

苯乙酮氢转移反应中 ZrO_2 /MCM-41 和 ZrO_2 /AC 的催化性能对比

袁 剑, 张 波, 汤明慧, 卢晗锋, 陈银飞

(浙江工业大学化学工程与材料学院工业催化研究所, 杭州 310014)

摘要 采用浸渍法制备了分别以活性炭(AC)和全硅MCM-41介孔分子筛负载的 ZrO_2 催化剂,并对其进行了XRD、氮气吸附-脱附、X射线光电子能谱、差热-热重分析和吡啶吸附原位红外光谱等表征,考察了其在以异丙醇为氢源还原苯乙酮为 α -苯乙醇的Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)反应中的催化活性,并与水合 ZrO_2 进行对比.研究了载体对催化活性的影响.结果表明, ZrO_2 经MCM-41负载后,与载体发生强相互作用,可能形成Si—O—Zr键, ZrO_2 在载体表面呈高分散的无定形态,Zr—OH数目显著增加,L酸性增强,并形成B酸中心,使催化剂活性显著高于水合 ZrO_2 ; ZrO_2 负载在AC上后,与载体未发生强相互作用, ZrO_2 在载体表面未呈高分散状态,增加的Zr—OH数目相对较少,L酸性较弱,未形成B酸中心,催化活性未明显增加,但在较高焙烧温度(400~600℃)下,其仍能保持稳定的催化活性,这可归因于 ZrO_2 /AC中AC孔道疏通及AC石墨层对苯乙酮上苯环的吸附作用,使活性位附近的反应底物浓度显著增大.

关键词 氧化锆; MCM-41介孔分子筛; 活性炭; 苯乙酮; 氢转移反应

中图分类号 O643.32⁺² 文献标识码 A DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.06.034

α -苯乙醇是一种重要的化工产品及中间体,在医药合成、香料制造及食品添加剂等方面有广泛的应用.目前工业上大规模生产 α -苯乙醇采用的方法是以苯乙酮为原料,通过加氢反应制得.该合成途径若以Pt/C等贵金属为催化剂,以氢气为氢源,虽然效率较高,但存在着苯环被加氢等副反应,以及催化剂价格昂贵、反应需在高压下进行等缺点^[1]. Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)反应是一类氢转移反应,其以醇为氢源,经氢转移将羰基化合物还原为相应的醇,同时氢源醇被氧化成羰基化合物.该方法不但反应条件温和,而且若反应底物中存在除羰基外的其它不饱和键时,其只对羰基进行高选择性加氢还原而对其它不饱和键无影响^[2,3],因此可成为制备 α -苯乙醇的一条便利途径.

羰基化合物的MPV反应最初是在均相反应体系中进行,采用金属醇盐[如 $Al(OR)_3$, $Zr(OR)_3$]作催化剂,反应速度较快,但需要等化学计量的催化剂,并且存在反应后催化剂与产物分离困难等缺点.目前,多相催化的MPV反应成为主要研究方向,已研究的多相催化剂有水滑石^[4]、 MgO ^[5]、水合 ZrO_2 ^[6]、 Zr - β 沸石^[7]、 Sn - β 沸石^[8]及接枝 $Zr(OR)_3$ 的SBA-15^[9]和MCM-41^[10]等介孔分子筛等,这些催化剂对醛类或饱和酮均有较好的催化活性,而对芳香酮的催化活性普遍较低.在各类催化剂中,含Zr类催化剂不仅催化活性优异,并且具有良好的抗水性及重复使用性,其中水合 ZrO_2 虽然催化活性较 Zr - β 沸石及接枝类 $Zr(OR)_3$ 催化剂低,但制备方法简单,成本低廉.众所周知,将氧化物催化剂负载到合适的载体上,通过提高其分散性和利用其与载体之间可能发生的相互作用,可显著提高其催化活性.

MCM-41介孔分子筛是1992年^[11]Mobil公司开发的一类具有高比表面积的介孔材料,其孔径大小可调,孔道规整有序,表面具有丰富的硅羟基,因而被广泛用作催化剂载体.AC具有与MCM-41介孔分子筛相近的比表面积,但它具有发达的微孔结构和宽泛的孔径分布,表面具有羧基等官能团,已被用作许多工业催化剂的载体.本研究组前期的研究^[12]表明, MgO/AC 对苯乙酮的催化活性明显高于纯

收稿日期: 2011-06-09.

联系人简介: 张 波,女,博士,副研究员,主要从事多相催化和新催化材料研究. E-mail: zb10006093@zjut.edu.cn

MgO 及其它载体负载的 MgO . 本文以 ZrO_2 为催化剂, 采用浸渍法制备了 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 和 ZrO_2/AC 催化剂, 考察其在以异丙醇为氢源、苯乙酮经氢转移生成 α -苯乙醇的 MPV 反应中的催化活性, 并结合多种表征手段对比研究了这 2 种载体对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 使用前未经纯化处理; 活性炭购自溧阳双源活性炭有限公司, 使用前经水洗、干燥.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 MCM-41 介孔分子筛的制备 参照文献 [13] 中的水热晶化方法制备 MCM-41 介孔分子筛.

