

稀土元素对 $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 氢转移催化活性的影响

邓冰心 张 波* 姜剑锋

(浙江工业大学化学工程学院工业催化研究所, 杭州 310014)

摘要: 通过浸渍法制备了 $5\%\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 、 $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 催化剂, 考察其在苯乙酮氢转移还原生成 α -苯乙醇反应中的催化活性, 同时对样品进行 XRD、 N_2 吸附-脱附、吡啶吸附原位红外等表征分析, 研究添加稀土金属氧化物对催化剂活性的影响机理。结果表明: ZrO_2 及稀土金属氧化物均以无定型态或粒度低于 XRD 检测限的细小晶粒较好地分散在 MCM-41 介孔分子筛内表面; 加入稀土金属氧化物对 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 的催化活性有较大影响, 催化活性按 $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 降低。这一方面归因于加入稀土金属氧化物增强了催化剂表面 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心的酸性, 另一方面归因于 La_2O_3 的加入使催化剂表面酸中心数目明显提高, Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 的加入使催化剂表面酸中心数目有所降低, 而加入 Ce_2O_3 使催化剂表面酸中心数目显著减少。

关键词: 氧化锆; MCM-41 介孔分子筛; 稀土金属氧化物; 苯乙酮; 氢转移反应

中图分类号: O616; O643.32*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0153-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.014

Effect of Rare Earth Element in $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) on Hydrogen Transfer Reaction

DENG Bing-Xin ZHANG Bo* JIANG Jian-Feng

(Institute of Industrial Catalysis, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: $5\%\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ and $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) were prepared by the impregnation method. The hydrogen transfer reduction of acetophenone with 2-propanol was investigated over these catalysts. The catalysts were characterized with XRD, N_2 adsorption-desorption and FTIR spectra of adsorbed pyridine. The results show that ZrO_2 and rare-earth metal oxides disperse on the surface of MCM-41 supports in an amorphous phase or as tiny crystal particles lower than the detection limit of XRD. The catalytic activity obviously varies upon loading rare-earth metal oxides on $5\%\text{ZrO}_2\text{-MCM-41}$. The activities of the catalysts decrease in the order of $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2/\text{MCM-41} > 5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$. Addition of rare-earth metal oxides leads to strengthening the acidity of Zr-OH , Lewis acid sites and Brönsted acid sites on the catalyst surface. On the other hand, the addition of La_2O_3 can obviously enhance the number of acid sites on the catalyst surface. On the contrary, the loading of Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 results in the slight decrease in the number of acid sites on the catalyst surface, especially, the addition of Ce_2O_3 leads to a significant drop in the number of acid sites.

Key words: zirconia; MCM-41 mesoporous molecular sieve; rare-earth metal oxides; acetophenone; hydrogen transfer reaction

0 引言

α -苯乙醇在制造香料、医药、食品添加剂等方面具有广泛的应用。目前大规模工业生产采用苯乙酮为原料,加氢还原制备 α -苯乙醇,通常以氢气为氢源,负载型贵金属 Pt、Pd 为催化剂。该反应的效率较高,但反应过程中可能涉及苯环加氢还原、侧链断裂等副反应而影响 C=O 还原反应的选择性,而且反应条件较苛刻,催化剂昂贵,生产成本低^[1]。MPV (Meerwein-Ponndorf-Verley)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。该法除反应条件温和(常压,反应温度为还原醇的沸点)的优点外,最显著特点是反应底物中若存在除羰基外其他不饱和键时,其只对羰基进行高选择性加氢还原而对其他不饱和键无影响^[2-3],因此可成为制备 α -苯乙醇的一条便利途径。

最初的 MPV 反应以金属醇盐为催化剂在均相中进行,催化性能较好,但通常需用过量的催化剂以加快反应进行,且存在反应产物分离困难等诸多缺点。目前对于 MPV 反应催化剂的研究主要集中在多相催化剂上,其中以沸石分子筛催化剂^[4-7]、负载型介孔分子筛催化剂^[8-10]、金属氧化物催化剂^[11-13]为研究热点,研究发现多数催化剂对醛类或饱和酮的催化活性较好,而对芳香酮的催化活性明显较低。

