增加,即还原温度提高),这一方面使铂颗粒不易发生聚集、提高其分散度以及稳定性,另一方面使得铂表面会部分呈现富电子状态^[29],从而可能从反应本身影响脱氢产物的分布,并因此提高催化剂的脱氢选择性。

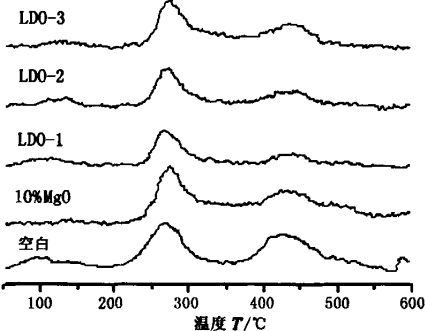


图 6 含镁复合载体负载铂催化剂的 TPR 谱图
Fig.6 TPR spectrograms of compound Mg-supported Pt-based catalysts

2.3 Pt/LDO 催化剂的脱氢性能评价

对 3 种 Mg(Al)O 材料分别负载 0.3% 铂,经过 N₂ 焙烧和 H₂ 还原之后制得了 Pt/LDO 催化剂,考察了其环己酮二聚物脱氢反应的活性,反应后第 6 h 的相关数据对比见表 3。以未改性载体和镁盐前驱物浸渍改性的 10 % MgO-Al₂O₃ 作载体的脱氢催化剂作为参比。

表 3 不同含镁载体负载 0.3 % 铂催化剂的脱氢性能
Table 3 Dehydrogenation performance of Mg-supported catalysts with 0.3 % Pt

载体	产品分布 w/%										转化率		OPP 选择性	
	P	PB	CPB	CHB	BP	OCC	OPP	CHCH	OPC	OCHP	x/%		s/%	
Al ₂ O ₃	9.08	8.99	3.25	1.85	11.28	0	61.89	3.66	0	0	96.34		64.24	
MgO-Al ₂ O ₃	4.31	0.91	3.14	2.44	7.22	5.72	60.95	4.45	4.37	6.49	95.55		63.79	
LDO-1	1.43	0.58	2.02	0.57	5.38	0.39	81.80	4.58	0.63	2.62	95.42		85.73	
LDO-2	0.79	0.70	1.12	0	8.36	0	83.14	5.89	0	0	94.11		88.34	
LDO-3	0.58	0.98	0.54	0	7.12	0	85.16	5.61	0	0	94.39		90.22	

注:P-苯酚,PB-戊基苯,CPB-环戊基苯,CHB-环己基苯,BP-联苯,OCC-邻环己基环己酮,OPP-邻苯基苯酚,CHCH-环己烯基环己酮,OPC-邻苯基环己酮,OCHP-邻环己基苯。

由表 3 中的数据发现,使用 Mg(Al)O 复合氧化物作为脱氢催化剂的载体,其 OPP 选择性相比未改性的 Al₂O₃ 以及 MgO-Al₂O₃ 为载体的催化剂要好得多,而且 Mg(Al)O 中 MgO 的相对含量越高,其 OPP 选择性越高,即 LDO-3 的 OPP 选择性最好。从脱氢

产物分布的变化来看,使用 LDO 载体之后,酸中心催化的副产物(包括裂化产物和联苯)的含量显著降低,而且短时间内并没有半脱氢产物 OPC 及 OCHP 等的出现,这表明 LDO 负载的铂催化剂具有理想的脱氢选择性。同时也可以发现,传统浸渍法

制备的 $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的脱氢活性明显较弱,体现为产物体系中半脱氢产物 OPC 和 OCHP 含量较高,表明不同制备方法的载体对脱氢催化剂的铂中心脱氢活性也存在相当程度的影响。

不同方式 MgO 改性载体得到的催化剂的 OPP 选择性随反应时间变化的趋势见图 7 所示。

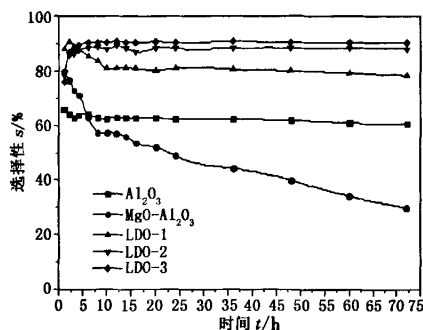


图 7 几种含镁催化剂的 OPP 选择性变化趋势

Fig. 7 Change trends of OPP selectivity of various magnesian catalysts

由图 7 可以发现,使用 LDO 载体的脱氢催化剂的稳定性好,在 72 h 的反应时间内基本上维持一个相对较高的水平而没有失活。由此可见,以原位生长法制备的 MgAl 水滑石为前驱物得到的 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 复合氧化物载体具有广阔的应用前景。其不足之处应当是产物中联苯的含量还相对较高,这可以通过进一步改善其碱性来提高^[22]。此外,LDO 复合氧化物载体如何大幅度提高铂基脱氢催化剂稳定性的作用机理有待进一步研究。