1.2.2 AC 负载 ZrO_2 催化剂的制备 向 1.40 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中加入 60 mL 水配成水溶液, 然后加入 4.0 g 20~30 目的椰壳类活性炭, 于 60 °C 油浴搅拌 4 h 后, 置于 100 °C 烘箱内干燥过夜. 在 200~700 °C、氮气保护下焙烧 6 h, 得到 ZrO_2 质量分数为 10% (以载体质量计算) 的催化剂, 标记为 $\text{ZrO}_2/\text{AC-X}$ (X 代表焙烧温度).

1.2.3 MCM-41 负载 ZrO_2 催化剂的制备 制备步骤与 ZrO_2/AC 类似, 不同之处在于将载体更换为 MCM-41 介孔分子筛, 并标记为 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41-X}$.

1.2.4 水合 ZrO_2 制备 称取 21.00 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配成水溶液, 边搅拌边滴加氨水直至过量, 然后静置, 沉淀, 离心, 干燥. 在 200~400 °C、空气气氛下焙烧 4 h 即得到所需催化剂, 标记为 $\text{ZrO}_2\text{-X}$.

1.3 催化剂的表征

采用 Thermo ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.04°) 对催化剂进行晶相表征; 采用 Micromeritics ASAP 2010 V5.02 型物理吸附仪对催化剂进行氮气等温吸附-脱附表征; 采用 Thermo Nicolet AVATAR-370 型傅里叶变换红外光谱仪, 在 300 °C 下抽真空 (5×10^{-3} Pa) 4 h, 除去物理吸附的吡啶, 然后分别在常温和 100, 200, 300 °C 下对催化剂进行原位吡啶吸附红外表征; 采用 TGA/STDA 51 型热重分析仪, 在 80 mL/min 氩气或空气气氛中于 20~750 °C 范围 (升温速率 10 °C/min) 分别对 ZrO_2/AC , $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 和水合 ZrO_2 进行热重分析; 采用 Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电能谱 (XPS) 仪对催化剂表面元素结合能进行分析, 测试条件为: Al 靶, 能量 1486.4 eV, 功率 225 W, 宽扫范围 0~1200 eV, 步长 1.0 eV, 扫描时间 100 ms.

1.4 催化剂的性能评价

将 1 mmol 苯乙酮、30 mmol 异丙醇及 0.5 g 新鲜催化剂放入 50 mL 圆底烧瓶中, 反应温度为 82 °C, 在磁力搅拌下采用 20 °C 水冷凝回流, 反应 8 h 后离心分离. 滤液用气相色谱仪 (Agilent 6890N, 毛细管柱: INNOWAX, 0.25 mm \times 30 m, FID) 进行定量分析; 用气-质联用仪 (CP-3800/Saturn2000, 毛细管柱: CP-SIL8, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 进行定性分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(A)~(C) 分别为水合 ZrO_2 , ZrO_2/AC 和 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 经不同温度焙烧后的 XRD 谱图. 从图 1(A) 中可以看出, 焙烧温度低于 300 °C 时, 水合 ZrO_2 无衍射峰出现, 表明其为无定形态; 温度升至 400 °C 时, 出现了明显的四方相 ZrO_2 衍射峰^[14]. 从图 1(B) 中可以看出, ZrO_2/AC 样品的焙烧温度低于 400 °C 时, 除了在 $2\theta=25^\circ$ 处出现弥散峰 (为 AC 特征衍射峰) 外, 并未出现其它衍射峰, 表明 AC 表面的 ZrO_2 为无定形态; 温度升高至 500 °C 时, 出现明显的四方相 ZrO_2 衍射峰; 继续升高温度至 700 °C 后, 衍射峰的强度加强, 峰形更加尖锐, 说明高温焙烧使其晶粒长大. 从图 1(C) 中可以看出, 经过 200~500 °C 焙烧后的 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 与纯 MCM-41 载体均在 $2\theta=2.2^\circ$ 附近出现 1 个较强的衍射峰, 其为 MCM-41 (100) 晶面的特征衍射峰, 说明 MCM-41 负载 ZrO_2 并经焙烧后, 其介孔分子筛的结构未被破坏; 400 °C 及以下温度焙烧的 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 的特征衍射峰强度基本一致, 而 500 °C 焙烧后

ZrO₂/MCM-41 的衍射峰强度开始下降,表明在该焙烧温度下 MCM-41 孔道结构的有序性下降;图 1 (C) 中的各谱线在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 出现 1 个弥散峰,其为 MCM-41 孔壁中无定形 SiO₂ 的特征衍射峰,但均未观察到任何属于 ZrO₂ 晶相的特征衍射峰,表明 ZrO₂ 在 MCM-41 上为无定形态.对比图 1(A)~(C) 可知,ZrO₂ 负载后可提高其从无定形态转变为四方晶相的温度.

