

B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 的结构表征及其与酸性和催化性能间的关系

毛东森^{*1} 陈庆龄^{1,2} 卢冠忠²⁽¹⁾ 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)⁽²⁾ 华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

采用 XRD、 N_2 吸附、 ^{11}B MAS NMR、 NH_3 -TPD 和催化性能评价等方法研究了 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的结构、酸性及催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应性能间的关系。结果表明, 催化剂中的 B_2O_3 同时以三配位的 BO_3 和四配位的 BO_4 结构单元存在; 催化剂的酸性与 B_2O_3 的配位结构有关。随着 B_2O_3 含量的增加, 催化剂中三配位硼(BO_3 结构单元)与四配位硼(BO_4 结构单元)的比例增大, 催化剂表面的酸强度和酸浓度也相应提高。催化剂的反应活性和选择性分别与中等强度酸位的酸量及其占总酸量的百分率有较好的对应关系。

关键词: B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 结构 酸性 催化性能
分类号: O643.32

0 引言

随着人们环保意识的不断增强以及环保立法要求的越来越严格, 以固体酸催化剂代替浓硫酸催化环己酮肟 Beckmann 重排制己内酰胺已受到人们广泛关注^[1]。到目前为止, 所研究的催化剂主要有负载型氧化物和分子筛两大类^[2]。研究表明, 催化剂的酸性是影响其反应性能的最重要因素。Sato 等^[3]认为由气相沉积法制备的 B_2O_3/SiO_2 催化剂具有较高反应活性和选择性的最主要原因是其存在较多的强酸位($H_0 < -5.6$)酸量。与此相反, Takahashi 等^[4]则发现己内酰胺的选择性随 $B_2O_3/ZSM-5$ 催化剂上弱酸位与强酸位的酸量之比的增大而提高, 据此, 他们认为催化剂表面的弱酸位是气相 Beckmann 重排反应的活性中心, 而强酸位则是生成聚合物(积炭的前体)的活性中心。Curtin 等^[5-7]曾对 B_2O_3/Al_2O_3 催化剂的酸性与其催化性能间的关系进行过深入研究, 结果表明己内酰胺的选择性随中等强度酸位(以 NH_3 -TPD 的脱附温度 200 ~ 350 °C 计)酸浓度的增大而增大, 而催化剂的活性与酸性并无直接的关系。徐柏庆等^[8]对 B_2O_3/ZrO_2 催化剂研究后发现催化剂表面的中、强酸位(以 NH_3 -TPD 的脱附温度 $\geq 200^\circ C$ 计)是环己酮肟发生气相 Beckmann 重

排反应的有效活性中心。由此可见, 关于催化剂的酸性与其催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应活性和选择性之间的关系目前尚无一致的结论。

最近, 我们^[9]曾首次报道了经不同改性剂(SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 MoO_3 、 WO_3 和 B_2O_3)改性的 TiO_2-ZrO_2 复合氧化物对环己酮肟气相 Beckmann 重排反应的催化行为。结果表明, 经 B_2O_3 改性的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂同时具有较高的己内酰胺选择性和活性稳定性, 而且其催化性能明显优于相应的以单一氧化物 TiO_2 和 ZrO_2 为载体的 B_2O_3 催化剂^[10, 11]。 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂对环己酮肟气相 Beckmann 重排反应所具有的独特催化性能, 促使我们对该催化剂作进一步详细的研究。本文采用 XRD、 N_2 吸附、 ^{11}B MAS NMR、 NH_3 -TPD 和催化性能评价等方法研究了不同 B_2O_3 含量的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的结构、酸性及催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应性能间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

摩尔比为 1:1 的 TiO_2-ZrO_2 (以下以 TZ 表示)复合氧化物按文献^[9]的方法制备, 即以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $TiCl_4$ 为原料, 氨水为沉淀剂, 采用共沉淀法制备,

