

CuO/SBA-15 催化剂上巴豆醛选择性加氢

王月娟, 王雪俐, 谢冠群, 鲁继青, 金炜阳, 刘西敬, 罗孟飞

(浙江师范大学物理化学研究所浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江金华 321004)

摘要: 通过 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(APTS)偶联与 Cu^{2+} 离子络合两步法将 CuO 负载到介孔分子筛 SBA-15 上, 制得 CuO/SBA-15 催化剂, 考察了催化剂的巴豆醛选择性加氢反应性能. 通过 X 射线粉末衍射、氮气吸脱附和程序升温还原(TPR)技术对催化剂进行了表征. 结果表明, SBA-15 分子筛负载 CuO 后保持原有的介孔结构, 但是孔容和比表面积随着 CuO 负载量的增大而下降. TPR 结果表明 CuO/SBA-15 系列催化剂有三种 CuO 物种: 高分散 CuO、晶相 CuO 和进入 SBA-15 分子筛骨架的 Cu^{2+} . 高分散 CuO 物种对巴豆醛加氢反应的催化活性最高, 晶相 CuO 物种次之, 而进入 SBA-15 分子筛骨架的 Cu^{2+} 物种几乎没有活性.

关键词: 氧化铜; SBA-15 分子筛; 巴豆醛; 加氢; γ -氨基丙基三甲氧基硅烷

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Crotonaldehyde Hydrogenation over CuO/SBA-15 Catalyst

WANG Yuejuan, WANG Xueli, XIE Guanqun, LU Jiqing, JIN Weiyang, LIU Xijing, LUO Mengfei*

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China)

Abstract: CuO catalysts supported on SBA-15 were prepared by chelating Cu^{2+} with γ -aminopropyltrimethoxysilane (APTS) on the SBA-15 support and were tested for selective hydrogenation of crotonaldehyde. The CuO/SBA-15 catalysts with different CuO loadings were characterized by X-ray diffraction, N_2 sorption, and hydrogen temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). N_2 sorption results showed that the samples maintained a fine 2D-hexagonal structure after the CuO was loaded, whereas the BET surface area and pore volume decreased with increasing Cu content. H_2 -TPR results revealed that there were three Cu species: finely dispersed CuO, bulk CuO, and Cu^{2+} ions incorporated into the framework of SBA-15. Catalytic activity of each species was evaluated. The finely dispersed CuO had the highest activity, and the bulk CuO had medium activity, while the Cu^{2+} in the SBA-15 framework was inactive in the reaction. These indicated that the finely dispersed Cu species were the active phase for the reaction. Furthermore, the catalyst calcined under N_2 instead of air could increase the content of the finely dispersed CuO, which could consequently enhance the catalytic activity.

Key words: copper oxide; SBA-15 molecular sieve; crotonaldehyde; hydrogenation; γ -aminopropyltrimethoxysilane

不饱和醇是一种重要的化工原料和中间体, 广泛应用于医药、增塑剂、除草剂、涂料、农药、香料和化妆品等行业^[1-4]. 目前不饱和醇通过 α , β -不饱和醛酮的选择性加氢来制备. 为了克服均相加氢工艺存在的不足, 通过多相选择性加氢制备不饱和醇已

经越来越受到关注. 以巴豆醛($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$)的加氢反应为例, 加氢产物主要有丁醛、丁醇和巴豆醇($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$)^[5].

目前, 对于巴豆醛选择性加氢反应, 研究最广泛催化体系是 Pt 催化剂^[6-11]和 Au 催化剂^[12-18]. 虽

收稿日期: 2007-11-22. 第一作者: 王月娟, 女, 1962 年生, 副教授.

联系人: 罗孟飞. Tel: (0579) 82283910; Fax: (0579) 82282595; E-mail: mengfeiluo@zjnu.cn.

基金来源: 浙江省自然科学基金(202131).