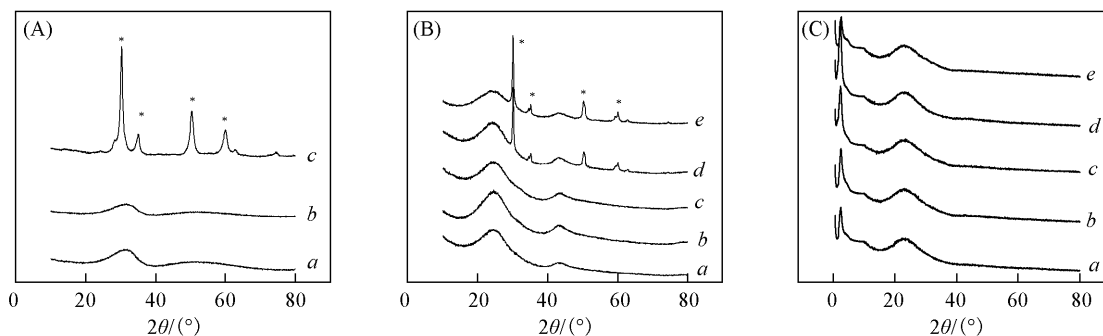


Fig. 1 XRD patterns of ZrO₂-x (A), ZrO₂/AC-x (B) and ZrO₂/MCM-41-x (C)

(A) a. ZrO₂-200; b. ZrO₂-300; c. ZrO₂-400; (B) a. ZrO₂/AC-200; b. ZrO₂/AC-300; c. ZrO₂/AC-400; d. ZrO₂/AC-500; e. ZrO₂/AC-700; (C) a. MCM-41; b. ZrO₂/MCM-41-200; c. ZrO₂/MCM-41-300; d. ZrO₂/MCM-41-400; e. ZrO₂/MCM-41-500. * Tetragonal zirconia.

2.2 氮气等温吸附-脱附特性

表 1 列出了不同样品经氮气等温吸附-脱附测试所得的物理参数,其中 AC 及 ZrO₂/AC 的介孔、大孔比表面积 (S_{meso}) 和孔容 (V_{meso}) 为其总比表面积 (S_{BET}) 或总孔容 (V_{total}) 减去微孔比表面积 (S_{micro}) 或孔容 (V_{micro}) 的差.从表 1 中可以看出,与 AC 载体相比,ZrO₂/AC-200 的总比表面积、微孔比表面积及微孔孔容均有一定程度的下降,而介孔、大孔比表面积,总孔容,介孔、大孔孔容及平均孔径都有一定程度的增大,这是由于 ZrO₂ 负载后进入活性炭的孔道,使部分微孔孔道堵塞及 AC 表面 ZrO₂ 颗粒相互连接形成部分介孔、大孔所致;随着焙烧温度的升高,ZrO₂/AC-x 的比表面积、孔容及平均孔径逐渐增大,ZrO₂/AC-500 的总比表面积与 AC 载体相当,这是由于随着温度的升高,AC 孔道中的水分、表面官能团及 Zr-OH 逐渐脱除使孔道疏通所致;ZrO₂/AC-700 的总比表面积,介孔、大孔比表面积,总孔容,介孔、大孔孔容和平均孔径显著增大,但微孔比表面积及微孔孔容锐减,这是由于焙烧温度过高,ZrO₂ 晶粒长大又堵塞了部分微孔,并且 AC 表面 ZrO₂ 较大晶粒堆积形成的空隙提供部分介孔、大孔比表面积和孔容所致;与 MCM-41 载体相比,ZrO₂/MCM-41-x 的总比表面积、总孔容及平均孔径均明显下降,这表明 ZrO₂ 已进入 MCM-41 孔道中;随着焙烧温度的升高,ZrO₂/MCM-41-x 的总比表面积、总孔容明显减小,但 ZrO₂/MCM-41-500 的平均孔径大于 ZrO₂/MCM-41-300 的,由 XRD 分析可知,此时 MCM-41 的孔道有序性下降,可能部分介孔孔道坍塌形成大孔所致.

