

文章编号: 1001-3555(2018)06-0511-09

# ZrO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化肉桂醛 MPV 转移加氢性能

盖媛媛<sup>1\*</sup>, 李海涛<sup>2</sup>, 李建法<sup>1</sup>, 崔彩花<sup>1</sup>

(1. 榆林职业技术学院 化学工程系, 陕西 榆林 719000; 2. 山西大学 精细化学品工程研究中心, 山西 太原 030006)

**摘要:** 以九水合硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )与正硅酸乙酯(TEOS)为前驱盐, 采用溶胶-凝胶法制备一系列不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物, 并通过浸渍硝酸氧锆引入  $\text{ZrO}_2$ , 制备  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物催化剂, 考察催化剂在肉桂醛(CAL)MPV 转移加氢中的催化性能, 并结合  $\text{N}_2$  物理吸附、X 射线粉末衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FITR)、 $\text{NH}_3$ -程度升温脱附( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ )、Py-原位红外(Py-IR)等技术, 研究催化剂结构、织构以及表面性质与其催化性能间的构效关系. 研究表明, 所制备的催化剂均以 L 酸为主, 并含有少量 B 酸中心, 这使得加氢产物以肉桂醇(COL)为主, 并含有少量 1-苯丙烯-2-丙基醚(CPE).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量不仅影响催化剂表面的酸中心数量, 而且对催化剂的织构参数有较大影响. 随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, 催化剂表面 L 酸与 B 酸中心均有所增加, 而孔径则持续变小, 这使得催化反应呈现 CAL 转化率先增加后减少、目标产物 COL 选择性先稍有减小后有所增加的趋势. 在 Si/Al 比为 2 时, 催化剂具有最优的催化性能, 优化反应条件下, CAL 转化率达 96%, 目标产物 COL 选择性达 90%.

**关键词:**  $\text{ZrO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; MPV 转移加氢; 肉桂醛; 肉桂醇; 构效关系

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

肉桂醇是一种含  $\text{C}=\text{C}$  键的  $\alpha,\beta$ -不饱和醇, 在食品、日化品、医药中间体、杀菌剂等的合成领域具有重要而广泛的用途<sup>[1]</sup>. 肉桂醇可经肉桂醛选择加氢制备, 从热力学上说, 肉桂醛中  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  共轭体系中  $\text{C}=\text{C}$  键的加氢较  $\text{C}=\text{O}$  加氢更容易, 实现  $\text{C}=\text{O}$  键的高选择加氢, 而不破坏  $\text{C}=\text{C}$  键, 得到  $\alpha,\beta$ -不饱和醇肉桂醇, 是一项具有挑战性的研究工作.

科研工作者以  $\text{H}_2$  作为氢源, 以负载型过渡金属(Pt、Ru、Au、Co、Cu 等)为催化剂, 尝试通过调变催化剂活性组分种类、晶粒尺寸、载体、助剂等手段, 抑制加氢副产物 3-苯丙醛、3-苯丙醇等的生成, 提高肉桂醇的选择性, 但效果不佳<sup>[2-6]</sup>. 与之相比, 以醇为氢源, 以酸、碱为催化剂的转移加氢 Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 还原过程, 显示出高的  $\text{C}=\text{O}$  加氢选择性, 且具有反应条件温和的优点, 在  $\alpha,\beta$ -不饱和醛加氢制  $\alpha,\beta$ -不饱和醇研究领域更具优越性. 文献报道了以 Al、B、Zr 等的醇盐为催化剂的均相催化体系<sup>[7-8]</sup>, 以及以固体酸/碱,

如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  等, 为催化剂的多相催化体系<sup>[9-12]</sup>. 其中, 以固体酸/碱为催化剂的多相催化体系因其环境友好、产物与催化剂易分离等优点备受关注. 众多研究表明<sup>[13-15]</sup>, 强 L 酸中心是生成肉桂醇的活性中心, 而高的比表面则有利于提高转化率. 因此, 相关研究多以稀土金属改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂. 但  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比表面积较小, 热稳定性较差, 这大大影响了催化剂的稳定性及使用寿命.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物具有发达的孔隙结构、高的比表面积及高的热稳定性, 且表面性质易于调控, 是一种性能优异的固体酸和载体<sup>[16-19]</sup>, 但  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物中含有一定量的 B 酸中心, 会使肉桂醇与异丙醇醚化生成肉桂丙基醚, 导致肉桂醇选择性下降. 因此, 通过改变制备参数, 调控  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物的性质, 如孔结构、酸类型(L 或 B 酸)、酸强度、酸密度等, 使其成为性能优异的肉桂醛 MVP 转移加氢制肉桂醇反应催化剂具有潜在的研究价值.

基于此, 我们采用溶胶-凝胶法制备一系列不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物, 并通过浸

**收稿日期:** 2018-07-18; **修回日期:** 2018-08-19.

**基金项目:** 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK2256); 榆林市科技计划项目(2016CXY-16-5); 榆林市科技计划项目(2016CXY-26) (Special Research Projects of Education Department of Shaanxi Provincial Government (16JK2256), Science and Technology Project of Yulin (2016CXY-16-5) and Science and Technology Project of Yulin(2016CXY-26)).

**作者简介:** 盖媛媛(1983-), 女, 博士, 主要从事多相催化和精细化学品合成方面研究工作(GE Yuan-yuan (1983-), female, Doctor, Heterogeneous catalysis, Fine chemicals synthesis).

\* 通讯联系人, E-mail: gyyswh@foxmail.com.