收稿日期: 2002-05-25。收修改稿日期: 2002-08-14。

* 通讯联系人。E-mail: maods@sript.com.cn

第一作者: 毛东森, 男, 35 岁, 博士, 高级工程师; 研究方向: 固体酸催化。

控制 pH 在 ~ 9 。所得沉淀经陈化、过滤、洗涤后于 110°C 干燥 24h, 最后在 500°C 于空气气氛中焙烧 6h, 制得 TZ 复合氧化物。

以上述 TZ 复合氧化物为载体, 采用等体积浸渍法浸渍不同 H_3BO_3 含量的水溶液, 得到 B_2O_3 含量不同的 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂, 计为 $x\% B/TZ$, $x\%$ 表示 B_2O_3 在催化剂中的质量百分数。受 H_3BO_3 在水中溶解度的限制, 实验中需采用多次浸渍完成, 每次浸渍之间样品需在 110°C 烘 4h 以上。最后在 110°C 烘干, 600°C 于空气中焙烧 12h。

1.2 样品的结构表征

催化剂的晶相结构由日本理学 D/Max-1400 型 X 射线粉末衍射仪测定 ($40\text{kV} \times 40\text{mA}$), 扫描范围 $4^\circ \sim 40^\circ$, Cu K α 射线源, 石墨单色器。

Micromeritics Digisorb 2600 型物理吸附仪测定样品的 BET 比表面积, 吸附质为 N_2 , 吸附温度为液氮温度。

样品的 ^{11}B MAS NMR 谱于室温下在 Bruker DMX 300 型带魔角旋转的固体核磁共振波谱仪上记录, ^{11}B 共振频率为 96.29MHz , 转速 12kHz , 脉冲循环时间 1s , 化学位移 $\delta(\text{ppm})$ 以 BF_3 的乙醚溶液为参照物。

催化剂的酸性用 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 法测定。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 在自组装的色谱-TPD 装置上进行。置于反应管中的催化剂样品 (100mg) 先于 500°C 下通 $\text{He}(30\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$ 处理 60min , 并在 He 气流中降温至 150°C , 通入 NH_3 处理 30min 后, 用 He 气吹扫除去物理吸附的 NH_3 , 再在 He 气流中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从 150°C 升温至 550°C 。 NH_3 脱附峰由 HP4890 型气相色谱仪的热导池检测器 (TCD) 检测, 并由 HP 3396 型积分仪记录。

1.3 催化性能测试

环己酮肟气相 Beckmann 重排反应在常压固定床反应器 (i. d. = 6mm) 中进行。环己酮肟与苯的混合溶液经微量进料泵 (Gilson 05C) 注入汽化室汽化, 然后与载气 N_2 混合后进入反应器。催化剂装填量 0.8g , 反应温度 300°C , 空速 0.33h^{-1} (以环己酮肟重量计)。反应产物用冰水浴冷却后收集, 在 HP4890 型气相色谱仪 (HP-1 毛细管柱 ($30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$))、氢焰离子化检测器 (FID)、HP 3396 积分仪) 上采用内标法定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 XRD

B_2O_3 可以晶型或无定型的玻璃体两种形式存在。为考察 B/TZ 催化剂中 B_2O_3 的体相结构, 对其进行了 XRD 测试, 结果见图 1。由图 1 可见, B/TZ 催化剂仅出现很弱的晶相 B_2O_3 的特征衍射峰 $2\theta = 28^\circ$ ^[6] ($2\theta = 24.7^\circ$ 和 $30^\circ \sim 37^\circ$ 的衍射峰为 ZrTiO_4 晶相的特征衍射峰^[12]), 且随着 B_2O_3 含量的增加, 其衍射峰强度基本不变。该结果与 B_2O_3 负载在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合氧化物上不同, 在 $B_2O_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 催化剂体系中, 随着 B_2O_3 含量的增加, 晶相 B_2O_3 的衍射峰强度逐渐增强^[13]。Bautista 等^[14] 曾发现, H_3BO_3 经 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度下焙烧后均为无定型, 表明 B_2O_3 是一种非常难以晶化的物质, 而通常以无定型的玻璃体形式存在。根据上述结果, 我们认为分散于载体 TZ 表面的 B_2O_3 主要以玻璃体形式存在, 仅有少量的 B_2O_3 以晶体形式存在, 因为其 XRD 谱图中仅出现很弱的 $2\theta = 28^\circ$ 的 B_2O_3 晶体的特征衍射峰, 而几乎没有 $2\theta = 14.5^\circ$ 的特征衍射峰, 且 $2\theta = 28^\circ$ 的衍射峰强度随 B_2O_3 含量的增加几乎不变。