然这两类催化剂对巴豆醇有较高的选择性 (> 70%), 但是对非贵金属催化剂的研究从来没有间断过. Djerboua 等^[19]制备的 41% Co/SiO₂ 催化剂在转化率 60% 时对巴豆醇有很高的选择性(约 90%). Pei 等^[20]报道, Fe/(Co + Fe) 摩尔比为 0.6 的 CoFeB-3 催化剂的巴豆醛初始转化率为 63%, 巴豆醇的选择性为 71%. Hutchings 等^[21]研究表明, 反应体系中加入噻吩能够提高 Cu/Al₂O₃ 催化剂的 α , β -不饱和醛酮加氢反应的巴豆醇选择性, 选择性的提高归因于表面 Cu⁺-S 位产生的电子效应. Liaw 等^[22]报道, 5% CuB/SiO₂ 催化剂上的巴豆醛的转化率为 49%, 巴豆醇的选择性为 23%. 最近, Chiu 等^[23]报道了在低含硫的 Cu(111) 面上, 吸附在表面的巴豆醛能够全部转化为巴豆醇. Dandekar 等^[24]研究了一系列负载在活性炭上的 Cu 催化剂, 发现巴豆醛加氢的反应活性与 Cu⁰/(Cu⁰ + Cu⁺) 值成正比, 而其中由于小颗粒 Cu 稳定了炭平面的边缘而导致转化频率(TOFs)下降. 而 Reyes 等^[5]研究发现, 在 Cu 催化剂中加入 Rh 能有效提高其催化性能, 当巴豆醛转化率为 8.3% 时, 巴豆醇的选择性达到 74%. 可见 Cu 催化剂体系是一类很有前景的选择性加氢催化剂.

由于文献报道的铜基催化剂都采用活性载体或加入促进剂, 因此难以区分活性组分 Cu 和载体(或促进剂)对催化反应的贡献. 本文采用惰性材料 SBA-15 介孔分子筛作为铜催化剂的载体, 以巴豆醛选择性加氢为模型反应, 考察了 CuO/SBA-15 催化剂的催化性能, 对催化剂中不同 Cu 物种的作用进行了详细的研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

SBA-15 的合成参照文献^[25], 以聚乙二醇-聚丙三醇-聚乙二醇三嵌段共聚物 P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, 分子量 5 800, Aldrich 公司) 为模板剂, 正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源, 在强酸水热条件下进行. 将 4.0 g P123 溶解于 30 ml 去离子水中, 室温下搅拌. 待完全溶解后, 加入 80 ml HCl 溶液 (2 mol/L), 搅拌 1 h. 然后缓慢滴加 9.5 ml TEOS, 在 37 °C 水浴中搅拌 24 h 后, 于 100 °C 静置 24 h, 过滤, 用蒸馏水反复洗涤后, 真空干燥. 在 550 °C 空气气氛下焙烧 8 h 除去模板剂, 得到 SBA-15 分子筛.

CuO/SBA-15 催化剂 (CuO 负载量分别为

0.9%, 1.1%, 1.4%, 2.4% 和 6.6%) 的制备参照文献^[26]. 将 4.0 g 氨丙基三甲氧基硅烷 (APTS) 溶于乙酸乙酯中, 加入 1.0 g SBA-15 分子筛, 反应回流 24 h. 经过滤、洗涤和干燥得到氨丙基杂化的 SBA-15, 记为 APTS-SBA-15. 将 APTS-SBA-15 加入到含有 Cu(NO₃)₂ 的溶液中, 反应 3 h 以使 Cu²⁺ 和 APTS 充分络合, 然后用大量的去离子水和乙醇洗涤, 过滤, 45 °C 下干燥, 在 400 °C 空气气氛下焙烧 4 h 得到催化剂样品, 记为 *x*CuO/SBA-15, 其中 *x* 为 CuO 负载量. 催化剂中的实际 CuO 含量通过原子吸收光谱 (AA-800, 美国 PE 公司) 测得.