Table 1 Physical parameters of various samples

Sample	$S_{\text{BET}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{meso}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Mean $d_p /$ nm
ZrO-300	155	—	—	0.09	—	—	18.2
AC	912	707	205	0.45	0.33	0.12	3.6
ZrO ₂ /AC-200	869	493	376	0.53	0.23	0.30	3.8
ZrO ₂ /AC-300	886	511	375	0.54	0.24	0.30	3.8
ZrO ₂ /AC-500	912	524	388	0.56	0.24	0.32	3.8
ZrO ₂ /AC-700	1002	340	662	0.74	0.15	0.59	4.0
MCM-41	1354	—	—	0.51	—	—	3.9
ZrO ₂ /MCM-41-300	1006	—	—	0.51	—	—	2.4
ZrO ₂ /MCM-41-500	871	—	—	0.27	—	—	3.0

2.3 TG-DSC 分析

图 2(A) 和 (B) 分别为常温干燥后水合 ZrO₂, ZrO₂/AC, ZrO₂/MCM-41 及 AC, MCM-41 载体的 TG 和 DSC 曲线.在图 2(A) 中,所有样品在 120 °C 之前的失重过程可归属为物理吸附水的脱除.120 °C 之

后的失重可归属为结构水及表面基团的缩合脱除,其中 AC 及 MCM-41 载体分别为 AC 表面官能团或表面 Si—OH 的缩合脱除,水合 ZrO_2 样品为 Zr—OH 的缩合脱除, ZrO_2/AC 样品为 AC 表面官能团的分解脱除及 Zr—OH 的缩合脱除, $ZrO_2/MCM-41$ 为表面 Si—OH 及 Zr—OH 的缩合脱除,并且 AC 及 MCM-41 载体的失重率明显低于其它样品. 从图 2(B) 中可以看出,所有样品在 100 °C 附近均有 1 个吸热峰,可归属为物理吸附水的脱除. 水合 ZrO_2 在 440 °C 附近有 1 个明显的放热峰,为 ZrO_2 从无定形态向四方晶相转变的放热峰. ZrO_2/AC 在 540 °C 附近有 1 个放热峰,是由于 AC 表面的 ZrO_2 从无定形态向四方晶相转变所致. $ZrO_2/MCM-41$ 在整个测试温度范围内无放热峰出现. 上述结果表明, ZrO_2 经负载后其从无定形态向四方晶相转变的温度升高,特别是负载到 MCM-41 上的 ZrO_2 在 700 °C 之前一直处于无定形态. 以上结论与 XRD 表征结果一致.

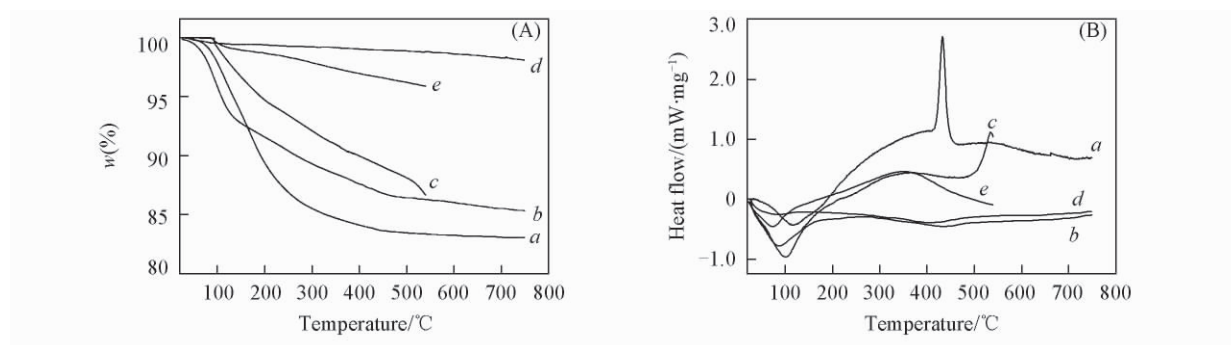


Fig. 2 TG (A) and DSC (B) curves of different samples

a. ZrO_2 ; b. $ZrO_2/MCM-41$; c. ZrO_2/AC ; d. MCM-41; e. AC.