2.1.2 比表面积

由 B/TZ 催化剂的 BET 比表面积测定结果 (表

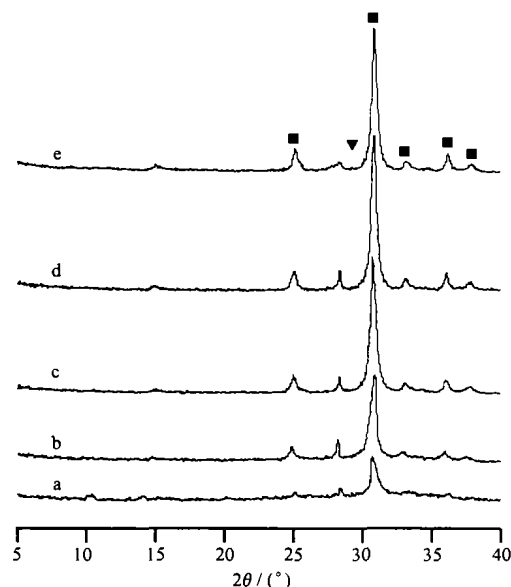


图 1 不同 B_2O_3 含量的 B/TZ 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of B/TZ catalysts with different boria contents
(a) 8%; (b) 10%; (c) 12%; (d) 15%; (e) 20%
■: ZrTiO_4 ; ▼: B_2O_3

1) 可见, 随着 B_2O_3 含量的增加, 以每克催化剂或载体表示的比表面积均逐渐减小。载体 TZ 再经 600°C 焙烧后的比表面积仍高达 $126.1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[9], 这表明 $B_2O_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂比表面积的减小主要是由所添加的 B_2O_3 堵塞了载体的部分细孔道所致。我们在研究经不同改性剂改性的 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物时也曾发现类似的现象^[9]。

表 1 不同 B_2O_3 含量的 B/TZ 催化剂的比表面积

Table 1 BET Surface Areas of B/TZ Catalysts with Various Boria Contents

boria content / %	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g catalyst})$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g support})$
8	45.9	49.9
10	39.1	43.4
12	17.6	20.0
15	14.7	17.3
20	9.0	11.2

2.1.3 ^{11}B MAS NMR

处于无定型或晶型的 B_2O_3 可以四配位的 BO_4 结构单元和/或三配位的 BO_3 结构单元存在。 ^{11}B MAS NMR 是测定 B_2O_3 配位结构的重要方法^[15, 16]。图 2 为硼砂及不同 B_2O_3 含量的 $B_2O_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 ^{11}B MAS NMR 谱图。在硼砂的 ^{11}B MAS NMR 谱(A)中, $\delta = 2.0\text{ppm}$ 的尖峰表征 BO_4 结构单元, 而表征 BO_3 结构单元的信号由于受到二次四极作用的影响^[16], 在 $\delta = 10\text{ppm}$ 和 -8ppm 产生一对吸收峰。由图 2(B) 可见, 所有 B/TZ 样品中的 B_2O_3 均由 BO_4 和 BO_3 两种结构单元组成, 且随着 B_2O_3 含量的增加, 表征 BO_4 结构的信号峰逐渐减弱, 而表征 BO_3 结构的信号峰逐渐增强。

由于本文所用固体核磁共振仪的磁场强度较低 (300MHz), B_2O_3 所具有的两种 B-O 结构单元的信号产生了一定程度的重叠。尽管如此, 两种结构单元的信号仍可采用去卷积的方法加以区分并计算各自的相对含量^[16]。图 3 为计算所得的 B/TZ 催化剂中三配位硼原子 (BO_3 结构单元) 与四配位硼原子 (BO_4 结构单元) 的相对量 BO_3/BO_4 与 B_2O_3 含量之间的关系曲线, 图 3 清楚地表明 BO_3/BO_4 随 B_2O_3 含量的增加而增大。该结果表明 B/TZ 催化剂中 B_2O_3 的 B-O 配位结构与 B_2O_3/SiO_2 ^[15] 和 B_2O_3/ZrO_2 ^[8, 17] 催化剂相似, 而与 $B_2O_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[14-16] 和 B_2O_3/AlPO_4 ^[14] 不同, 在 $B_2O_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 B_2O_3/AlPO_4 催化剂中, 随着 B_2O_3 含量的增加, BO_3/BO_4 逐渐减小。