渍法引入适量  $ZrO_2$ , 调控  $SiO_2-Al_2O_3$  复合氧化物的结构、织构以及表面性质, 探索  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  复合氧化物性质的改变对其催化肉桂醛 MPV 转移加氢反应性能的影响规律, 为高效肉桂醛 MVP 转移加氢制肉桂醇催化剂的研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

按所需的 Al/Si 比, 计算并准确称取定量的九水合硝酸铝 ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 与正硅酸乙酯 (TEOS), 将其溶解于无水乙醇中, 配制 Al 与 Si 总摩尔浓度 0.3 mol/L 的混合溶液, 80 °C 搅拌条件下回流反应 1.5 h, 向其中滴入浓氨水调节体系 pH 达到 7.0, 反应一定时间后形成均匀凝胶, 静置老化 12 h. 经 60 °C 真空干燥 10 h, 750 °C 下焙烧 3 h, 得到具有不同化学组成的硅铝复合氧化物. 在此基础上, 以硝酸氧锆乙醇溶液为浸渍液, 采用等体积浸渍法, 浸渍后静置 30 min, 40 °C 真空干燥 12 h, 400 °C 下焙烧 3 h 得到 Zr 负载量 1% 的  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂, 标记为 Zr/Si-Al(*x*), 其中 *x* 表示复合氧化物中 Si/Al 的摩尔比。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔分布测定在 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪上进行. 测试前样品经 150 °C 高真空下处理 12 h, 然后在 -196 °C 温度下进行氮吸附. 用 Brunauer-Emmett-Teller 理论 (BET 理论) 方法计算催化剂的比表面积. 依据 Barret-Joyer-Halenda (BJH) 方法计算催化剂的孔径分布曲线。

X-射线衍射 (XRD) 在德国 Bruker D8 ADVANCE 型号 X 射线粉末衍射仪上进行.  $Cu K_\alpha$  射线,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA. 广角 XRD 的扫描范围为  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ . 小角 XRD 的扫描范围为  $2\theta = 0.8^\circ \sim 10^\circ$ , 扫描速率为  $0.05^\circ/\text{min}$ .

红外光谱 (FTIR) 分析在德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型红外光谱仪上进行, KBr 压片, 波长范围 400 ~ 4000  $cm^{-1}$ , 分辨率 4  $cm^{-1}$ .

在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行  $NH_3$ -TPD 测定: 称取 0.1 g 样品 (0.450~0.280 mm), 氦气气氛下 300 °C 脱气处理, 于 100 °C 吸附饱和  $NH_3$  后以 10 °C/min 升温速率脱附  $NH_3$ , 并 TCD 检测器检测脱附  $NH_3$  量。

吡啶吸附的红外光谱测定在德国 Bruker 公司的 Tensor 27 型红外光谱仪上进行. 将所测试样品压成直径为 15 mm 的自担载片 ( $6 \sim 8 \text{ mg/cm}^2$ ), 然后置于石英反应器中, 连接真空系统, 样品经 150 °C,  $6.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  条件下原位表面净化, 室温吸附吡啶蒸汽至平衡, 再经 200 °C 减压脱附至  $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 降至室温后测定谱图。

### 1.3 催化性能评价

取 0.3 g 肉桂醛溶于 30 mL 异丙醇, 连同 0.1 g 催化剂一起加入到 100 mL 的高压反应釜中, 密封釜体, 以高纯  $N_2$  置换空气 5 次后, 充至 1.2 MPa, 升温至所需温度, 开搅拌反应所需时间. 采用安捷伦 7890A 气相色谱仪对产物进行定量分析, FID 检测器, HP-INNOWax 毛细管色谱柱 (0.25 mm × 30 m). 肉桂醛 (CAL) 分子中同时含有苯环、C=C 及 C=O 不饱和键, 经 MPV 转移加氢过程中, 除目标产物肉桂醇 (COL) 外, 还有氢化肉桂醛 (HCAL)、氢化肉桂醇 (HCOL) 以及醚类化合物 1-苯丙烯-2-丙基醚 (CPE), 肉桂醛转化率及各产物选择性的计算方法如下:

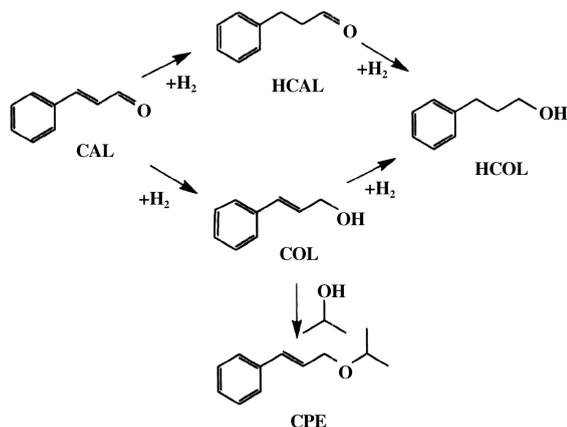
$$\text{CAL 转化率} = (1 - \text{产物中 CAL 摩尔数} / \text{初始反应物中 CAL 摩尔数}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{HCAL 选择性} = \text{HCAL 摩尔数} / \text{反应后所有产物的摩尔数} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{COL 选择性} = \text{COL 摩尔数} / \text{反应后所有产物的摩尔数} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{HCOL 选择性} = \text{HCOL 摩尔数} / \text{反应后所有产物的摩尔数} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{CPE 选择性} = \text{CPE 摩尔数} / \text{反应后所有产物的摩尔数} \times 100\% \quad (5)$$



图示 1 肉桂醛转移加氢反应

Scheme 1 transfer hydrogenation of CAL

## 2 结果与讨论

### 2.1 $N_2$ 物理吸附表征

图1为样品的  $N_2$  吸脱附等温线, 由图可见,  $p/p_0$  小于 0.01 的区域, 所有样品均具有高的吸、脱附量, 表明所有样品中均含有较多的微孔结构. 除

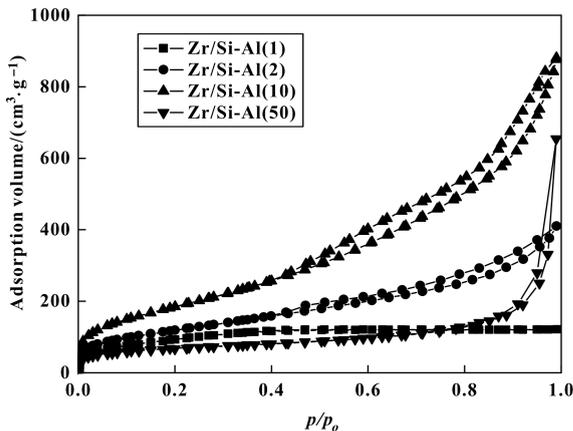


图1  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂的  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig.1  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts

此以外, 具有低 Al 含量的  $Zr/Si-Al(50)$  在  $p/p_0$  0.8~1 的区域内出现明显的脱附滞后, 属 IV 型等温线, 表现为典型的介孔结构特征, 该滞后环在  $p/p_0$  接近 1 时, 持续上升, 并未出现平台, 表明样品中存在的介孔尺寸较大, 并可能存在大于 50 nm 的大孔结构<sup>[20]</sup>. 增加 Al 含量,  $Zr/Si-Al(10)$  呈现出 IV 型等温线特征, 但与  $Zr/Si-Al(50)$  相比, 等温线的吸、脱附量明显增大, 且出现滞后环的  $p/p_0$  范围宽化至 0.4~1, 表明样品中出现了大量孔径较小的介孔结构, 推测是由于 Al 的引入阻止了  $SiO_2$  粒子的团聚, 使颗粒尺寸变小, 较小的颗粒堆积形成了介孔结构. 进一步增加 Al 含量,  $Zr/Si-Al(2)$  在  $p/p_0$  为 0.4~1 范围内的吸、脱附量明显下降, 至高 Al 含量的  $Zr/Si-Al(1)$  时, 介孔结构几乎消失, 仅呈现出具有微孔结构特征的 I 型等温线, 推测在高的 Al 含量里, Al 自身发生聚集, 堵塞了介孔结构.