2.4 XPS 分析

图 3 是 ZrO_2-300 , $ZrO_2/AC-300$ 和 $ZrO_2/MCM-41-300$ 中 Zr_{3d} 的 XPS 谱图. 从图 3 谱线 a 可以看出, ZrO_2-300 中 $Zr_{3d_{5/2}}$ 和 $Zr_{3d_{3/2}}$ 的结合能分别为 182.2 和 184.5 eV, 与文献[15]报道的一致. $ZrO_2/AC-300$ (图 3 谱线 b) 中 $Zr_{3d_{5/2}}$ 和 $Zr_{3d_{3/2}}$ 结合能与 ZrO_2-300 相比分别略向高能位偏移 0.1 和 0.2 eV, 但偏移值在 XPS 测试误差范围内, 并且峰形对称, 峰分辨率较高, 表明 ZrO_2 负载在 AC 上后, Zr 未与 AC 发生强相互作用, Zr 所处化学环境较为单一, 与 ZrO_2-300 中的 Zr 基本一致. 从图 3 谱线 c 中可以看出, $ZrO_2/MCM-41-300$ 中 $Zr_{3d_{5/2}}$ 和 $Zr_{3d_{3/2}}$ 的结合能明显向高能位偏移, 表明 Zr 负载在 MCM-41 上后, 部分与载体发生了强相互作用, 可能形成了 Si—O—Zr 键, 这种现象在文献[16]中有类似报道; 且 $Zr_{3d_{5/2}}$ 和 $Zr_{3d_{3/2}}$ 峰形较为宽泛, 两峰之间的峰谷不明显, 表明 $ZrO_2/MCM-41-300$ 中 Zr 所处的化学环境不单一, 可能同时存在 Si—O—Zr 键及 Zr—O—Zr 键. ZrO_2 与 MCM-41 发生强相互作用, 使 ZrO_2 以高分散的无定形态存在于 MCM-41 表面, 在较高温度下焙烧难以发生晶型转化, 这也可以解释 TG-DSC 中 $ZrO_2/MCM-41$ 无放热峰的原因.

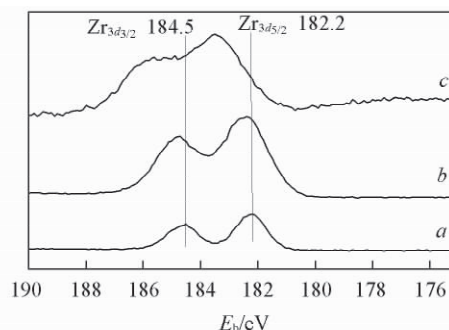


Fig. 3 Zr_{3d} XPS spectra of various samples

a. ZrO_2-300 ; b. $ZrO_2/AC-300$; c. $ZrO_2/MCM-41-300$.

2.5 Py-FTIR 分析

图 4(A) ~ (C) 分别为 ZrO_2-300 , $ZrO_2/AC-300$ 和 $ZrO_2/MCM-41-300$ 在室温、100 及 200 °C 下的原位吡啶吸附红外谱图. 载体 MCM-41 和 AC 经相同条件原位吡啶吸附测试未表现出明显酸性(图未列), 与文献[17, 18]报道一致. 从图 4(A) 中可以看出, ZrO_2-300 仅在 1601 和 1442 cm^{-1} 处出现弱吸附峰, 可归属于 L 酸中心, 表明 ZrO_2 表面主要呈 L 酸性. $ZrO_2/MCM-41-300$ 在 1596, 1578 和 1446 cm^{-1} 处出现的强吸收峰可归属于与表面—OH 形成氢键(弱相互作用)所吸附的吡啶的振动峰, 说明 $ZrO_2/MCM-41$ 表面存在大量的—OH; 1625 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于 L 酸中心; 1638 和 1540 cm^{-1} 处

的峰可归属于 B 酸中心; 1490 cm^{-1} 处的峰既可归属于 L 酸中心也可归属于 B 酸中心, 说明 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 同时存在 L 酸与 B 酸中心; 对比图 4(A) ~ (C) 可以看出, 随着温度的升高, 1596 , 1578 及 1446 cm^{-1} 处的吸收峰强度下降幅度最明显, 表明与 $-\text{OH}$ 形成氢键的吡啶最容易脱除; 并且又在 1607 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 1446 cm^{-1} 处的吸收峰偏移到 1448 cm^{-1} 处, 这 2 个峰在室温时被与 $-\text{OH}$ 形成氢键所吸附的吡啶的振动峰遮盖, 可归属于 L 酸中心, 与 $\text{ZrO}_2\text{-300}$ 的 L 酸中心吸收峰相比, 其向高波数偏移, 说明 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 的 L 酸强度高于 $\text{ZrO}_2\text{-300}$; 随着温度的升高, 归属于 B 酸中心的吸收峰明显比归属于 L 酸中心的吸收峰消失得多, 表明 B 酸强度弱于 L 酸. $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 表面 $-\text{OH}$ 应归属于 $\text{Zr}-\text{OH}$, 由 XRD, BET 及 TG 分析可知, ZrO_2 在 MCM-41 上呈高分散的无定形态, 并且 Zr 与 O 的配位数大于 Si 与 O 的配位数, 因此表面能形成大量的 $\text{Zr}-\text{OH}^{[19]}$; 由 XPS 分析可知, $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 的 Zr_{3d} 结合能明显向高峰位偏移, 表明 Zr^{4+} 正电荷数增加即 L 酸酸性增强; 另外, XPS 分析结果表明, 在 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 中可形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ 键, 即 ZrO_2 与 MCM-41 的界面处可认为形成 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 混合氧化物, 根据 Tanabe 等^[20] 的假设, 由于 Si, Zr 与 O 的配位数及二者的电负性不同, 可在 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 混合氧化物中形成 B 酸和 L 酸, 类似 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化物. 从图 4(A) 中可以看出, $\text{ZrO}_2/\text{AC-300}$ 在 1587 和 1450 cm^{-1} 处出现弱吸附峰, 可归属于 L 酸; 1576 cm^{-1} 处的弱吸收峰是与表面 $-\text{OH}$ 形成氢键而吸附的吡啶的振动峰, 表明 ZrO_2/AC 除了存在 L 酸中心外还存在一些 $\text{Zr}-\text{OH}$. 对比图 4(A) ~ (C) 可以看出, 随着温度的升高, 1576 cm^{-1} 处的吸收峰最先消失, 1585 和 1450 cm^{-1} 处的吸收峰也随后消失. 由上述各种表征分析可知, ZrO_2 与 AC 未发生强相互作用, 因此在 AC 上未形成高分散状态, 与 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 相比, ZrO_2/AC 上 $\text{Zr}-\text{OH}$ 的增加量较少, 并且 L 酸中心酸性较弱, 也未出现 B 酸中心.