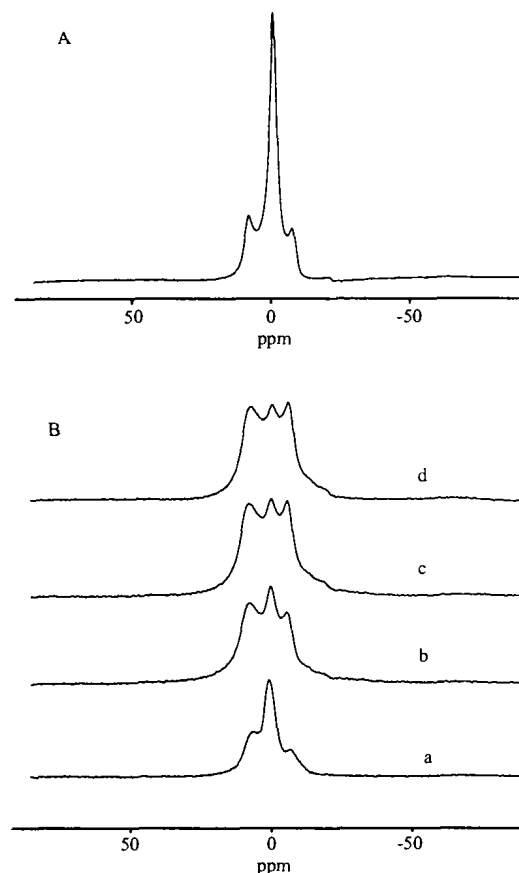


图 2 硼砂(A)和不同 B_2O_3 含量的 B/TZ 催化剂(B)的 ^{11}B MAS NMR 图谱

Fig. 2 ^{11}B MAS NMR spectra of borax (A) and B/TZ catalysts with different boria contents (B)
(a) 8%; (b) 12%; (c) 15%; (d) 20%

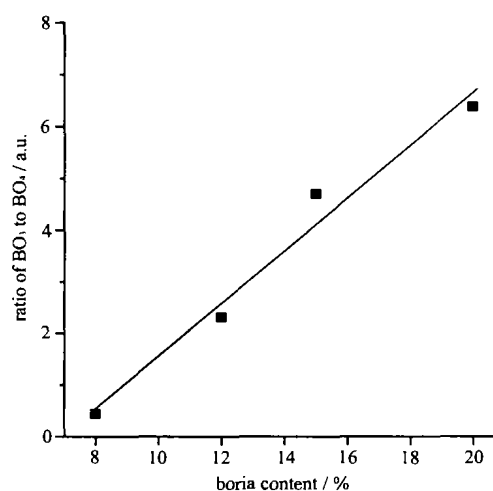


图 3 BO_3/BO_4 随 B_2O_3 含量的变化曲线

Fig. 3 Relationship between boron-oxygen coordination of B/TZ catalysts with boria content

2.2 催化剂的酸性测定

由 B/TZ 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线(图 4)可以看出,随着 B_2O_3 含量的增加, NH_3 脱附峰温度逐渐升高,由 8% B/TZ 的约 230℃ 升高到 20% B/TZ 的约 295℃,表明 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的酸强度随 B_2O_3 含量的增加而增强。而 NH_3 脱附峰面积逐渐减小,表明 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂表面的总酸量降低。根据各催化剂的 NH_3 脱附峰面积和比表面积可计算得到催化剂表面的酸浓度。图 5 示出了 B/TZ 催化剂的酸强度(以 NH_3 脱附峰温度 T_{max} 表示)以及酸浓度与 B_2O_3 含量之间的关系,由此可见, B/TZ 催化剂的酸强度及酸浓度均随 B_2O_3 含量的增加而逐渐提高。