本课题组在前期工作中发现^[14-15], ZrO_2 经全硅 MCM-41 介孔分子筛负载后,其对芳香酮氢转移反应的催化活性有显著提高。为进一步提高该类催化剂的活性,本工作采用浸渍法制备负载型混合氧化物 $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 催化剂,考察添加稀土元素对 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 催化苯乙酮氢转移活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

MCM-41 介孔分子筛制备:参照文献^[16],采用水热晶化方法合成。

采用浸渍法制备 MCM-41 介孔分子筛负载催化剂。 $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 的制备:取 0.7 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 水中,加入 4.0 g MCM-41 介孔分子筛并搅拌 2 h,在 60 °C 油浴中将水分蒸干,置于烘箱内 100 °C 干燥 24 h,将其分别浸入 0.53 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.52 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 、0.51 g $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 0.50 g $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 60 mL 水配成的溶液中并搅拌 2 h,在 60 °C 油浴中将水分蒸干,置于烘箱内 100 °C 干燥 24 h,最后在空气气氛中 350 °C 焙烧 4 h,得到的催化剂分别标记为 $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (负载量以 ZrO_2 质量/MCM-41 载体质量计)。

MCM-41 负载单组分氧化物催化剂的制备:分别取 0.7 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.53 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.52 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.51 g $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 0.50 g $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 水中,加入 4.0 g MCM-41 介孔分子筛并搅拌 2 h,其余制备步骤与 $5\%\text{ZrO}_2\text{-}5\%\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 相同,得到的催化剂分别标记为 $5\%\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$, $5\%\text{La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, $5\%\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, $5\%\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, $5\%\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 。

1.2 催化剂表征

用 Thermo ARL X TR X 射线衍射仪,采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),电压 40 kV,电流 40 mA,步长 0.04° ,扫描范围 $0^\circ<2\theta<80^\circ$,发射狭缝 $1/2$,防散射狭缝 1,接收狭缝 5.5,对催化剂进行晶相表征;用 Micromeritics ASAP 2010 V5.02 型物理吸附仪对催化剂进行 N_2 等温吸脱附表征;用 Thermo Nicolet AVATAR-370 型傅立叶变换红外光谱,在 300 °C 条件下抽真空(5 mPa)4 h,除去物理吸附吡啶,然后在常温和 100 °C 下对催化剂进行原位吡啶吸附红外表征,测定其酸性质,数据经过归一化处理,即吸收峰强度除以样品质量。

1.3 催化反应

将 2 mmol 的苯乙酮,40 mmol 的异丙醇,及 0.1 g 新鲜催化剂放入 50 mL 圆底烧瓶中,反应温度为 82 °C,磁力搅拌,20 °C 水冷凝回流,反应时间为 4 h,反应结束后,离心分离,取滤液用气相色谱(Agilent 6890N,毛细管柱:INNOWAX,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.5 μm ;FID 检测器;载气:高纯氮气(99.999%);柱流量:2.4 mL $\cdot$ min $^{-1}$;分流比 50:1;进样口温度:200 °C;程序升温:初始温度 60 °C,保持 3 min,以 20 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速度升温至 160 °C,保持 4 min。)定量分析;Agilent 6890N/GCT-Premier 气/质联用仪,GC 条件(毛细管柱:HP-5,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ,进样口温度:250 °C,程序升温:初始温度 50 °C,保持 4 min,以 15 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速度升温至 150 °C,保持 2 min,进样方式:空针进样,200:1;无溶剂延迟);MS 条

件(源温:230 $^{\circ}\text{C}$;传输杆温度:250 $^{\circ}\text{C}$,电离方式:EI, 电离能量:70 eV, 扫描质量范围:35~500 m/z) 定性分析。

上述各类试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 使用前均未经纯化处理。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Fig.1 所示为 5% ZrO_2 -5% $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 的 XRD 图。从图中可知, 所有样品均在 $2\theta=2.2^{\circ}$ 附近出现一个较强衍射峰, 其为 MCM-41 介孔分子筛(100)晶面衍射峰^[17,18], 并在 $2\theta=4.1^{\circ}$ 、 4.7° 及 6.3° 附近出现 3 个弱衍射峰, 分别为 MCM-41 介孔分子筛(110)、(200)和(210)晶面的衍射峰^[18-19], 表明载体 MCM-41 介孔分子筛经 ZrO_2 及 M_2O_3 负载并焙烧后, 其载体的介孔结构仍存在, 长程有序度并未遭到破坏; 所有样品在 $2\theta=30^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 之间, 未观察到任何特征峰, 表明 ZrO_2 及 M_2O_3 以无定形态较好地分散在 MCM-41 载体表面, 也可能其晶粒小于 2 nm, 低于 XRD 检测限, 或因负载量较低难以检测。