样品孔结构的变化, 不仅改变了吸脱附等温线的类型, 也使得其比表面积、孔容发生较大变化, 依据吸脱附等温线数据计算得到了各样品的织构参数, 列于表 1. 可以看出, 随着 Al 含量的增加 (即 Si/Al 比的减小), 样品的比表面积呈现先增加后减

表 1  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂的织构参数及酸性质

Table 1 Texture parameters and acid properties of  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts

Samples	$S_{BET}$ /( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ /( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ /nm	Acid amount /( $mmol \cdot g^{-1}$ )	B/L
Zr/Si-Al(50)	258	0.94	12.5	0.23	0.01
Zr/Si-Al(10)	562	0.86	5.2	0.57	0.02
Zr/Si-Al(2)	433	0.61	4.5	0.64	0.02
Zr/Si-Al(1)	361	0.19	2.3	0.72	0.03

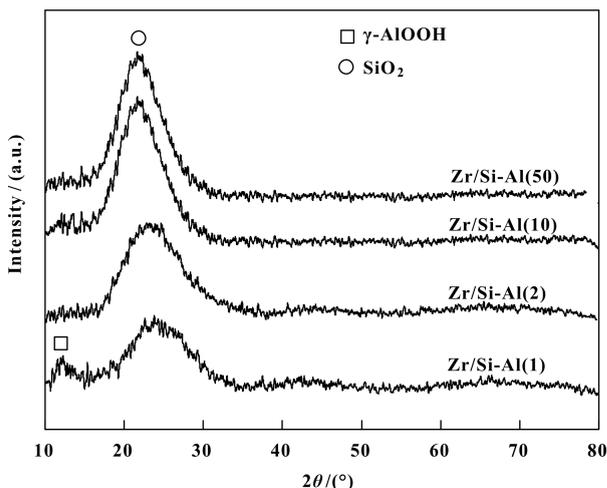
$S_{BET}$ : the specific surface area;  $V_p$ : total pore volume;  $D_p$ : pore diameter

小的趋势, 而孔体积和平均孔径则持续减小,  $Zr/Si-Al(50)$  具有最低的比表面积  $258 m^2 \cdot g^{-1}$ , 和最大的孔容与平均孔径, 分别为  $0.94 cm^3 \cdot g^{-1}$  与 12.5 nm.  $Zr/Si-Al(10)$  比表面积大幅增加至  $562 m^2 \cdot g^{-1}$ , 孔容与平均孔径则减至  $0.86 cm^3 \cdot g^{-1}$  与 5.2 nm, 由于较小的孔道结构可以提供更多的比表面积, 此时比表面积的增加归因于大孔结构向较小介孔结构的转变. 进一步增加 Al 含量, 比表面、孔容、孔径均下降, 在  $Zr/Si-Al(1)$  中, 分别达到  $361 m^2 \cdot g^{-1}$ 、 $0.19 cm^3 \cdot g^{-1}$  与 2.3 nm, 归因于前述的 Al

物种自身聚集引起的孔道堵塞.

### 2.2 XRD 表征

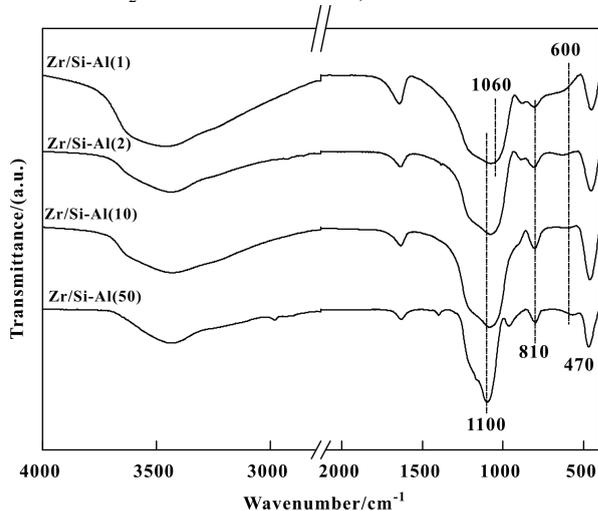
图 2 为不同 Si/Al 比的  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  的 XRD 图. 可以看出, 所有样品在  $2\theta \approx 15^\circ \sim 30^\circ$  的范围内出现一个极为宽化的衍射峰, 归属为无定形  $SiO_2$  的特征衍射峰. 随着 Al 含量的升高 (即 Si/Al 比降低),  $SiO_2$  的特征衍射峰强度降低, 且其衍射峰位置向高  $2\theta$  角方向迁移, 表明 Al 进入  $SiO_2$  的网络结构, 由于 Al 与 Si 原子半径以及价态的不同, 使  $SiO_2$  原有的结构发生微小的变化. 当 Si/Al 高于 2

图2  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂的 XRD 图谱Fig.2 XRD patterns of  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts

时, 仅观察到  $SiO_2$  的特征衍射峰,  $Si/Al$  比降至 1 时, 在  $2\theta = 12^\circ$  左右出现了勃母石 (020) 的特征衍射峰<sup>[21]</sup>, 这一结果表明, 低 Al 含量里, Al 与 Si 间具有原子水平的复合, 而 Al 含量增加至一定程度, Al 物种自身聚集. 这也进一步验证了前述关于高 Al 含量时 Al 物种聚集引起的孔道结构堵塞. 在所有样品中均没有观察到任何形式  $ZrO_2$  的特征衍射峰, 表明  $ZrO_2$  以极高的分散度存在于  $SiO_2-Al_2O_3$  表面, 其晶粒尺寸小于 XRD 的检测限.