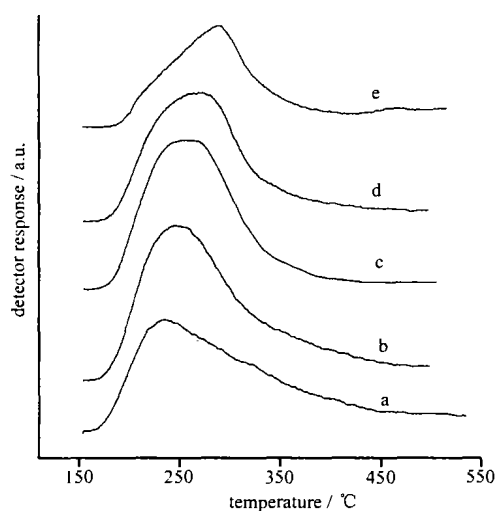


图 4 不同 B_2O_3 含量的 B/TZ 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱

Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of B/TZ catalysts with different borica contents

(a) 8%; (b) 10%; (c) 12%; (d) 15%; (e) 20%

2.3 催化剂的反应性能

随着反应的不断进行,所有 B/TZ 催化剂上的环己酮肟转化率均逐渐降低,表明催化剂存在一定程度的失活现象,但己内酰胺的选择性在反应初始的 5h 内却基本不变。Curtin 等^[5-7]和 Xu 等^[8]分别在研究 B_2O_3/Al_2O_3 和 B_2O_3/ZrO_2 催化剂时也曾发现类似的现象。图 6 为在反应初始 5h 内, B/TZ 催化剂上环己酮肟转化率和己内酰胺选择性的平均值随 B_2O_3 含量的变化情况。由此可见,随着 B_2O_3 含量的增加,环己酮肟的转化率和己内酰胺的选择性均逐渐增大,当 B_2O_3 含量为 12% 时两者均达到最大值,之后随 B_2O_3 含量的进一步增加,环己酮肟的转化率

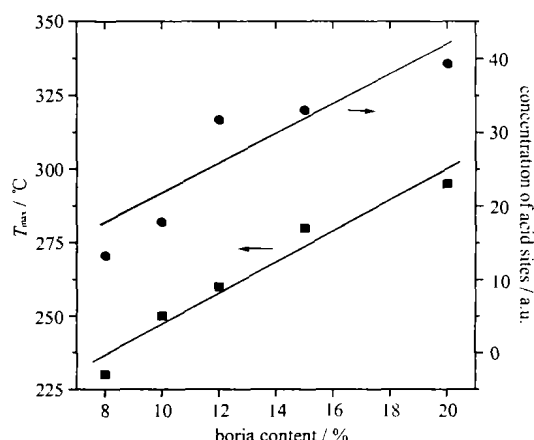


图 5 B_2O_3 含量对 B/TZ 催化剂表面酸强度及酸浓度的影响

Fig. 5 Effect of borica content on the strength and concentration of acid sites of B/TZ catalysts

■: strength of acid sites
●: concentration of acid sites

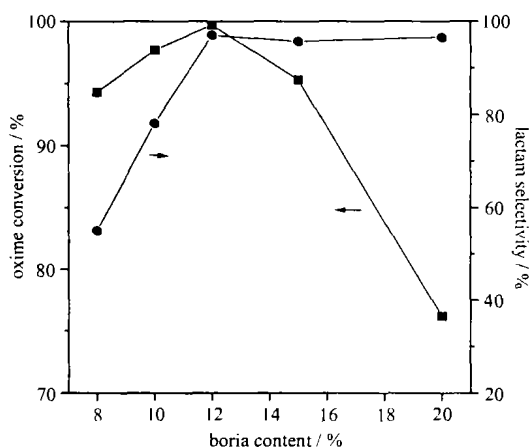


图 6 B_2O_3 含量对 B/TZ 催化剂活性和选择性的影响

Fig. 6 Effect of borica content on the oxime conversion and lactam selectivity over B/TZ catalysts