2.2 N_2 等温吸附脱附分析

表 1 列出不同样品经 N_2 等温吸附脱附测试所

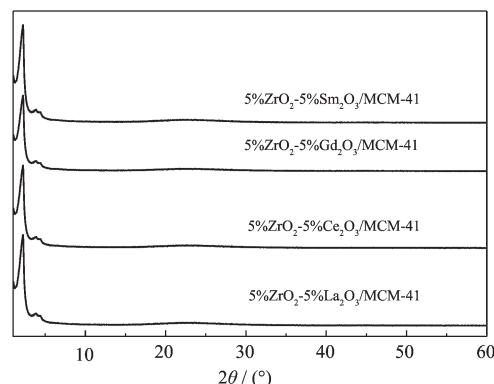


图 1 各种 5% ZrO_2 -5% $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of various 5% ZrO_2 -5% $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$

得的物理性质参数。由表可知, MCM-41 介孔分子筛载体比表面积较大, 负载氧化物后, 比表面积及平均孔径降低, 孔容变化不明显, 表明负载组分已进入 MCM-41 载体孔道中。5% ZrO_2 -5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 及 5% ZrO_2 -5% $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 的比表面积及平均孔径基本相同, 但比 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 有一定程度减少, 表明样品的比表面积及孔径随负载量的增加而逐渐降低。但所有负载型催化剂均保持较高的比表面积、较大的孔容和介孔孔径。

表 1 不同样品的物理性质

Table 1 Physical Parameters of Various Samples

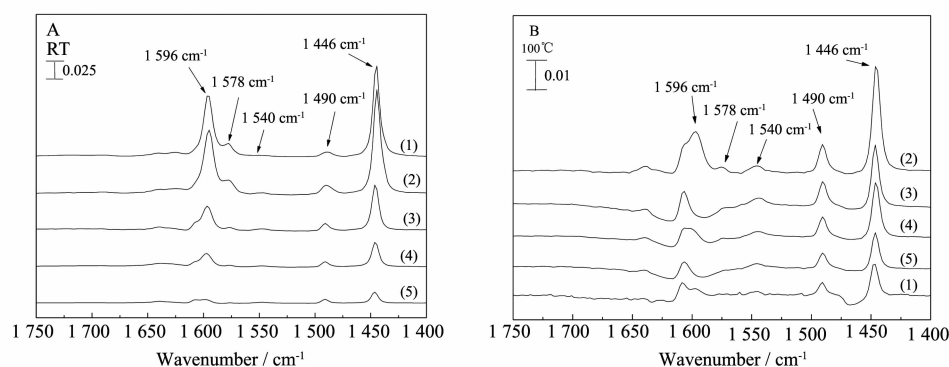
Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Mean-dp / nm
MCM-41	1 354	0.51	3.9
5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$	1 218	0.50	3.6
5% ZrO_2 -5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$	1 038	0.53	2.4
5% ZrO_2 -5% $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$	1 005	0.51	2.4

2.3 吡啶原位吸附红外分析

Fig.2A、B 分别为 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 、5% ZrO_2 -5% $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 在室温、100 $^{\circ}\text{C}$ 下的原位吡啶吸附红外谱图。由 Fig.2A 可知, 上述催化剂均在 1 596、1 578、1 446 cm^{-1} 出现强的吸收峰^[20], 其可归属于吡啶与催化剂表面-OH 形成氢键 (弱相互作用) 后产生的振动峰, 前期研究表明该-OH 为 Zr-OH ^[14,21], 具有弱酸性; 1 540 cm^{-1} 出现的吡啶振动峰可归属于 B 酸中心^[22-23]; 1490 cm^{-1} 出现的振动峰既可归属于 L 酸中心也可归属于 B 酸中心^[23-24]。比较几个特征峰强度可知, 上述几类催化剂表面均存在大量的 Zr-OH , 及少量的 L 酸中心和 B 酸中心。与

