

新型层柱微孔材料—— $XW_{11}Co$ 柱撑 $Zn-Al$ 型 层柱化合物的合成、表征及催化活性研究

胡长文 刘彦勇 王作屏 王恩波*

(东北师范大学化学系 长春 130024)

摘要 采用水热合成与离子交换方法,将中心原子不同的过渡金属(Co^{2+})取代型 Keggin 结构杂多阴离子 $XW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{n-}$ ($X = Ge^{4+}, B^{3+}$ 和 Co^{2+}) 嵌入 $Zn-Al$ 型阴离子粘土层间,合成了底面间距(d_{001})为 $1.46 \pm 0.01 nm$ 的新型层柱化合物 $Zn_2Al-GeW_{11}Co$, $Zn_2Al-BW_{11}Co$ 和 $Zn_2Al-CoW_{11}Co$;通过 XRD, IR, XPS 和 DTA 等手段,研究了它们的结构与性质,推测了这些杂多阴离子($XW_{11}Co$) 在层间的空间取向;考察了这些新型层柱化合物对乙酸与 n -丁醇酯化反应的催化活性;吡啶吸附 IR 光谱研究结果表明,它们同时具有 B 酸与 L 酸两种酸中心。

关键词 Keggin 结构,杂多阴离子,层柱化合物,催化活性

层柱化合物因其具有独特的层状微孔结构和离子交换性能,受到人们的普遍重视^[1,2]。其中,自然界中存在较少,主要由人工合成的阴离子粘土(又称双羟基化合物或类水滑石),近年来,作为微孔催化材料尤为引人注目^[3,4]。

杂多化合物具有酸性和氧化性,而且,这些性质可通过改变组成元素(抗衡离子、中心原子或配位原子)进行系统设计与调控,是理想的酸型和氧化型或双功能催化剂^[5~8]。因此,人们期望将体积较大的杂多阴离子嵌入粘土层间,合成大层间距层柱化合物,考察多阴离子与层板间的相互作用本质,开发多酸型层柱催化材料。Pinnavaia 等报道了同多阴离子 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 和 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 的插层化合物 $Zn_2Al-H_2W_{12}O_{40}$ 和 $Zn_2Al-V_{10}O_{28}$ ^[9]。刘继广等报道了 $Zn_2Al-FW_{11}Co$ 等的诸多合成及催化特性^[10,11]。但有关多阴离子与层板间的作用以及该类微孔材料的酸中心类型尚属空白。本文以水热合成及离子交换方法,将取代配位原子为钴的 Keggin 结构杂多阴离子 $XW_{11}O_{39}Co(H_2O)^{n-}$ (简称 $XW_{11}Co$, $X = Ge^{4+}, B^{3+}$ 和 Co^{2+}) 嵌入 $Zn-Al$ 型阴离子粘土层间,获得了新型层柱化合物 $Zn_2Al-XW_{11}Co$;经 XRD, IR, XPS 与 DTA 等测试手段,考察了它们的结构与性质;以醋酸与 n -丁醇的酯化反应为模型反应,研究了它们的酸催化特性;并探讨了它们的酸中心类型。

1 实验

1.1 合成

参考文献^[12~14]方法,合成了 $XW_{11}Co$ ($X = Ge^{4+}, B^{3+}$ 及 Co^{2+}) 的钾盐,经 IR 光谱和元素

分析等手段确认它们具有 Keggin 结构.

$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$ 采用水热法合成:将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按 2:1 摩尔比(约 30:20g)溶于 300mL 去离子水(煮沸赶出 CO_2)中. 在 N_2 气氛、强烈搅拌下,缓慢滴加 15% NaOH 溶液(用煮沸后的去离子水配制),调节混合液 pH 9~10,生成白色沉淀. 抽滤后,将白色胶状沉淀悬浮于 200mL 去离子水中,注入耐压釜中,在 105°C 下老化 16~18h,经抽滤、水洗、干燥及研细后备用.