### 2.3 FTIR 表征

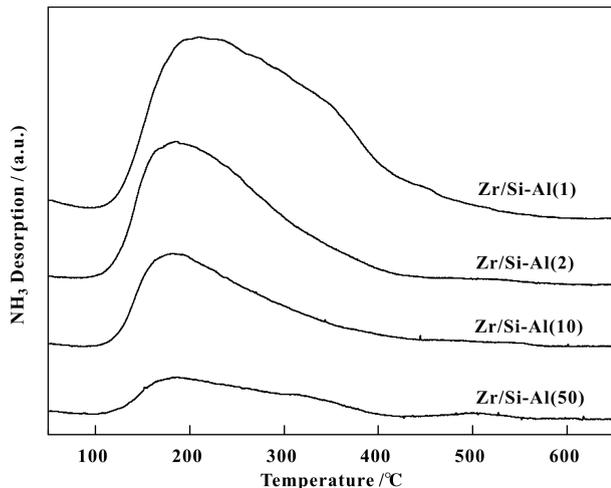
图 3 为不同  $Si/Al$  比的  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  的 FT-IR 谱. 由图可知, 低  $Al_2O_3$  含量的  $Zr/Si-Al(50)$  表现出与纯  $SiO_2$  相似特征的谱图, 均在 1100、810 以及

图3  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂的 FTIR 图谱Fig.3 FTIR spectra of  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts

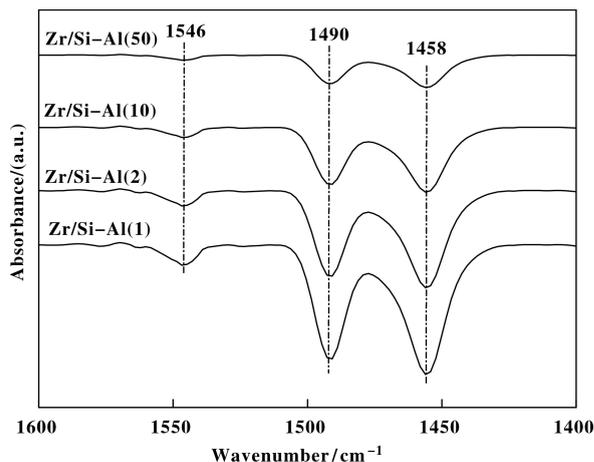
$470\text{ cm}^{-1}$  处分别出现二维  $Si-O-Si$  反对称伸缩振动吸收峰、 $Si-O$  键对称伸缩振动吸收峰以及  $Si-O$  键弯曲振动吸收峰<sup>[21-22]</sup>. 随着 Al 含量的增加, 各样品位于  $1100\text{ cm}^{-1}$  处的  $Si-O-Si$  振动吸收峰发生明显变化, 该峰不仅发生明显的宽化, 峰位置也逐渐向低波数移动,  $Si/Al$  比为 1 时, 该峰红移至  $1060\text{ cm}^{-1}$  处. 这一表征结果表明, 在制备的  $SiO_2-Al_2O_3$  中,  $Al_2O_3$  进入  $SiO_2$  网络结构时会破坏  $Si-O-Si$  键, 并形成  $Si-O-Al$  键<sup>[21, 23-25]</sup>, 这与 XRD 中低  $Al_2O_3$  含量样品无  $Al_2O_3$  衍射峰结果相一致. 所有样品的红外谱图均在  $600\text{ cm}^{-1}$  观察到归属为  $ZrO_2$  中  $Zr-O$  键的弱吸收峰, 表明通过浸渍法引入的 Zr 主要以  $ZrO_2$  微小团簇的形式存在于  $SiO_2-Al_2O_3$  表面.

### 2.4 $NH_3$ -TPD 及 Py-IR 表征

图 4 为不同  $Si/Al$  比的  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  的  $NH_3$ -TPD 图. 由图可以看出, 在  $100\sim 450^\circ\text{C}$  脱附温

图4  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂的  $NH_3$ -TPD 图Fig.4  $NH_3$ -TPD profiles of  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts

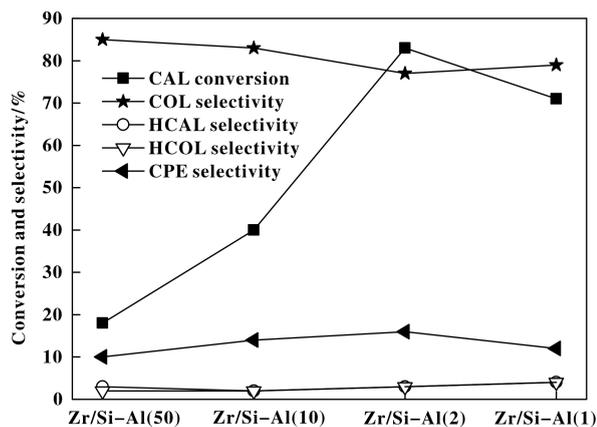
度区间内, 均观察到明显的  $NH_3$  脱附峰, 且随样品中  $Al_2O_3$  含量的增加, 脱附峰面积逐渐增加, 说明催化剂中存在弱酸与中强酸中心, 酸量随  $Al_2O_3$  引入量增加逐渐增加<sup>[26]</sup>. 图 5 催化剂的 Py-IR 表征结果进一步显示, 各催化剂中均观察到  $1458\text{ cm}^{-1}$  处归属为 L 酸中心,  $1546\text{ cm}^{-1}$  处归属为 B 酸中心以及  $1490\text{ cm}^{-1}$  处 L 与 B 酸中心共同作用的特征吸收峰. 由 L 酸与 B 酸中心红外吸附峰的相对强度可以发现, 所有催化剂均以 L 酸为主, 并含有少量的 B 酸中心. 随 Al 含量的增加, L 酸与 B 酸数量均有所增加, 这与  $NH_3$ -TPD 结果一致.