3 结 论

(1)使用不同投料比,采用在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔道内原位生长的方法制备出了具有一定结晶度的 MgAl 水滑石材料,该材料具有发达的表层结构,并可在焙烧后基本维持。

(2)以合成的 MgAl 水滑石材料焙烧得到的 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 复合氧化物作载体的铂基脱氢催化剂具有优良的邻苯基苯酚选择性和活性稳定性。

参考文献:

[1] 卫延安,蔡春,吕春绪. 邻苯基苯酚的合成工艺进展[J]. 精细与专用化学品,2003,11(21):13-15.
WEI Yan-an, CAI Chun, LÜ Chun-xu. Technology progress on synthesis o-phenylphenol[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2003, 11(21):13-15.
[2] 李玉华. 邻苯基苯酚[J]. 精细与专用化学品,2002,

10(16):8-9.

LI Yu-hua. o-Phenylphenol[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2002,10(16):8-9.

[3] 蔡春,吕春绪. 催化脱氢合成邻苯基苯酚工艺研究[J]. 染料工业,2001,38(4):27-28.

CAI Chun, LÜ Chun-xu. A study on catalytic dehydrogenation of synthesising 1,1'-Biphenyl-2-ol[J]. Dyestuff Industry, 2001,38(4):27-28.

[4] 冯垚烟,陈翎,缪雪茹. 环己酮二聚物脱氢制邻苯基苯酚反应及催化剂研究[J]. 石油化工,1990,19(4):238-245.

FENG Wang-yan, CHEN Xu, MIAO Xue-ru. Study of dehydrogenation of o-cyclohexylcyclohexanone to o-phenylphenol and its catalyst[J]. Petrochemical Technology, 1990,19(4):238-245.

[5] GOTO H, SHIBAMOTO N, TANAKA S. Process for preparing o-phenylphenol: US,4060559[P]. 1977-11-29.

[6] IMAMURA J. Process for the production of o-phenylphenol: US,4080390[P]. 1978-03-21.

[7] GOTO H, SHIBAMOTO N, S TANAKA. Process for preparing o-phenylphenol: US,4088702[P]. 1978-05-09.

[8] 刘洁翔,侯忠德,谢鲜梅. 类水滑石化合物的合成及催化应用[J]. 太原理工大学学报,2000,31(6):628-632.
LIU Jie-xiang, HOU Zhong-de, XIE Xian-mei. Preparation and catalytic application of hydrotalcite-like compounds[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2000,31(6):628-632.

[9] 吴旭,谢鲜梅,杜亚丽,等. 水滑石类材料碱性催化性能的应用研究[J]. 应用化工,2005,34(8):469-472.
WU Xu, XIE Xian-mei, DU Ya-li, et al. Study on application of hydrotalcite-like materials'catalytic performances in basic reactions[J]. Applied Chemical Industry, 2005, 34(8):469-472.

[10] 张赣道. 催化剂 $\text{Pt}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 的制备与特性[J]. 南京化工大学学报,1996,18(4):51-55.

ZHANG Gan-dao. Preparation and characterization of catalyst $\text{Pt}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ [J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 1996,18(4):51-55.

[11] HAMADA S, IKEUE K, MACHIDA M. Catalytic $\text{NO}-\text{H}_2-\text{O}_2$ reaction over $\text{Pt}/\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}$ prepared from PtCl_6^{2-} - and $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ -exchanged hydrotalcites[J]. Appl Catal B: Environmental, 2007,71(1/2):1-6.

[12] ZHANG G D, COQ B, MENORVAL L C de, et al. Comparative behaviour of extremely dispersed $\text{Pt}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ and $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for the chemisorption of hydrogen, CO and CO_2 [J]. Appl Catal A: General, 1996, 147(2):395-406.