$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{XW}_{11}\text{Co}$ 采用离子交换方法合成:3.0g $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$ 分散于 20.0mL 去离子水中,升温至 95°C ,将 15.0g 左右 GeW_{11}Co 溶于 30.0mL 去离子水中配制饱和溶液,在 N_2 气氛下,将后者滴加到前者中,保持 95°C 交换 14~16h. 经离心分离、水洗及干燥后得产品. $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{BW}_{11}\text{Co}$ 与 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CoW}_{11}\text{Co}$ 的合成方法类似.

1.2 催化反应与吡啶吸附 IR 测试

用移液管准确量取 4.50mL(0.05mol/L) n -丁醇和 25.00mL 苯乙酮(溶剂),加入 50mL 的三口瓶中. 升温至 95°C 时,加入 3.00mL(0.05mol/L)冰醋酸,同时加入 0.800g 催化剂(80mesh, 125°C 前处理 2h),记录反应时间. 每 30min 取样 1.0 μL ,通过气相色谱分析确定反应液组成,以醋酸转化率评价催化活性. 作为参比,在同样条件下,考察了 H 型分子筛(HY)的酯化活性.

催化剂酸中心类型,通过吸附吡啶原位 IR 光谱测定. 样品压片后在 IR 原位池中,经 120°C 抽空 2h,通入吡啶蒸气吸附达平衡后,再抽空 2h,进行原位 IR 测定.

1.3 试剂,仪器及测试方法

所用试剂均为国产分析纯级. 元素分析在美国 Labs Inc PLASMA-SPE 电感耦合等离子体发射光谱仪上进行. XRD 在日本 Dmax-III C 自动 X 射线衍射仪上进行(Cu 靶、 $K\alpha$ 射线、Ni 滤波片). IR 光谱在美国 PHACENTAURI FI/IR 光谱仪上测定, KBr 压片. X 射线光电子能谱(XPS)用英国 VG 公司 ESC ALAB-MK II 型光电子能谱分析仪,以 ALK_2 (1486.6eV)为激发源,以 $\text{Cs}=284.6\text{eV}$ 作为结合能校准. 热性能研究用美国 PE-DTA1700-TGA7 PC 系列热分析仪,在空气中升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为 $40\sim 600^\circ\text{C}$. 气相色谱用美国 Varian 3400 型气相色谱仪,弹性石英毛细管分离柱.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

2.1.1 元素组成分析 合成样品的元素分析结果及根据阴离子粘土通式 $[\text{M}_1^{2+}{}_x\text{M}_2^{3+}{}_y(\text{OH})_2] \cdot (A_{x/n}^-) \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [4] 计算得到的分子式列入表 1:

表 1 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{XW}_{11}\text{Co}$ 的元素分析结果及化学组成 (%)

样品	Zn	Al	W	Co	Ge	B	分子式
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$	35.8	8.3					$[\text{Zn}_{0.64}\text{Al}_{0.36}(\text{OH})_2] \cdot 0.36\text{NO}_3 \cdot 0.49\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{GeW}_{11}\text{Co}$	16.8	3.9	44.8	1.12	1.38		$[\text{Zn}_{0.64}\text{Al}_{0.36}(\text{OH})_2] \cdot 0.054[\text{Ge}_{1.0}\text{W}_{11.2}-\text{Co}_{0.92}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.36\text{NO}_3 \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{BW}_{11}\text{Co}$	16.4	4.5	42.5	1.13		0.21	$[\text{Zn}_{0.60}\text{Al}_{0.40}(\text{OH})_2] \cdot 0.05[\text{BW}_{10.8}\text{Co}_{0.92}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.043\text{NO}_3 \cdot 0.70\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CoW}_{11}\text{Co}$	19.2	4.9	41.4	2.28			$[\text{Zn}_{0.62}\text{Al}_{0.38}(\text{OH})_2] \cdot 0.042[\text{Co}_2\text{W}_{11.3}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.044\text{NO}_3 \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$

由表1可见,交换前后 $Zn:Al \approx 2:1$, 通道阴离子($XW_{11}Co$)的元素摩尔比 $X:W:Co \approx 1:11:1$; 比较层间阴离子所带负电荷与层板所带正电荷发现,层间阴离子主要是杂多阴离子,未被交换的 NO_3^- 含量很低,仅占化合物总组成的1.0%以下.由此认为 $XW_{11}Co$ 与 NO_3^- 的交换反应进行得较完全.