5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 对比, 5% ZrO_2 -5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 的所有吡啶吸收特征峰的强度有所提高, 即 La_2O_3 的加入有利于催化剂表面的 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心数目增加; 相反 5% ZrO_2 -5% $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 、5% ZrO_2 -5% $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 及 5% ZrO_2 -5% $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 的吡啶吸收特征峰强度有所下降, 下降次序为 5% ZrO_2 -5% $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ > 5% ZrO_2 -5% $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ > 5% ZrO_2 -5% $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, 说明在 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 上加入 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Ce_2O_3 后, 3 种催化剂表面的 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心数目减少, 且加入 Ce_2O_3 后减少幅度最大。

对比 Fig.2A、B 可知, 经 100 $^{\circ}\text{C}$ 真空脱附后, 所



(1) 5%ZrO₂/MCM-41; (2) 5%ZrO₂-5%La₂O₃/MCM-41; (3) 5%ZrO₂-5%Sm₂O₃/MCM-41; (4) 5%ZrO₂-5%Gd₂O₃/MCM-41; (5) 5%ZrO₂-5%Ce₂O₃/MCM-41

图 2 不同样品的吡啶吸附红外图谱

Fig.2 FTIR spectra of pyridine adsorbed of samples

有样品谱图中归属于吡啶特征吸收峰的强度比 I_{1490}/I_{1446} 明显提高, 即对比于 L 酸和 B 酸中心吸附的吡啶, 与 Zr-OH 形成氢键的吡啶更容易脱附, 说明 Zr-OH 的酸性明显弱于 L 酸和 B 酸中心。从 Fig.2A 可知, 5% ZrO₂-5% Sm₂O₃/MCM-41, 5% ZrO₂-5% Gd₂O₃/MCM-41 及 5%ZrO₂-5%Ce₂O₃/MCM-41 的吡啶吸附特征峰强度比 5%ZrO₂/MCM-41 的弱; 而由 Fig.2B 可知, 100 °C 真空脱附后, 5%ZrO₂-5% M₂O₃/MCM-41 (M=La, Ce, Sm, Gd) 的吡啶吸附特征峰强度明显高于 5%ZrO₂/MCM-41, 意味着 5%ZrO₂-5% M₂O₃/MCM-41 上的 Zr-OH、L 酸中心及 B 酸中心酸性比 5%ZrO₂/MCM-41 的强, 即加入稀土金属氧化物使催化剂表面的 Zr-OH、L 酸中心及 B 酸中心酸性增强。

2.4 催化活性

表 2 所列的是 5% ZrO₂ /MCM-41、5% M₂O₃/

MCM-41、5% ZrO₂-5% M₂O₃/MCM-41 (M=La, Ce, Sm, Gd) 催化剂上的苯乙酮转化率及 α -苯乙醇的选择性。由表可知, 5%M₂O₃/MCM-41 (M=La, Ce, Sm, Gd) 无催化活性, 5%ZrO₂/MCM-41、5%ZrO₂-5% M₂O₃/MCM-41 (M=La, Ce, Sm, Gd) 催化剂均有一定活性, 且 α -苯乙醇选择性均大于 99%, 所以本文仅从苯乙酮转化率 (催化剂活性) 来考察催化剂性能。在 5%ZrO₂/MCM-41 中进一步加入稀土金属氧化物会影响催化剂的催化活性, 加入 La₂O₃、Sm₂O₃ 和 Gd₂O₃ 后, 催化活性明显提高, 而加入 Ce₂O₃ 后导致催化剂活性有所下降, 五种催化剂的催化活性顺序为 5%ZrO₂-5% La₂O₃/MCM-41 > 5% ZrO₂-5% Sm₂O₃/MCM-41 > 5% ZrO₂-5% Gd₂O₃/MCM-41 > 5% ZrO₂/MCM-41 > 5% ZrO₂-5%Ce₂O₃/MCM-41。MCM-41 介孔分子筛负载混合氧化物的催化活性不是 MCM-41 介孔分子筛负载单组

表 2 苯乙酮 MPV 反应中各催化剂的催化活性^a

Table 2 Activities of various catalysts in the MPV reduction of acetophenone^a

Catalyst	Conversion / %	Selection / %
5%ZrO ₂ /MCM-41	28	>99
5%La ₂ O ₃ /MCM-41	0	0
5%Ce ₂ O ₃ /MCM-41	0	0
5%Sm ₂ O ₃ /MCM-41	0	0
5%Gd ₂ O ₃ /MCM-41	0	0
5%ZrO ₂ -La ₂ O ₃ /MCM-41	51	>99
5%ZrO ₂ -Ce ₂ O ₃ /MCM-41	23	>99
5%ZrO ₂ -Sm ₂ O ₃ /MCM-41	49	>99
5%ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃ /MCM-41	36	>99

^aReaction conditions: catalyst, 0.1 g; reaction temperature, 82 °C; ketone, 2 mmol; isopropanol, 40 mmol; reaction time, 4 h.