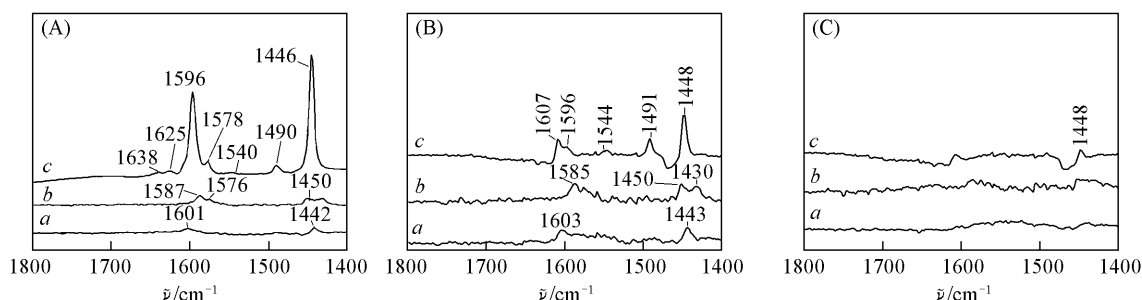


Fig. 4 FTIR spectra of pyridine-adsorbed samples at room temperature (A), 373 (B) and 473 K (C)

a. $\text{ZrO}_2\text{-300}$; b. $\text{ZrO}_2/\text{AC-300}$; c. $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41-300}$.

2.6 催化活性

以经不同焙烧温度的 ZrO_2 , ZrO_2/AC 和 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 为催化剂, 考察其在以异丙醇作为氢源、苯乙酮还原为 α -苯乙醇的 MPV 反应中的催化性能.

由于所有反应中 α -苯乙醇的选择性均大于 99%, 因此以相同反应时间内苯乙酮的转化率评价催化剂活性. 不同焙烧温度下催化剂对苯乙酮的转化率见图 5. 可以看出, ZrO_2 的活性相对较低, 活性大小与焙烧温度密切相关, 并且在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时活性最佳, 此时苯乙酮转化率为 43.87%, 与文献^[6, 7, 9, 10] 的以水合 ZrO_2 作为催化剂还原肉桂醛、柠檬醛时所得结果一致. Zhu 等^[7] 认为水合 ZrO_2 表面 $\text{Zr}-\text{OH}$ 可作为活化中心与异丙醇进行配体交换形成异丙醇锆, 然后 Zr^{4+} (L 酸中心) 络合吸附羰基化合物上的 O 使羰基活化, 与异丙醇锆形成六元环过渡化合物, 从而使异丙醇上 H 转移到羰基上醇解形成产物, 异丙醇氧化成丙酮, 使活性中心再生. 当焙烧温度较低时, 水合 ZrO_2 孔径较小, 反应底物无法接近活性中心造成活性较低; 焙烧温度升到 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 水合 ZrO_2 孔径增大, 使活性位充分暴露, 活

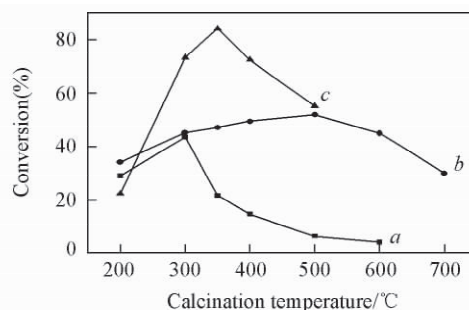


Fig. 5 Conversion of acetophenone on ZrO_2 (a), ZrO_2/AC (b) and $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ (c) calcined at different temperatures

性大幅上升; 温度升到 400 °C 之后, ZrO_2 部分烧结结晶使比表面积剧减, 表面 $Zr-OH$ 数目锐减, 二者共同作用使 ZrO_2 活性下降.