2.1.2 XRD 与 IR 光谱 合成化合物的层柱结构和层间阴离子结构分别通过 XRD 和 IR 光谱表征.图1为合成化合物的 XRD 谱图.在 2θ 角为 9.6° (d) 处出现一个很强的反映 Zn_2Al-NO_3 层柱结构的 $d001$ 面衍射峰.从该峰 $d001$ 值中 ($0.89nm$) 扣除一个层板厚度 ($0.47nm$)^[15],得到与 NO_3^- 体积基本吻合的通道高度 ($0.42nm$).然而,多阴离子柱撑层柱化合物(a,b,c)的 XRD 谱与 Zn_2Al-NO_3 (d) 相比,则明显不同. $d001$ 面衍射峰前移至 $2\theta = 6.1^\circ$ 左右,相应 d 值增至 $1.46 \pm 0.01nm$.表明 $XW_{11}Co$ 取代了 NO_3^- , 加大了层柱高度.同理,求得通道高度为 $0.99 \pm 0.01nm$,同 Keggin 结构杂多阴离子 $XW_{11}Co$ 的球体直径 ($1.0nm$)^[16] 十分吻合. 2θ 角为 8.74° 左右的宽峰与杂多阴离子相关^[17].构成层间多阴离子的中心原子(X)不同时,XRD 谱图几乎无区别.表明位于层间的 $XW_{11}Co$ 具有相同的结构与体积.

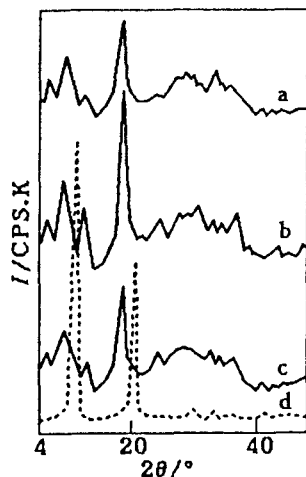


图1 样品的 XRD 谱

a. $Zn_2Al-GeW_{11}Co$; b. $Zn_2Al-BW_{11}Co$;
c. $Zn_2Al-CoW_{11}Co$; d. Zn_2Al-NO_3

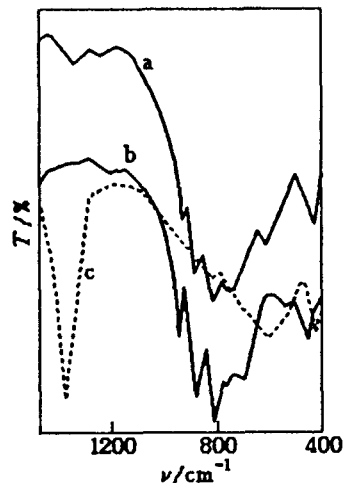


图2 样品的 IR 光谱

a. $Zn_2Al-GeW_{11}Co$; b. $GeW_{11}Co$;
c. Zn_2Al-NO_3

图2为样品的 IR 光谱图. Zn_2Al-NO_3 (c) 在 $1384cm^{-1}$ 处出现了很强的 NO_3^- 特征振动吸

表2 样品的 IR 光谱数据及归属 (cm^{-1})

样品	ν_{X-O_a}	ν_{W-O_d}	ν_{W-O_b-w}	ν_{W-O_c-w}
$GeW_{11}Co$	804	952	877	811,708
$Zn_2Al-GeW_{11}Co$	809	950	881	816,710
$BW_{11}Co$	916,890	941	890	821,720
$Zn_2Al-BW_{11}Co$	913,884	947	901	824,718
$CoW_{11}Co$	864	927	850	800,730
$Zn_2Al-CoW_{11}Co$	860	925	852	803,731