图5  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂的 Py-IR 图Fig.5 Py-IR spectra of  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts

根据样品  $NH_3$  脱附峰面积及 Py-IR 数据计算得到了各样品总酸量及 B 酸与 L 酸的比值, 结果列于表 1. 由表中数据可以看出, 随着  $Al_2O_3$  含量的增加, 样品的总酸量呈现逐渐增加的趋势.  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  的酸性一部分来自于  $SiO_2-Al_2O_3$  复合物本身, 另一部分来自于负载的  $ZrO_2$ . 在 Zr 含量固定的前提下, 随  $Al_2O_3$  含量增加, 酸量增加主要由  $SiO_2-Al_2O_3$  复合物酸量变化引起. 在富硅体系中, 硅铝氧化物的酸性来源于  $Al^{3+}$  对硅氧四面体结构中  $Si^{4+}$  的同晶取代: 由于电荷不平衡, 致使  $Al^{3+}$  负电荷过剩, 需要带有正电荷的  $H^+$  平衡该负电荷, 形成了 B 酸中心; 配位不饱和的  $Al^{3+}$  则形成新的 L 酸中心<sup>[27]</sup>. 结合前述的 FTIR 表征,  $SiO_2-Al_2O_3$  复合物中形成了均匀的 Si—O—Al 键, 随  $Al_2O_3$  含量的增加, Si—O—Al 键数量增多, 酸量增加. 也就是对于复合均匀的  $SiO_2-Al_2O_3$  复合物来说, 在形成 L 酸的同时也不可避免地会形成 B 酸中心. 文献中报道的 B/L 比值通常在 0.2 以上, 虽然通过提高焙烧温度与  $Al_2O_3$  含量可以使这一比例有所下降, 但仍很难达到我们实验中 B/L 低于 0.03 的比值<sup>[15]</sup>. 这可能归因于浸渍法引入的  $Zr^{4+}$  取代了提供 B 酸中心的  $H^+$ , 使暴露在表面的 B 酸中心大幅下降, 且  $ZrO_2$  中酸性中心来源于  $Zr^{4+}$ , 表现为 L 酸, 从而使得  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  主要以 L 酸中心为主, 而 B 酸中心极少.

## 2.5 催化反应性能

图 6 列出了  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂上 CAL 催化转移加氢反应中 CAL 转化率与各产物选择性数

图6  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂上 CAL

催化转移加氢性能

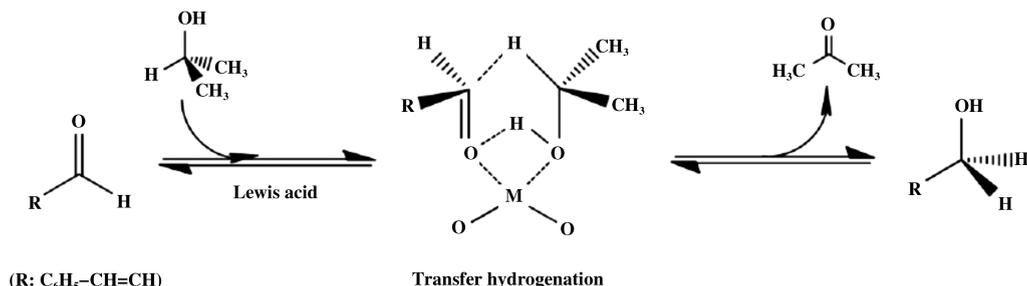
Fig.6 Catalytic performance of transfer hydrogenation of CAL over  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  catalysts

Reaction condition: 0.3 g CAL, 30 mL isopropyl alcohol  $C_3H_8O$ , 0.1 g catalyst, 130 °C, 8 h

据, 可以看出, CAL 转移加氢产物包括 HCAL、COL、HCOL、CPE, 其中目标产物 COL 为主产物, 选择性在 77% 以上, 其次为副产物 CPE, 在 16% 以下, 其余副产物 HCAL、HCOL 均在 5% 以下. 这一结果说明,  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂在 CAL 转移加氢过程中不仅具有高的活性, 而且可在保留  $C=C$  键的情况下实现  $C=O$  键的高选择性加氢, 获得  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醇. 对比各催化剂发现, 随  $Al_2O_3$  含量的增加, CAL 转化率呈现先增加后减小的趋势, 由 Zr/Si-Al(50) 的 18% 左右, 大幅增加至 Zr/Si-Al(2) 的约 83%, 后又降至 Zr/Si-Al(1) 的 71% 左右. 与之相对应的, COL 选择性呈现先轻微减少后有所升高的趋势, 而 CPE 选择性则呈现先稍有增加后降低的趋势. 低  $Al_2O_3$  含量的 Zr/Si-Al(50) 表现为最高 COL 选择性 85%, 以及最低的 CPE 选择性 10%. Zr/Si-Al(2) 则表现为最低的 COL 选择性 77%, 及最高的 CPE 选择性 16%. HCAL 与 HCOL 的选择性随  $Al_2O_3$  含量的增加, 变化不明显, 均维持在 1%~5% 的范围内.

结合文献报道<sup>[13-15]</sup>, 肉桂醛的转移加氢反应直接在催化剂表面的 L 酸中心上发生 H 的转移, 不需要经过  $H_2$  活化为 H 原子的过程, 如图示 2 所示.

L 酸中心通过对肉桂醛和异丙醇分子中氧的吸附, 形成六元环结构, 异丙醇中的氢以离子形态直接转移到肉桂醛中形成肉桂醇, 异丙醇脱氢生成酮. 由于不存在活化的 H 原子,  $C=C$  的加氢使得



图示2 肉桂醛转移加氢机理

Scheme 2 Mechanism of transfer hydrogenation of CAL

到了抑制,故产物中 HCAL 及 HCOL 含量极低. 从该催化反应机理还可看出, 催化剂活性与 L 酸中心的数量直接相关. 据此便可解释, 随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 催化剂的酸量增加, CAL 转化率也随之增加的现象. 但当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加到较大值时, Zr/Si-Al(1) 虽然具有最多的酸中心数量, 但其 CAL 转化率有所下降, 这表明除了催化剂酸量以外, 还存在其他影响催化剂活性的因素. 结合物理吸附表征结果, 随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 催化剂孔径逐渐减小, 尤其是 Zr/Si-Al(1), 其平均孔径仅为 2.3 nm, 主要以微孔结构存在. 据此推测孔径的减小增加了分子的扩散阻力, 致使部分酸性中心利用率降低, 同时微孔内出现的低聚物会堵塞孔道、覆盖酸性中心, 最终导致 Zr/Si-Al(1) 酸量虽然增加, 但 CAL 转化率反而降低.