以 $ZrO_2/MCM-41$ 为催化剂时, 苯乙酮的转化率显著上升, 并在 350 °C 时达到最高(84.4%, 图 5 曲线 c), 之后随着焙烧温度的升高, 转化率虽有下降, 但仍高于水合 ZrO_2 体系的转化率. 由上述各种表征结果可知, ZrO_2 在 MCM-41 表面呈高分散的无定形态^[21], 表面有较多数目的 $Zr-OH$ 及酸性较强的 L 酸, 并出现 B 酸中心. 据 Zhu 等^[7] 提出的反应机理, $Zr-OH$ 数目的增多可使与异丙醇进行配体交换形成异丙醇锆的活性中心数目增多, 而 L 酸中心的酸性增强能使羰基化合物更易被活化; 另外, Francisco 等^[22] 对 B 等元素掺杂的 ZrO_2 催化的肉桂醛 MPV 反应的研究发现, B 酸中心的出现能促进反应的进行. 当焙烧温度较低时, 可能由于 $ZrO_2/MCM-41$ 中仍有部分结合水未脱除, 使活性的 $Zr-OH$ 不能充分暴露, 致使活性较低. 当焙烧温度过高时, 表面的 $Zr-OH$ 大量缩合脱除, 另外在 500 °C 时, $ZrO_2/MCM-41$ 有部分孔道坍塌使 Zr 被包裹, 使活性位数目降低, 并且焙烧温度较高时, B 酸中心也会转化为 L 酸中心, 综合以上几方面原因使活性降低.

ZrO_2/AC 在低焙烧温度下活性未明显提高, 而在较高焙烧温度下仍能保持稳定的活性, 在 500 °C 时苯乙酮转化率最高, 为 51.91% (图 5 曲线 b). 由上述各种表征可知, ZrO_2 负载到 AC 上之后, 并未形成高分散的无定形态, 因此 $Zr-OH$ 暴露的数目增加幅度小, 并且 L 酸中心酸性较弱, 不能充分活化羰基, 也未形成 B 酸中心, 在较低温度焙烧时, AC 孔径中水分及官能团未脱除, 堵塞孔径, 使反应底物无法接近微孔中的活性中心, 因而活性增加不明显; 经较高温度焙烧后, 虽然 ZrO_2 形成了四方晶相, 表面 $Zr-OH$ 数目减少, 但此时 AC 孔道中水分及其它官能团的脱除使孔隙率提高, 反应底物因而更容易接近活性中心, 另外, 根据前期研究^[12] 可知, 由于苯环 π 电子与 AC 中石墨层中的 π 电子存在相互作用, 使苯乙酮容易被吸附于 AC 表面, 从而使活性位附近的苯乙酮浓度增大, 因此在较高焙烧温度(400 ~ 600 °C) 下仍能保持稳定活性, 焙烧温度过高(>700 °C) 时, 晶粒烧结长大使微孔堵塞, 致使活性下降.

3 结 论

ZrO_2 负载在 MCM-41 上之后, 与载体发生强相互作用, 形成 $Si-Zr-O$ 键, 使 ZrO_2 在 MCM-41 表面呈高分散的无定形态, $Zr-OH$ 数目显著增加, 使 L 酸中心酸性增强, 同时生成 B 酸中心, 催化活性显著增加. ZrO_2 负载在 AC 后, 未与载体发生强相互作用, 使 ZrO_2 在 AC 表面未呈高分散状态, $Zr-OH$ 数目增加不明显, 同时未增强 L 酸中心酸性及形成 B 酸中心, 致使催化活性未明显提高. 但在较高焙烧温度下, AC 孔道中的水分及官能团逐渐脱除, 使孔径及比表面积增加, 活性中心利用率提高, 并且苯环 π 电子与 AC 中石墨层中的 π 电子存在相互作用, 使活性中心附近的苯乙酮浓度较高, 因此在较高焙烧温度下保持稳定活性.