收峰,在 $700 \sim 1100cm^{-1}$ 之间无明显吸收. $Zn_2Al-GeW_{11}Co$ (a) 在 $1384cm^{-1}$ 处 NO_3^- 的特征振动峰近于消失.在 $700 \sim 1100cm^{-1}$ 之间观察到同 $K_6GeW_{11}O_{39}Co(H_2O)$ (b) 类似的反映 Keggin

结构特征振动的几条吸收峰. 表 2 归纳了三种杂多阴离子嵌入 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$ 层间前后的 IR 光谱数据及归属. Keggin 结构的特征振动 $\text{X}-\text{O}_a$, $\text{W}=\text{O}_d$, $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 及 $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 均无明显变化, 只是个别峰由于受层板羟基的作用发生程度不同的位移. 表明 XW_{11}Co 在层间保持 Keggin 结构骨架, 同元素分析结果一致.

综上所述, XW_{11}Co 与 NO_3^- 的交换过程可用图 3 所示的结构模型简图表示:

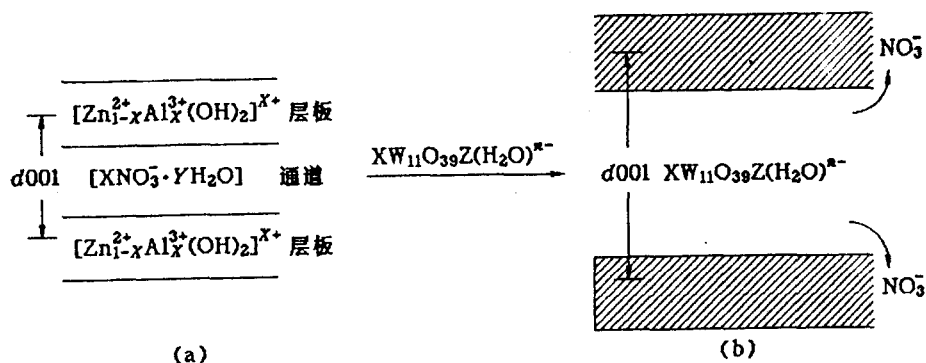


图 3 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$ (a) 和 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{XW}_{11}\text{Co}$ (b) 的交换过程图

2.1.3 XPS 比较 XW_{11}Co 嵌入 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$ 层间前后各元素内层电子结合能数据, 可获得化合物中某些元素氧化态及化学环境变化的信息. 表 3 整理了合成化合物中部分元素的内层电子结合能数据. 在 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$ 和 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{XW}_{11}\text{Co}$ 中, 构成层板元素 Zn 及 Al 的 2p 电子结合能基本不变, 它们的 XPS 峰型也无明显变化. 表明 XW_{11}Co 进入层间前后, 层板中 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 所处的化学环境变化不大, 仍位于它们所形成的复合氢氧化合物八面体中心位置, 受通道阴离子的影响不大. 然而, 一个有趣的实验现象, 即 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{XW}_{11}\text{Co}$ 的内层电子 ($2p_{3/2}$) 结合能与 XW_{11}Co 中 $\text{Co}(2p_{3/2})$ 相比, 普遍升高 0.3eV. 这可能是由于受层板的作用, 导致层间 XW_{11}Co 中部分 Co^{2+} 的表观氧化态有所降低所致. 同样, 在 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{PW}_{11}\text{V}$ 中, 也观察到低价钒 (V^{4+}) 的 ESR 信号, 而且, 这种 V^{4+} 信号随样品热处理温度的升高而增强^[16]. 这一结果为上述推测提供了间接证据.