[13] DAVIS R J, DEROUANE E G. A non-porous support-

- ted-platinum catalyst for aromatization of *n*-hexane[J]. Nature, 1991,349(6307):313315-313317.
- [14] 赵芸,矫庆泽, EVANS D G,等. 介孔镁铝复合氧化物的成孔机理及其结构特征[J]. 中国科学: B 辑, 2002,32(1):67-73.
- ZHAO Yun, JIAO Qing-ze, EVANS D G, et al. Pore formation mechanism and structure properties of mesoporous Mg-Al composite oxides[J]. Science in China (Series B), 2002,32(1):67-73.
- [15] 李大塘,郭军,沈岱一,等. 焙烧温度对 Mg(Al)O 复合物结构和表面酸碱性影响的研究[J]. 化学物理学报, 2000,13(2):220-225.
- LI Da-tang, GUO Jun, SHEN Jian-yi, et al. Exploration on influence of calcination temperature on structure and surface acidity and basicity of Mg(Al)O composite oxide[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2000, 13(2):220-225.
- [16] YANG P P, WANG Z L, YU J F, et al. Preparation, characterization of hydrotalcites and the catalytic properties in synthesis of *o*-phenylphenol over Pt/CHT[J]. Chem Res Chin Univ, 2005,21(1):83-87.
- [17] YANG P P, WANG Z L, YU J F, et al. Synthesis of *o*-phenylphenol from cyclohexanone over platinum supported on calcined Mg/Al hydrotalcite[J]. React Kinet Catal Lett, 2004,83(1):129-136.
- [18] 李彦鹏,刘大鹏,南军,等. 用于邻苯基苯酚合成的 Pt 系脱氢催化剂的设计与研究[J]. 石油与天然气化工, 2007,36(4):296-301.
- LI Yan-peng, LIU Da-peng, NAN Jun, et al. Design and research of Pt-based dehydrogenation catalyst for the synthesis of *o*-phenylphenol[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2007,36(4):296-301.
- [19] 张蕊,李殿卿,张法智,等. γ -Al₂O₃ 载体孔内原位合成水滑石[J]. 复旦大学学报:自然科学版, 2003, 42(3):333-338.
- ZHANG Rui, LI Dian-qing, ZHANG Fa-zhi, et al. The in-situ synthesis of LDH in the pores of γ -Al₂O₃[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2003, 42(3):333-338.
- [20] 杨飘萍,宿美平,杨霄微,等. 尿素法合成高结晶度类水滑石[J]. 无机化学学报, 2003,19(5):485-490.
- YANG Piao-ping, SU Mei-ping, YANG Xu-wei, et al. Synthesis of high crystallinity hydrotalcite-like compounds with urea method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003,19(5):485-490.
- [21] 杨涛,张淑华. 用 IR-电子天平重量吸附法快速测定催化剂表面酸度[J]. 分析实验室, 2004,23(6):57-59.
- YANG Tao, ZHANG Shu-hua. Determination of surface acidity on catalysts by IR-electronic balance with mass adsorption[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2004,23(6):57-59.
- [22] CAVANI F, TRIFIRO F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications[J]. Catal Today, 1991,11(2):173-301.
- [23] 李蕾,张春英,矫庆泽,等. Mg-Al-CO₃ 与 Zn-Al-CO₃ 水滑石热稳定性差异的研究[J]. 无机化学学报, 2001,17(1):113-118.
- LI Lei, ZHANG Chun-ying, JIAO Qing-ze, et al. Study of the differences of thermal stability of Mg-Al-CO₃ and Zn-Al-CO₃ hydrotalcite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2001,17(1):113-118.
- [24] PRESCOTT H A, LI Z J, KEMNITZ E. Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid-base properties[J]. Journal of Catal, 2005,234(1):119-130.
- [25] CANTRELL D G, GILLE L J, LEE A F, et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis[J]. Appl Catal A: General, 2005,287(2):183-190.
- [26] 杨锡尧,任韶玲,何晖,等. 新型催化剂载体材料-镁铝复合氧化物的制备及其物理化学性质[J]. 分子催化, 1996,10(2):88-94.
- YANG Xi-yao, REN Shao-ling, HE Hui, et al. Preparation and physicochemical characterization of novel catalyst material Mg-Al complex oxides[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 1996,10(2):88-94.
- [27] 江德恩,赵璧英,谢有畅. 硝酸镁在 γ -Al₂O₃ 上的热分解及 MgO/Al₂O₃ 的碱性[J]. 物理化学学报, 2000,16(2):105-110.
- JIANG De-en, ZHAO Bi-ying, XIE You-chang. Thermal decomposition behavior of Mg(NO₃)₂ on γ -Al₂O₃ and basicity of MgO/ γ -Al₂O₃[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2000,16(2):105-110.
- [28] KUSTROWSKI P, BOZEK E, CHMIELARZ L, et al. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studies by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂[J]. Mater Res Bull, 2004,39(2):263-281.
- [29] 刘良坦,龙刚. 改性 ZSM-5 载铂催化剂的活性和酸性[J]. 南昌大学学报:理科版, 1994,18(2):155-160.
- LIU Liang-tan, LONG Gang. Acidity and reforming activity of platinum catalysts supported on modified ZSM-5 zeolites[J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 1994,18(2):155-160.

(编辑 刘为清)