参 考 文 献

- [1] Arai M., Takahashi H., Shirai M., Nishiyama Y., Ebina T.. Appl. Catal. A: General [J], 1999, **176**: 229—236
- [2] Sudhindra N. M., Ram S. S., Minaz A. G.. J. Colloid Inter. Sci. [J], 2005, **281**(1): 164—170
- [3] Uysal B., Buyuktas B. S.. Arkivoc [J], 2007, **14**: 134—140
- [4] Ruiz J. R., Jimenez-Sanchidrian C., Hidalgo J. M.. Catal. Commun. [J], 2007, **8**(7): 1036—1040
- [5] Heidari H., Abedini M., Nemati A., Amini M. M.. Catal. Lett. [J], 2009, **130**(1/2): 266—270
- [6] Liu S. H., Jaenicks S., Chuah G. K.. J. Catal. [J], 2002, **206**(2): 321—330
- [7] Zhu Y. Z., Chuan G. K., Jaenicks S.. J. Catal. [J], 2006, **241**(1): 25—33
- [8] Samuel P. P., Shylesh S., Singh A. P.. J. Mol. Catal. [J], 2007, **266**(1/2): 11—20
- [9] Zhu Y. Z., Jaenicke S., Chuah G. K.. J. Catal. [J], 2003, **218**(2): 396—404
- [10] De Bruyn M., Limbourg M., Denayer J., Baron G. V., Parvulescu V., Grobet P. J., de Vos D. E., Jacobs P. A.. Appl. Catal. A: General [J], 2003, **254**(2): 189—201
- [11] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.. Nature [J], 1992, **359**(6397): 710—712
- [12] XU Chun-Lei(徐春雷), ZHANG Bo(张波), YUAN Jian(袁剑), LU Han-Feng(卢晗峰), CHEN Yin-Fei(陈银飞), GE Zhong-Hua

- (葛忠华). Acta Chim. Sinica(化学学报) [J], 2011, **69**(4): 368—374
- [13] YANG Ze-Heng(杨则恒), LI Hong-Yan(李红艳), ZHANG Wei-Xin(张卫新). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2010, **31**(6): 1108—1112
- [14] LIU Yuan(刘源), ZHONG Bing(钟炳), PENG Shao-Yi(彭少逸), WU Dong(吴东), FAN Dong-Hao(范东浩). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J], 1995, **11**(9): 781—784
- [15] Reddy B. M., Sreekanth P. M., Yamada Y., Kobayashi T. J. Mol. Catal. A: Chemical [J], 2005, **227**(1/2): 81—89
- [16] Kongwudthiti S., Praserttham P., Tanakulrungsank W., Inoue M. J. Mater. Process. Technol. [J], 2003, **136**(1—3): 186—189
- [17] Szegedi A., Popova M., Minchev C. J. Mater. Sci. [J], 2009, **44**(24): 6710—6716
- [18] Khder A. E. R. S. Appl. Catal. A: General [J], 2008, **343**(1/2): 109—116
- [19] Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P. Appl. Catal. A: General [J], 2002, **224**(1/2): 271—284
- [20] Itoh M., Hattori H., Tanabe K. J. Catal. [J], 1974, **35**(2): 225—231
- [21] SUN Cui-Zhi(孙翠枝), ZHOU Ren-Xian(周仁贤). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2011, **32**(7): 1551—1555
- [22] Francisco J. U., Maria A. A., Alberto M., Jose M. M. J. Catal. [J], 2009, **268**(1): 79—88

Comparison of ZrO₂/MCM-41 and ZrO₂/AC Catalysts in Hydrogen Transfer Reaction of Acetophenone

YUAN Jian, ZHANG Bo*, TANG Ming-Hui, LU Han-Feng, CHEN Yin-Fei
(Institute of Industrial Catalysis, College of Chemical Engineering and Materials,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract Zirconia (ZrO₂) was supported on active carbon (AC) or siliceous MCM-41 mesoporous materials (ZrO₂/MCM-41) respectively through the impregnation method. At the same time, these samples were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, XPS, TG-DSC and FTIR spectra of adsorbed pyridine methods. Their catalytic activities in the Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reduction of acetophenone with α -propanol as a hydrogen donor were investigated, and compared to that of hydrous zirconia to study the support effect on their catalytic activities. The results showed that catalytic activity was significantly improved upon loading zirconia on MCM-41 support, due to the formation of Si—O—Zr bond between zirconia and MCM-41 supported, which resulted in the formation of highly dispersed amorphous zirconia in the catalyst, consequently a marked increase of the amount of the Zr—OH group, the strengthening of Lewis acidity and an appearance of Brønsted acid sites. In contrast to ZrO₂/MCM-41, no obvious increase of catalytic activity was observed after loading zirconia on AC support owing to the weak interaction between zirconia and AC support, which resulted in the lower dispersion of zirconia on AC support, consequently a less increase of number of Zr—OH groups and weak Lewis acidity. However, ZrO₂/AC calcined at higher temperature (400—600 °C) still retained steady activity, which may be due to the dredging of pores in AC during the calcination, and the increase of concentration of acetophenone near the active sites *via* the π - π electron interaction between the benzene ring in the acetophenone and graphite layer of AC support.

Keywords Zirconia; MCM-41 mesoporous molecular sieve; Active carbon (AC); Acetophenone; Hydrogen transfer reaction

(Ed.: V, Z, M)