表 3 合成化合物中元素的 XPS 数据(eV)

化合物	Zn($2p_{3/2}$)	Al($2p$)	W($4f_{7/2}$)	X	Co($2p_{3/2}$)
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$	1021.9	74.1			
GeW_{11}Co			35.6	1220.1	781.3
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{GeW}_{11}\text{Co}$	1022.0	74.1	35.6	1220.0	781.6
BW_{11}Co			35.6	191.4	781.2
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{BW}_{11}\text{Co}$	1021.9	74.1	35.6	191.3	781.5
CoW_{11}Co			35.6	781.2	781.2
$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CoW}_{11}\text{Co}$	1022.0	74.0	35.6	781.5	781.5

表 3 中 W($4f_{7/2}$) 的电子结合能均为 35.6eV. 但如图 4 所示, 在 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{GeW}_{11}\text{Co}$ 与 GeW_{11}Co 中, 前者 W 的双峰分离不明显, 而后者分辨较好. 双峰分辨明显表明, 样品中只有一种化学环境的钨 (W^{6+}) 存在; 位于层间杂多阴离子中钨的信号双峰分辨率降低, 可能是由于受层板羟基

的作用,使 $XW_{11}Co$ 中配原子 W 所处的化学环境变得更加复杂的缘故.

$Zn_2Al-PW_{11}V$ 的 ^{31}P MAS NMR 研究结果表明^[16],过渡金属单取代型 Keggin 结构杂多阴离子 $PW_{11}V$ 在层间,以其 C_2 对称轴垂直于层板方向取向定位,杂多阴离子 $PW_{11}V$ 中 V 在层间存在几率比为 2:1 的两种可能的位置(分别为靠近层板和远离层板).根据这一实验结果,推测 $XW_{11}Co$ 在 $Zn_2Al-XW_{11}Co$ 层间,仍以 C_2 轴垂直于层板方向取向排布,同 Pinnavaia 等关于 Keggin 结构杂多阴离子在通道中的空间排布状态的理论分析结果一致^[18].由此也可以得到层间取代型 Keggin 结构杂多阴离子中不同位置 W 所处化学环境是非等同的信息.与上述 XPS 分析结果吻合.

2.1.4 DTA 以 $Zn_2Al-GeW_{11}Co$ 为例,考察了该类层柱化合物的热性质.如图 5 所示,分别在 100, 150 及 470℃ 出现三个吸热峰和 496℃ 出现一个放热峰 [$GeW_{11}Co(a)$].三个吸热峰分别被归属为物理吸附水脱除峰(100℃)、结晶水脱除峰(150℃)和 $GeW_{11}Co$ 失组成水峰(470℃).伴随组成水的脱除,在 496℃ 处出现放热峰,标志 Keggin 结构骨架塌陷.(b)为 Zn_2Al-NO_3 的 DTA 曲线.分别在 150℃, 260℃ 和 374℃ 出现三个吸热峰.其中 150℃ 宽峰为化合物失去物理吸附水和层间自由水峰;280℃ 左右的吸热峰为脱除羟基与层间 NO_3^- 所致,这已被该温度下焙烧 2h 后样品的 XRD 谱所证明(6.1° 左右的层柱结构特征衍射峰消失).关于高温区相距很近的两个吸热峰(374℃ 和 408℃),目前尚不能圆满解释.新型层柱化合物 $Zn_2Al-GeW_{11}Co$,在 124℃ 失去物理吸附水和层间自由水,216℃ 失去层间以氢键方式存在的结合水,216℃ 失去层间以氢键方式存在的结合水,348℃ 的吸热峰为脱除层板羟基所致,表明层柱结构开始塌陷.经对不同温度下焙烧样品的 XRD 和 IR 光谱分析,认为 432℃ 的吸热峰和 425℃ 的放热峰分别为层间 $GeW_{11}Co$ 的骨架结构的完全破坏和分解产物(相应组成元素的氧化物)的生成所致.同 $Zn_2Al-SiW_{11}Z$ ^[19] 及 $Zn_2Al-PW_{12-n}V_n$ ($n=1\sim4$)^[11] 的热分解过程相似.

综上所述,得到它们的热稳定性顺序: $GeW_{11}Co(470^\circ C) > Zn_2Al-GeW_{11}Co(348^\circ C) > Zn_2Al-NO_3(280^\circ C)$.以上序列表明,多酸型阴离子粘土稳定性大于 NO_3^- 型而小于多阴离子本身.这主要取决于阴离子本性及其与层板间的相互作用的差别^[11].