分氧化物催化活性的简单加和,即 ZrO_2 与 M_2O_3 ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 间可能存在相互作用。

目前有关 MPV 反应的研究均认为,多相催化的 MPV 反应机理与均相催化的 MPV 反应机理基本类似,羰基反应物和氢源醇同时与活性中心络合形成六元环过渡态,发生氢转移过程^[11,25];与均相催化剂中活性中心仅为 L 酸中心(异丙醇锆、异丙醇铝等)不同^[26-27],MPV 多相催化剂中活性中心可为 L 酸、B 酸和酸碱中心对,甚至 Zr-OH ^[5,25,28]。本文中几种 5% $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 催化剂无活性,因此可认为 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 、5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 催化剂中的催化活性相为

ZrO_2 。本文认为 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 、5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%M}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 催化剂上苯乙酮的 MPV 反应机理与 Zhu 等^[26]报道的 ZrO_2 催化肉桂醛的 MPV 反应机理类似,即催化剂表面的 Zr-OH 可作为活化中心与异丙醇进行配体交换形成异丙醇锆,同时 Zr^{4+} (L 酸中心)配位吸附苯乙酮上的 $\text{C}=\text{O}$,使羰基活化,羰基与异丙醇锆形成六元环过渡态,使异丙醇锆上的 H 转移到羰基上,醇解形成产物 α -苯乙醇,异丙醇氧化成丙酮,使活性中心再生,过渡态见图 3。另外,Urbano 等^[29]用硼和碱土金属掺杂改性的氧化锆催化肉桂醛的 MPV 反应时,发现中高强度的 B 酸中心是主要的催化活性位。

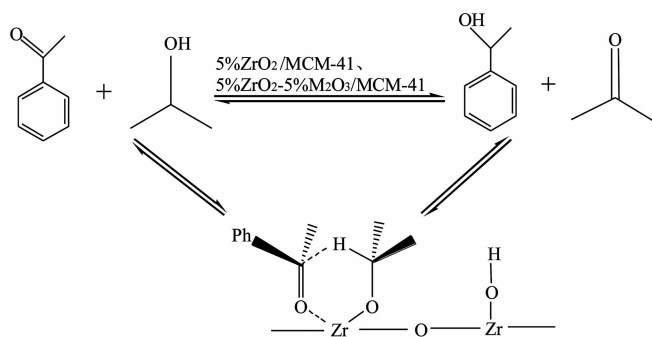


图 3 ZrO_2 催化 MPV 反应机理示意图

Fig.3 Mechanism for the MPV reaction catalyzed over ZrO_2

由吡啶吸附红外表征可知,加入 M_2O_3 ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 后,催化剂表面的 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心酸性增强;且加入 La_2O_3 后,催化剂表面的 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心数目明显增加,5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 表面的 Zr-OH 数目增多意味着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;并且该催化剂 L 酸中心酸性明显强于 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$,有利于羰基活化,加快了反应的进行;B 酸中心酸性的增加可能也促进了反应的进行。上述几种因素共同作用使 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 的催化活性显著提高。而 Sm_2O_3 及 Gd_2O_3 的加入,虽然使得 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 及 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 表面的 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心数目有所减少,但由于催化剂表面的酸性增强,也使这 2 种催化剂的催化活性提高,但提高程度不及 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 。与 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 相比,5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 的酸性有所增强,但因其表面的 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心数目显著减少,即催化活性中心数目显著减少,结果导致其催化活性有所下降。