研究表明, COL 与 CPE 的选择性与催化剂表面酸类型相关, L 酸是生成 COL 的活性中心, B 酸中心则会使 COL 进一步与异丙醇发生醚化反应生成 CPE<sup>[15]</sup>. 在制备的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物中通过浸渍法引入 Zr<sup>4+</sup>, 使得 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物表面的 B 酸中心显著减少, 从而抑制了醚化副反应, 获得了高的 COL 选择性. 随催化剂中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, COL 选择性下降, CPE 选择性升高. 结合 NH<sub>3</sub>-TPD 和 Py-IR 表征结果推测, 这种现象的发生一方面是由于在 Zr<sup>4+</sup> 含量不变的前提下, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加不仅使催化剂的 L 酸中心数量增加, 同时 B 酸量也有所增加, 即醚化反应活性中心数量增加; 另一方面随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, CAL 转化率升高, 使得反应体系中 COL 的绝对浓度增加, 在 B 酸中心的催化作用下有更多的 COL 转化生成 CPE, 最终在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高的 Zr/Si-Al(2) 中 COL 选择性达到最小值, 而 CPE 选择性达到最大值. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量进一步增加, Zr/Si-

Al(1) 的 COL 选择性又有所升高, CPE 选择性下降, 这同样归因于该催化剂孔道结构的影响: 如前所述, Zr/Si-Al(1) 中孔径较小的微孔结构抑制了大分子尺寸 CPE 的产生, 故 CPE 选择性下降.

对催化性能最优的 Zr/Si-Al(2), 研究了催化剂用量、反应时间、反应温度对催化性能的影响, 并对催化剂进行了循环使用稳定性考察, 结果示于图 7. 可以看出, 随着催化剂用量的增加, CAL 转化率逐渐升高, COL 及 CPE 均有微弱的增加, HCAL 及 HCOL 稍有减小, 在 0.25 g 催化剂用量时, CAL 转化率达到 95% 左右, COL 及 CPE 选择性分别达到 80% 与 18%, 而 HCAL 及 HCOL 选择性降至 1% 以下. 图 7(b) 显示, 随反应时间的延长, CAL 转化率逐渐升高, 但目标产物 COL 选择性持续下降, 副产物 CPE、HCAL 及 HCOL 均有不同程度增加, 说明在延长反应时间时, 未转化的 CAL 及生成的 COL 均会进一步转化, 生成相应的副产物. 图 7(c) 反应温度对催化性能的影响更加显著, 高温时虽然有利于 CAL 的转化, 但同样导致目标产物选择性的下降及副产物的升高, 在 180 °C 的反应条件下, CAL 转化率接近 100%, 但目标产物选择性仅为不足 60%. 综合分析上述条件, 在 0.3 g CAL, 30 mL 异丙醇, 0.25 g 催化剂, 反应温度 100 °C, 反应时间 12 h 条件下, 进行了循环使用稳定性考察, 从图 7(d) 可以看出, 在 8 次循环使用过程中催化剂的 CAL 转化率缓慢下降, 由 96% 下降至 90%, 随着循环次数继续增加至 12 次时, 快速下降至 73% 左右, 表明催化剂快速失活. 在整个循环过程中, 目标产物 COL 选择性稍有增加, 由 89% 增加至 92% 左右, 其余副产物选择性均呈现轻微的下降, 推测在循环过程中酸性中心表面具有部分低聚物聚集, 造成活性位点的减少, 催化剂总活性下降.

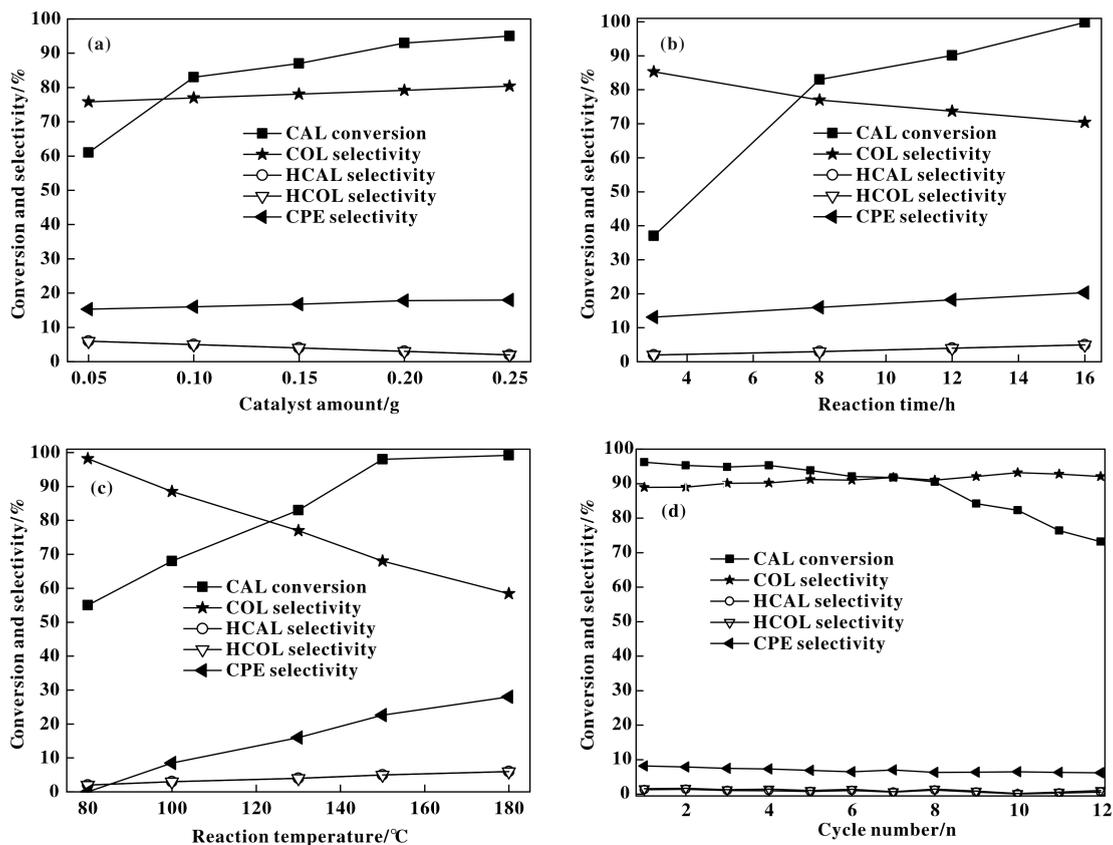


图 7 催化剂用量(a)、反应时间(b)、反应温度(c)、循环次数(d)对  $Zr/Si-Al(2)$  催化剂 CAL 转移加氢性能的影响

Fig. 7 Effects of catalyst amount (a), reaction time (b), reaction temperature (c) and cycle number (d) on CAL transfer hydrogenation performance of  $Zr/Si-Al(2)$  catalyst

Reaction conditions: 0.3 g CAL, 30 mL isopropanol alcohol, 0.1 g catalyst, 130 °C, 8 h. On the basis of reaction conditions, one of the variables was changed each time to investigate the effect of catalyst dosage, reaction time and reaction temperature on the catalytic performance. The reaction conditions of cycle number experiment: 0.3 g CAL, 30 mL isopropyl alcohol, 0.25 g catalyst, 100 °C, 12 h.