■: oxime conversion
●: lactam selectivity

急剧降低,而己内酰胺的选择性基本趋于恒定。

2.4 结构、酸性及催化性能间的关系

上述 XRD 和 ^{11}B MAS NMR 分析结果表明, B/TZ 催化剂中的 B_2O_3 主要处于无定型状态,并以四配位的 BO_4 和三配位的 BO_3 两种结构单元共存,且随着 B_2O_3 含量的增加,两者的相对量 BO_3/BO_4 逐渐增大。由于 XRD 得到的信息来自远程结构,而 NMR 得到的则是局部的结构信息,因此,分散在 TZ 表面的 B_2O_3 具有长程无序、短程有序的结构。

Sato 等^[18]在研究 B_2O_3/Al_2O_3 催化环己酮肟气相 Beckmann 重排反应时发现, 当催化剂中的 B_2O_3 含量大于 20% 时, 样品的 XRD 图谱中出现明显的晶相 B_2O_3 的特征衍射峰, 此时催化剂的反应活性和己内酰胺的选择性也显著提高, 据此他们认为晶相 B_2O_3 是环己酮肟发生气相 Beckmann 重排反应的有效活性物种。在本文中, 随着 B_2O_3 含量的增加, B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂中以晶相存在的 B_2O_3 量基本不变, 但催化剂的反应活性和己内酰胺的选择性却发生了很大变化, 所以, 我们认为 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂的反应性能与其 B_2O_3 的体相结构(晶相或无定型的玻璃体)间并无必然的关系。

众多文献^[8, 15, 16]表明, 负载型 B_2O_3 催化剂的酸性主要由 B_2O_3 的 B-O 配位结构决定, 而载体对催化剂酸性的影响是通过影响 B_2O_3 的 B-O 配位结构来实现。本文的 ^{11}B MAS NMR 分析结果表明, 随着 B_2O_3 含量的增加, B/TZ 催化剂中两种 B-O 配位结构的相对含量 BO_3/BO_4 逐渐增大(图 3), 与此同时, 催化剂表面的酸强度和酸浓度也逐渐增大(图 5)。该结果表明, B/TZ 催化剂的酸性主要由 BO_3 结构单元决定, 随着催化剂中两种 B-O 配位结构的相对含量 BO_3/BO_4 比的增大, 催化剂的酸性包括酸强度和酸浓度逐渐增大。上述结果与 B_2O_3/Al_2O_3 催化剂体系不同, 在 B_2O_3/Al_2O_3 中, 催化剂表面的酸强度和酸浓度均随 BO_4/BO_3 的增大而逐渐增大^[15, 16]。

虽然 B/TZ 催化剂表面的酸性随 B_2O_3 含量的增加而增强, 但环己酮肟气相 Beckmann 重排反应结果却表明, 催化剂的活性在 B_2O_3 含量为 12% 时最大, 而选择性在 B_2O_3 含量 $\geq 12\%$ 时趋于恒定。这就表明催化剂的反应性能与其酸强度分布有关, 只有特定强度的酸中心才是发生气相 Beckmann 重排反应的有效活性中心。为此, 采用文献^[6]的方法将催化剂的酸强度分成弱、中和强三部分, 并分别以 NH_3 脱附温度为 $150 \sim 200^\circ C$ 、 $200 \sim 350^\circ C$ 和 $> 350^\circ C$ 计, 据此可得到各个催化剂在不同酸强度范围内的酸量。图 7 为中等强度酸量及其占总酸量的百分率随 B_2O_3 含量的变化情况。由此可见, B_2O_3 含量对 B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 催化剂表面酸量的影响是通过影响催化剂的化学和物理两方面因素综合作用的结果, 随着 B_2O_3 含量的增加, 催化剂的酸浓度及中等强度酸量占总酸量的比例增大, 但同时引起催化剂的比表面积显著降低, 从而导致催化剂表面的总酸量降