2.2 酯化催化活性评价

图 6 为几种催化剂对醋酸与 n -丁醇液-固相酯化反应的动力学曲线.新型层柱催化剂比 Zn_2Al-NO_3 , $GeW_{11}Co$ 及 HY 具有显著高的催化活性.层间多阴离子的中心原子不同时,其活性序列为: $Zn_2Al-CoW_{11}Co < Zn_2Al-BW_{11}Co < Zn_2Al-GeW_{11}Co$.即随中心原子 X 价态的升高(或多阴离子负电荷的降低)活性增大.同先前报道的非嵌入型杂多阴离子的酸催化活性序列一致^[20,21].这可能与层柱化合物 $Zn_2Al-XW_{11}Co$ 随 X 价态升高酸强度增大有关^[22].反

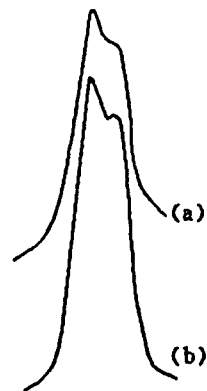


图 4 $Zn_2Al-GeW_{11}Co(a)$ 与 $GeW_{11}Co(b)$ 中 W4f 的 XPS 放大图

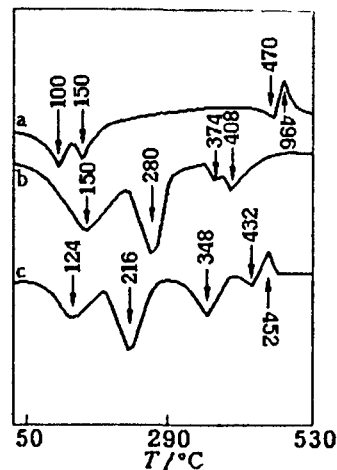


图 5 $GeW_{11}Co(a)$, $Zn_2Al-NO_3(b)$ 及 $Zn_2Al-GeW_{11}Co(c)$ 的 DTA 谱

应进行 5h 时,未观察到副产物,醋酸丁酯的选择性近于 100%.

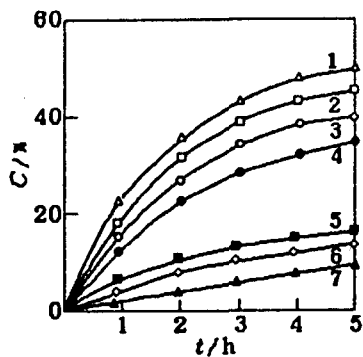


图 6 酯化反应动力学曲线

1— $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{GeW}_{11}\text{Co}$;

2— $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{BW}_{11}\text{Co}$;

3— $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CoW}_{11}\text{Co}$; 4—HY;

5— GeW_{11}Co ; 6— $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$

7—无催化剂

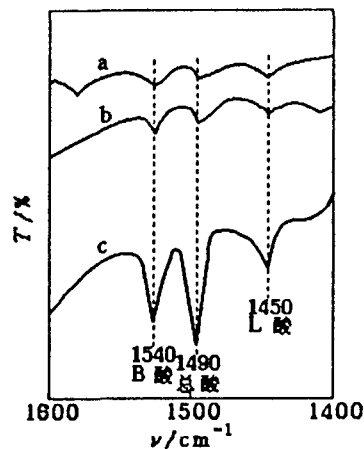


图 7 GeW_{11}Co (a), $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$ (b)

及 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{GeW}_{11}\text{Co}$ (c)的

吡啶吸附 IR 光谱

2.3 酸中心类型

层间多阴离子与层板羟基及水分子间的相互作用将产生活性酸中心.这种活性中心通过如图 7 所示的吡啶吸附 IR 光谱证明为 B 酸和 L 酸中心.其中 B 酸中心(1540cm^{-1})为主.根据 ^{31}P MAS NMR 对 PW_{11}V 在 $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{PW}_{11}\text{V}$ 层间的取向排布状态研究结果^[16],层间每个多阴离子至少可与层板形成八个氢键,加之多阴离子带有较多负电荷,与层板间产生强烈相互作用,从而导致氢键(或羟基)上的质子活化,形成 B-酸中心;L-酸中心来源于 GeW_{11}Co 中的取代过渡金属离子(Co^{2+}); 1490cm^{-1} 处的吸收峰反映了总酸量.