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法制备一系列  $SiO_2-Al_2O_3$  复合氧化物, 并通过浸渍法引入  $ZrO_2$ . 表征结果显示, 在所制备的催化剂中,  $SiO_2$  与  $Al_2O_3$  复合均匀, 形成了  $Si-O-Al$  键; 引入的  $Zr^{4+}$  以高度分散的状态存在, 在部分取代  $SiO_2-Al_2O_3$  表面 B 酸中心的同时, 与配位不饱和的  $Al^{3+}$  提供了 L 酸中心, 故  $ZrO_2/SiO_2-Al_2O_3$  催化剂主要以 L 酸为主, 同时含有少量 B 酸中心.  $Al_2O_3$  含量的提高一方面可以使表面 L 酸活性中心数量持续增加, 另一方面催化剂的孔道结构也会被过量聚集的  $Al_2O_3$  堵塞, 导致孔径明显下降而降低催化活性. 在这两种因素的共同作用下, CAL 转化率呈现先增加后减少的趋势, 而目标产物 COL 的选择性则在轻微下降后有所上升. 催化剂中

少量 B 酸中心的存在促使 COL 与异丙醇进一步发生醚化反应, 生成了少量 CPE 副产物.

### 参考文献:

- [1] Wu Wen-tao(武文涛), Jia Yin-ping(贾颖萍), Yi Jing-mei(尹静梅), *et al.* Research progress on selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol(肉桂醛选择性加氢合成肉桂醇的研究进展) [J]. *Chem Interim (in Chinese)* (化工中间体), 2009, **5**(4): 1-5.
- [2] Zhang Y, Chen C, Gong W, *et al.* One-pot redox synthesis of Pt/ $Fe_3O_4$  catalyst for efficiently chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(34): 21107-21113.
- [3] Niu Li-bo(牛立博), Liu Chen(刘辰), Ma Yuan-yuan(马苑媛), *et al.* Preparation of core-shell nickel-based nanocatalysts and their properties in hydrogenation of cinnamaldehyde(核壳结构镍基纳米催化剂的制备及其在

- 肉桂醛加氢反应中的性能 [J]. *J Chem Indus* (化工学报), 2017, **68**(11): 4161-4168.
- [4] Cao Gen-ting (曹根庭), Xue Ji-long (薛继龙), Xiao Xue-chun (肖雪春), *et al.* Mechanism analysis of surface hydrogenation of cinnamaldehyde on  $M_{13}$  ( $M = Au, Pt$ ) clusters (肉桂醛在  $M_{13}$  ( $M = Au, Pt$ ) 团簇表面加氢反应机理分析) [J]. *J Chem Indus* (化工学报), 2016, **67**(4): 1333-1339.
- [5] Ma H, Yu T, Pan X, *et al.* Confinement effect of carbon nanotubes on the product distribution of selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *J Catal*, 2017, **38**(8): 1315-1321.
- [6] Xu Li-yong (许莉勇), Zhang Xin-bo (张新波), Zhang Bin (张斌), *et al.* Research progress on heterogeneously catalyzed selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol (肉桂醛多相催化选择性加氢制肉桂醇的研究进展) [J]. *Chin J Mod Appl Pharm* (中国现代应用药学), 2010, **27**(7): 599-603.
- [7] Evans D A, Nelson S G, Gagne M R, *et al.* A chiral samarium-based catalyst for the asymmetric Meerwein-Ponndorf-Verley reduction [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**(21): 9800-9801.
- [8] Campbell E J, Zhou H Y, Nguyen S T. Catalytic meerwein-pondorf-verley reduction by simple aluminum complexes [J]. *Org Lett*, 2001, **3**(15): 2391-2393.
- [9] a. Nandi P, Solovyov A, Okrut A, *et al.*  $Al^{III}$ -Calix[4] arene catalysts for asymmetric meerwein-ponndorf-verley reduction [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(8): 2492-2495.  
b. Lu Peng (吕鹏), Xu Ding (徐钉), Shen Dong-ming (申东明), *et al.* Preparation of Cu-based catalyst by solid-phase grinding method with citric acid assisting and performance research in methanol synthesis reaction from  $CO_2$  hydrogenation (柠檬酸辅助固相研磨法制备铜基催化剂及在  $CO_2$  加氢合成甲醇反应中的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 141-151.  
c. Chen Lun-gang (陈伦刚), Zhang Xing-hua (张兴华), Liu Qi-ying (刘琪英), *et al.* Research progress on reaction mechanism and catalysts for hydrogenation of carboxylic acids (羧酸加氢反应机理及催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(3): 267-276.
- [10] a. Wang F, Ta N, Shen W. MgO nanosheets, nanodisks, and nanofibers for the meerwein-ponndorf-verley reduction [J]. *Appl Catal A: General*, 2014, **475**(475): 76-81.  
b. Xue Dong (薛冬), Lu Zhen-hui (吕振辉). Effect of addition method of citric acid on hydrogenation performance of activity of Mo-Ni-P/ $Al_2O_3$  catalyst (柠檬酸添加方式对 Mo-Ni-P/ $Al_2O_3$  催化剂加氢活性的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 382-389.
- c. Li Gui-xian (李贵贤), Zeng Xiao-liang (曾晓亮), Yun Hong-fei (袁宏飞), *et al.* Preparation of Cu-HMS catalysts by hydrothermal method and study on catalytic hydrogenation performance of dimethyl oxalate (水热法制备 Cu-HMS 催化剂及其催化草酸二甲酯加氢性能的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(1): 1-7.
- [11] a. Boukha Z, Fitian L, Haro M L. Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples [J]. *J Catal*, 2010, **272**(1): 121-130.  
b. Shen Mei-yu (沈美玉), Wang Xiao-yue (王晓月), Sun De (孙德), *et al.* Selective hydrogenation of ethyl lactate to 1, 2-propanediol over the La-doped Co-B amorphous catalyst (La 修饰的 Co-B 非晶态催化剂用于乳酸乙酯选择性加氢制 1, 2-丙二醇) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 1-9.  
c. Sun Pei-yong (孙培永), Luo Xue-qing (罗学清), Zhang Sheng-hong (张胜红), *et al.* Deactivation and regeneration of Cu/B/Ca/ $Al_2O_3$  catalysts for the hydrogenation of sec-butyl acetate (醋酸仲丁酯加氢反应中 Cu/B/Ca/ $Al_2O_3$  催化剂的失活及再生) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 226-233.
- [12] Komanoya T, Nakajima K, Kitano Ma, *et al.* Synergistic catalysis by lewis acid and base sites on  $ZrO_2$  for meerwein-ponndorf-verley reduction [J]. *J Phys Chem C*, 2015, **119**: 26540-26546.
- [13] Chen Xi-hui (陈希慧), Wu Ke-song (吴克松), Li Jinzhou (李锦周). The role of several transition metal oxides in the reduction of cinnamaldehyde MPV (几种过渡金属氧化物在肉桂醛 MPV 还原中的作用) [J]. *J Guangxi Unive* (广西大学学报): *Nat Sci Edit* (自然科学版), 2009, **34**(4): 498-500.
- [14] Cai W, Yang J, Sun H, *et al.* Surface titanium oxide loaded on a special alumina as high-performance catalyst for reduction of cinnamaldehyde by isopropanol [J]. *J Catal (China)*, 2017, **38**(8): 1330-1337.
- [15] Gao Z, Hong Y, Hu Z, *et al.* Transfer hydrogenation of cinnamaldehyde with 2-propanol on  $Al_2O_3$  and  $SiO_2-Al_2O_3$  catalysts: role of Lewis and Brønsted acidic sites [J]. *Catal Sci Tech*, 2017, **7**(19): 4511-4519.
- [16] Perego C, Angelis A, Carati A, *et al.* Amorphous alumi-