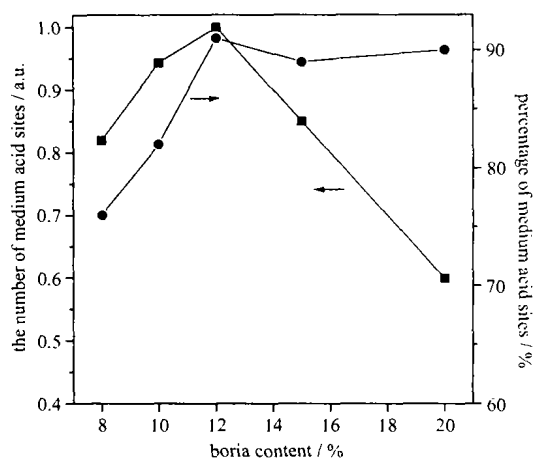


图 7 B/TZ 催化剂的酸性与 B_2O_3 含量间的关系

Fig. 7 Relationship between acidity of B/TZ catalyst with its boria content

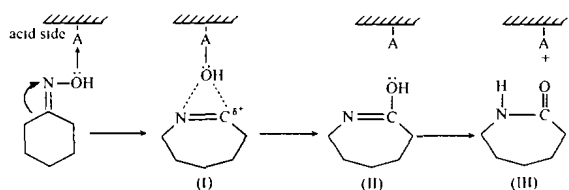
■: the number of medium acid sites
●: the percentage of medium acid sites

低(图 4), 两者综合作用的结果是当 B_2O_3 含量为 12% 时, 催化剂表面中等强度酸位的酸量最大(图 7)。比较图 6 和图 7 可知, 环己酮肟的转化率及己内酰胺的选择性随 B_2O_3 含量的变化情况分别与中等强度酸位的酸量及其占总酸量的百分率随 B_2O_3 含量的变化情况相一致, 即 B/TZ 催化剂的反应活性和己内酰胺的选择性分别与中等强度酸位的酸量及其占总酸量的百分率有较好的对应关系。该结果表明, B/TZ 催化剂表面的中等强度酸性位是环己酮肟气相 Beckmann 重排反应的有效活性中心。Curtin 等^[5-7]、Xu 等^[18]和 Shouro 等^[19]分别在研究 B_2O_3/Al_2O_3 、 B_2O_3/ZrO_2 和介孔分子筛 FSM-16 负载金属氧化物催化剂时也曾得到类似的结论。上述结果表明, 对于负载型氧化物催化剂, 环己酮肟气相 Beckmann 重排反应的活性中心是中等强度的酸性位。由此可见, 对于环己酮肟气相 Beckmann 重排反应, 两类最主要的固体酸催化剂(负载型氧化物和分子筛)其活性中心并不相同, 目前普遍认为分子筛催化剂的活性反应中心是其表面非常弱的酸性位甚至是中性的硅烷醇基团(Si-OH)^[20]。

在 B/TZ 催化剂作用下的环己酮肟气相 Beckmann 重排反应, 除生成目的产物己内酰胺外还产生了环己酮、环己烯酮、5- 氟基 -1- 戊烯、5- 氟基戊烷、苯胺和其它高沸点副产物。随着催化剂中 B_2O_3 含量的增加, 环己酮、环己烯酮、5- 氟基 -1- 戊烯、5- 氟基戊烷和苯胺的生成量逐渐减少。结合催化剂的酸性

测定结果可知, 生成这些副产物的活性中心是 B/TZ 催化剂表面的弱酸位。我们曾发现, 当采用未经任何改性的 TiO_2-ZrO_2 为催化剂时, 由于其酸性较弱, 反应中生成了大量的环己酮、环己烯酮等副产物, 而目的产物己内酰胺的选择性仅为 14.8%^[9]。Xu 等^[8]在研究 B_2O_3/ZrO_2 催化剂时也发现, 随着 B_2O_3 含量的增加, 催化剂的酸性增强, 主要副产物环己酮的生产量逐渐减少。实验中还发现, 当 B_2O_3 含量 $\geq 12\%$ 时, 随着 B_2O_3 含量的进一步增大, 高沸点副产物的生成量有所增大, 表明 B/TZ 催化剂表面的强酸位是生成高沸点副产物的活性中心, 这与文献^[4, 21]的强酸位会引起己内酰胺聚合等副反应的结论是一致的。

根据以上结果, 推测环己酮肟气相 Beckmann 重排反应的机理如下:



中等强度的酸中心不能完全将 OH 基团从环己酮肟中移去, 从而发生分子内部的基团迁移, 形成中间产物(I)。中间产物(I)可重排成烯醇式的己内酰胺中间产物(II), 最后中间产物(II)发生结构互变, 生成目的产物己内酰胺(III)。