参考文献

- 1 W. T. Reichle, *J. Catal.*, **1985**, *94*, 547.
- 2 W. T. Reichle, *Chem. Tech.*, **1986**, *16*, 58.
- 3 F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, **1991**, *11*, 173.
- 4 胡长文, 贺庆林, 唐天地, 王恩波, 物理化学学报, **1995**, *11*, 193.
- 5 M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1987**, *29*, 269.
- 6 王恩波, 陆新红, 赵世良, 张保健, 中国科学(B辑), **1990**, 130.
- 7 王恩波, 许林, 黄如丹, 胡长文, 中国科学(B辑), **1991**, 1121.
- 8 N. Mizuno, M. Misono, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *86*, 319.
- 9 T. Kwon, G. A. Tsigdions, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3653.
- 10 刘继广, 矫正泽, 张鹏, 郭金福, 蒋大振, 高等学校化学学报, **1994**, *15*, 275.
- 11 郭军, 孙铁, 沈剑平, 刘丹, 蒋大振, 闵恩泽, 高等学校化学学报, **1995**, *16*, 346.
- 12 T. J. R. Weakley, S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, *29*, 2935.
- 13 C. M. Tourne, G. F. Tourne, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, *32*, 3875.
- 14 L. C. W. Baker, T. P. Mccutcheon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 4503.
- 15 T. Kown, T. J. Pinnavaia, *Chem. Miner.*, **1989**, *11*, 381.
- 16 a) 胡长文, 刘彦勇, 王作屏, 张继余, 王恩波, 物理化学学报, **1995**, *11*, 769.
b) 胡长文, 刘彦勇, 王作屏, 张继余, 王恩波, 中国科学(B辑), **1995**, *25*, 916.
- 17 E. Narita, P. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Chem. Lett.*, **1991**, 805.
- 18 T. Kwon, T. J. Pinnavaia, *J. Mol. Catal.*, **1992**, *74*, 23.
- 19 C. W. Hu, Q. L. He, Y. H. Zhang, E. B. Wang, T. Okuhara, M. Misono, *Catal. Today*, **1996**, *30*, 141.
- 20 C. W. Hu, M. Hashimoto, T. Okuhara, M. Misono, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 437.
- 21 胡长文, 西村徹, 奥原敏夫, 御園生誠, 石油學會誌, **1993**, *36*, 386.
- 22 T. Okuhara, C. W. Hu, M. Hashimoto, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, *67*, 1186.

Synthesis, Characterization and Catalysis of a New Type of Microporous Material——XW₁₁Co - Pillared Zn - Al Type Layered Double Hydroxides

HU Chang - Wen LIU Yan - Yong WANG Zuo - Ping WANG En - Bo *

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

Abstract The heteropolyoxometalate, XW₁₁O₃₉Co(H₂O)ⁿ⁻ (X = Ge⁴⁺, B³⁺ and Co²⁺) having Keggin structure is intercalated into the interlayer space of Zn - Al type layered double hydroxide via both hydrothermal reaction and ion exchange reaction, and a new type of pillared layered microporous compounds, Zn₂Al - GeW₁₁Co, Zn₂Al - BW₁₁Co and Zn₂Al - CoW₁₁Co with higher basal space ($d_{001} = 1.46 \pm 0.01$ nm) have been obtained. The structure and properties of the new compounds were studied by XRD, IR spectra, XPS and DTA. The orientation of the intercalated anions XW₁₁Co was deduced. Catalytic activity of those new compounds for esterification of acetic acid with *n* - butanol was also studied. It was found that the catalytic activity is higher than HY. Their IR spectra of pyridine adsorption indicated the new compounds possess both B - acid centre and L - acid centre.