3 结 论

在 $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ 中添加稀土金属氧化物 M_2O_3 ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 对其苯乙酮 MPV 反应催化活性有较大影响,其中添加 La_2O_3 、 Sm_2O_3 及 Gd_2O_3 后催化活性提高,而添加 Ce_2O_3 后催化活性降低。5 种催化剂的催化活性顺序为 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%La}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ > 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%Sm}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ > 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%Gd}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ > 5% $\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ > 5% $\text{ZrO}_2\text{-5\%Ce}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ 。一方面归因于加入稀土金属氧化物增强了催化剂表面 Zr-OH 、L 酸中心及 B 酸中心的酸性,另一方面归因于 La_2O_3 的加入使催化剂表面各类酸中心数目明显提高,加入 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 使催化剂表面酸中心数目有所降低,而加入 Ce_2O_3 使催化剂表面酸中心数目显著减少。

参考文献:

- [1] Arai M, Takahashi H, Shirai M, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**, **176**:229-236
- [2] Sudhindra N M, Ram S S, Minaz A G, et al. *J. Colloid*

- Interface Sci.*, **2005**, **281**(1):164-170
- [3] Uysal B, Buyuktas B S. *Arkivoc*, **2007**, **14**:134-140
- [4] Corma A, Domine M E, Nemeth L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(13):3194-3195
- [5] Akata B, Warzywoda J, Albert S J. *J. Catal.*, **2004**, **222**(2):397-403
- [6] Zhu Y Z, Liu S H, Janenicke S. *J. Catal.*, **2004**, **227**(1):1-10
- [7] LIU Jian-Hong(刘建红), XIA Feng(夏峰), FAN Bin-Bin(范彬彬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(6):980-985
- [8] Samuel P P, Shylesh S, Singh A P. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, **266**(1/2):11-20
- [9] JIN Bin(金滨), ZHANG Bo(张波), LI Xiu-Juan(李秀娟), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*(高校化学工程学报), **2008**, **22**(2):270-276
- [10] ZHANG Bo(张波), TANG Min-Hui(汤明慧), YUAN Jian(袁剑), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2012**, **33**:914-922
- [11] Zhu Y Z, Liu S H, Jaenicke S, et al. *Catal. Today*, **2004**, **97**(4):249-255
- [12] XU Chun-Lei(徐春雷), ZHANG Bo(张波), YUAN Jian(袁剑), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**, **69**(4):368-374
- [13] Aramendia M A, Borau V, Jimenez C, et al. *J. Catal.*, **1999**, **183**(1):119-127
- [14] YUAN Jian(袁剑), ZHANG Bo(张波), TANG Ming-Hui(汤明慧), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*(高校化学工程学报), **2013**, **27**(5):818-824
- [15] YUAN Jian(袁剑), ZHANG Bo(张波), TANG Ming-Hui(汤明慧), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**, **33**(6):1326-1332
- [16] ZHANG Bo(张波), SHEN Lian(慎炼), ZHOU Chun-Hui(周春晖), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*(高校化学工程学报), **2001**, **15**(1):29-35
- [17] Rana S, Mallick S, Rath D, et al. *J. Chem. Sci.*, **2012**, **124**(5):1117-1125
- [18] Gregori M, Benito P, Fornasari G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, **190**:1-9
- [19] Saraiva M S, Fernandes C I, Nunes T G, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, **751**:443-452
- [20] Mekhemer G A H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, **4**:5400-5405
- [21] Damyanova S, Petrov L, Centeno M A, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, **224**(1/2):271-284
- [22] Zhang B, Shi N F, Xu C L, et al. *J. Fluorine Chem.*, **2010**, **131**(5):554-560
- [23] Marques J P, Gener I, Ayrault P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, **60**:251-262
- [24] Martins A, Silva J M, Henriques C, et al. *Catal. Today*, **2005**, **107-108**:663-670
- [25] Chuah G K, Jaenicke S, Zhu Y Z, et al. *Curr. Org. Chem.*, **2006**, **10**(13):1639-1654
- [26] Zhu Y Z, Jaenicke S, Chuah G K. *J. Catal.*, **2003**, **218**(2):396-404
- [27] Warner B P, D' Alessio J A, Morgan A N, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **309**(1):45-48
- [28] Axpuac S, Aramendia M A, Carrillo J H, et al. *Catal. Today*, **2012**, **187**(1):183-190
- [29] Urbano F J, Aramendia M A, Marinas A, et al. *J. Catal.*, **2009**, **268**(1):79-88