参 考 文 献

- [1] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), LU Wen-Kui (卢文奎) *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **2001**, **30**(2), 152.
- [2] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), LU Wen-Kui (卢文奎), XIE Zai-Ku (谢在库) *Gongye Cuihua (Ind. Catal.)*, **1999**, **7**(3), 3.
- [3] Sato S., Urabe K., Izumi Y. *J. Catal.*, **1986**, **102**, 99.
- [4] Takahashi T., Ueno K., Kai T. *Can. J. Chem. Eng.*, **1991**, **69**, 1096.
- [5] Curtin T., McMonagle J. B., Hodnett B. K. *Appl. Catal. A*, **1992**, **93**, 75.
- [6] Curtin T., McMonagle J. B., Hodnett B. K. *Appl. Catal. A*, **1992**, **93**, 91.
- [7] Curtin T., McMonagle J. B., Hodnett B. K. *Catal. Lett.*, **1993**, **17**, 145.
- [8] Xu B. Q., Cheng S. B., Jiang S., Zhu Q. M. *Appl. Catal. A*, **1999**, **188**, 361.
- [9] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), XIE Zai-Ku (谢在库), ZHANG Yu-Xian (张玉贤) *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **2001**, **59**(7), 1139.
- [10] Mao D. S., Lu G. Z., Chen Q. L. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2002**, **75**, 75.
- [11] MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄), XIE Zai-Ku (谢在库), ZHANG Yu-Xian (张玉贤) *Shiyou Xuebao Shiyou Jiagong Fence (Acta Petroli Sinica (Petro. Proce. Sec.))*, **2002**, **18**(1), 31.
- [12] Reddy B. M., Ganesh I., Chowdhury B. *Catal. Today*, **1999**, **49**, 115.
- [13] ZHANG Sheng (张 晟), MAO Dong-Sen (毛东森), LU Guan-Zhong (卢冠忠), CHEN Qing-Ling (陈庆龄) *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catal.)*, **2001**, **22**(6), 527.
- [14] Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., Moreno M. C., Romero A. A., Navio J. A., Macias M. *J. Catal.*, **1998**, **173**, 333.
- [15] Sato S., Kuroki M., Sodesawa T., Nozaki F., Maciel G. E. *J. Mol. Catal. A*, **1995**, **104**, 171.
- [16] Peil K. P., Galya L. G., Marcelin G. *J. Catal.*, **1989**, **115**, 441.
- [17] XU Bo-Xing (徐柏庆), CHENG Shi-Biao (程时标) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **2001**, **17**(5), 443.
- [18] Sato S., Hasebe S., Sakurai H., Urabe K., Izumi Y. *Appl. Catal.*, **1987**, **29**, 107.
- [19] Shouro D., Moriya Y., Nakajima T., Mishima S. *Appl. Catal. A*, **2000**, **198**, 275.
- [20] Dahlhoff G., Niederer J. P. M., Hoelderich W. F. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2001**, **43**, 381.
- [21] Kob N., Drago R. S. *Catal. Lett.*, **1997**, **49**, 229.

Structural Characterization of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 and its Effect on Acidity and Catalytic Performance for Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime

MAO Dong-Sen^{*,1} CHEN Qing-Ling^{1,2} LU Guan-Zhong²

(¹ Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208)

(² Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

The relationship between structure, acidity and catalytic performance of titania-zirconia supported boria catalysts (B_2O_3/TiO_2-ZrO_2) for vapor-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam was investigated. A series of catalysts with boria loading ranging from 8 to 20% wt. were prepared and characterized by XRD, adsorption of nitrogen, ^{11}B MAS NMR and NH_3 -TPD techniques. Both tetrahedral BO_4 and trigonal BO_3 species were detected as the basic units of the supported boria. The ratio of the two boron species was dependent on the boria loading. The coordination of boron appeared to significantly affect the acidities of these materials and the acidity was closely related to the relative amount of BO_3 . The catalytic performance of B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 catalyst for vapor-phase beckmann rearrangement reaction was correlated closely to the acid site of medium strength.

Keywords: B_2O_3/TiO_2-ZrO_2 structure acidity catalytic performance