- nosilicate catalysts for hydroxyalkylation of aniline and phenol [J]. *Appl Catal A: General*, 2006, **307**(1): 128-136.
- [17] Trombetta M, Busca G, Rossini S, *et al.* FT-IR studies on light olefin skeletal isomerization catalysis [J]. *J Catal*, 1998, **179**(2): 581-596.
- [18] Kim Y T, Jung K D, Park E D. Gas-phase dehydration of glycerol over silica-alumina catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **107**(1): 177-187.
- [19] Youssef A M, Ahmed A I, Samra S E. Surface and acidic properties of some mixed oxide catalysts in relation to their catalytic activities [J]. *Mater Lett*, 1990, **10**: 175-180.
- [20] Pore size distribution and porosimetry of solid materials by mercury porosimetry and gasadsorption-Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption [S]. ISO 15901-2, 2006. 12-15.
- [21] Hernandez C, Pierre A C. Evolution of the texture and structure of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  xerogels and aerogels as a function of the Si to Al molar ratio [J]. *J Sol-Gel Sci and Tech*, 2001, **20**(3): 227-243.
- [22] Nampi P P, Moothetty P, Berry F J, *et al.* Aluminosilicates with varying alumina-silica ratios: synthesis via a hybrid sol-gel route and structural characterisation [J]. *Dalton T*, 2010, **39**(21): 5101-5107.
- [23] Pierre A C, Hernandez C. Influence of the Sol-Gel acidic synthesis conditions on the porous texture and acidity of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts with a low Al proportion [J]. *Langmuir*, 2000, **16**: 530-536.
- [24] Miller J B, Rankin S E, Ko E I. Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: effect of preparation on textural and catalytic properties [J]. *J Catal*, 1994, **148**(2): 673-682.
- [25] Zhan Z Q, Zeng H C. The self-catalytic role of zirconium n-propoxide in sol-gel syntheses of  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  mixed oxides [J]. *J Mater Chem*, 1999, **9**(10): 2647-2652.
- [26] Yang Xi-yao(杨锡尧). Research methods of solid catalysts Chapter 13 temperature-programming analysis techniques (below)(固体催化剂的研究方法 第十三章 程序升温分析技术(下)) [J]. *Petrochemical*(石油化工), 2002, **31**(1): 63-73.
- [27] Deng Jing-fa(邓景发). Introduction to the principle of catalysis(催化作用原理导论) [M]. Shenyang(沈阳): Jilin Science and Technology Press(吉林科学技术出版社), 1984. 336-338.

## Catalytic MPV Transfer Hydrogenation Performance of Cinnamaldehyde over $\text{ZrO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

GE Yuan-yuan<sup>1\*</sup>, LI Hai-tao<sup>2</sup>, LI Jian-fa<sup>1</sup>, CUI Cai-hua<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Yulin Vocational and Technical College, Yulin 719000, China;

2. Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:**  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxides with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content has been synthesized via sol-gel procedures by using  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and TEOS as precursors. Then  $\text{ZrO}_2$  was introduced by wetness impregnation method to prepared  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite oxides catalysts. The structure-activity relationship of the catalytic MPV transfer hydrogenation of cinnamaldehyde over  $\text{ZrO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  was investigated by  $\text{N}_2$  adsorption, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, temperature programmed desorption of  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ), and FTIR spectroscopy of adsorbed Pyridine (Py-IR). The experimental results indicated that the hydrogenation products were mainly cinnamyl alcohol (COL) and a small amount of 1-phenylpropyl-2-propyl ether (CPE) because of the dominant Lewis acid sites and few Bronsted acid sites presented in all catalysts. The Lewis acid sites and Bronsted acid sites both increased as the increase of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content, while the pore diameters continuously decreased, which result in the increase of CAL conversation at first and then decrease, and result in the decrease of COL selectivity at first and then increase. At Si/Al ratio of 2, the catalyst has the best catalytic performance. Under the optimum reaction conditions, the conversion of CAL reaches 96%, and the selectivity of COL is about 90%.

**Key words:**  $\text{ZrO}_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; MPV transfer hydrogenation; cinnamaldehyde; cinnamyl alcohol; structure-activity relationship