采用常规浸渍法制备参比催化剂. 用 1.0 ml 3.3 g/ml 的 Cu(NO₃)₂ 水溶液浸渍 1.0 g SBA-15 分子筛, 于 45 °C 烘干, 在 400 °C 空气气氛下焙烧 4 h, 制得的催化剂记为 1.4% CuO/SBA-15-I.

将催化剂 1.1% CuO/SBA-15 用 5% HNO₃ 溶液浸泡 2 h 除去催化剂中游离 CuO, 再经过 45 °C 烘干, 400 °C 焙烧 4 h, 处理后样品记为 1.1% CuO/SBA-15-H. 按照 1.1% CuO/SBA-15 的铜含量, 用 CuO 和 SBA-15 直接混合得到的样品记为 1.1% CuO/SBA-15-M. 按照 1.4% CuO/SBA-15 制备方法, 焙烧过程使用 N₂ 气氛, 制得样品记为 1.4% CuO/SBA-15-N.

1.2 催化剂的表征

在荷兰 Philips 公司 PW 3040/60 型全自动 X 射线衍射仪器上测定样品的 XRD 谱, Cu K_α 辐射源 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围为 0.5°~5.0°.

N₂ 吸脱附曲线采用美国 Quantachrome 公司 Autosorb-1 型物理吸附仪测定, 比表面积采用 BET 公式计算.

氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 实验在固定床反应器中进行, 取 40 mg 样品置于石英管中, 通入 5% H₂-95% N₂ 混合气, 气体流速 30 ml/min, 升温速率 20 °C/min, 热导池 (TCD) 检测升温过程中 H₂ 浓度的变化.

一氧化碳程序升温还原 (CO-TPR) 实验在固定床反应器中进行, 取 50 mg 样品置于石英管中, 通入 5% CO-95% Ar 混合气, 气体流速 30 ml/min, 升温速率 20 °C/min, 采用 Balzers 公司 Omnistar 200 质谱检测升温过程中 CO₂ ($m/e = 44$) 信号的变化.

由 N₂O 反应滴定法^[27]测定催化剂的铜分散度和平均颗粒大小. 新鲜催化剂进行第一次 H₂-TPR,

升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 90 min , 使得催化剂中的 CuO 还原成金属铜 (Cu^0), 得到 CuO 还原峰的面积 S_1 ; 在 He 气氛下降温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后在 N_2O ($40\text{ ml}/\text{min}$) 气氛下将催化剂表面 Cu^0 选择性氧化成 Cu_2O , 再进行第二次 H_2 -TPR 将表面 Cu_2O 还原成 Cu^0 , 得到还原峰的面积 S_2 . Cu 分散度和平均颗粒大小根据文献 [28] 计算.

1.3 催化剂性能评价

催化剂的性能评价在固定床 ($i. d. = 10\text{ mm}$) 催化反应装置上进行. 催化剂的装填量为 100 mg , 预先经过 6% H_2 - 94% N_2 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下还原 90 min (气体经 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 除氧和 5A 分子筛除水, 气体流量为 $50\text{ ml}/\text{min}$). 催化剂降到反应温度, 直接进行巴豆醛加氢反应. 反应气由 H_2 携带巴豆醛 (置于冰水浴中, 恒定压力为 1.5 kPa) 形成, 氢气与巴豆醛的摩尔比为 94 , 氢气流量为 $26\text{ ml}/\text{min}$. 控制反应温度的热电偶位于石英管内催化剂的中心位置. 采用 Shimadzu 公司 GC-2014 型气相色谱仪 (FID 检测器) 测定反应物和产物的组成, 内置 DB-WAX 毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征结果

图 1 是 SBA-15 分子筛和 $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ 催化剂的小角度 X 射线衍射谱. 在 0.85° , 1.4° 和 1.7° 处

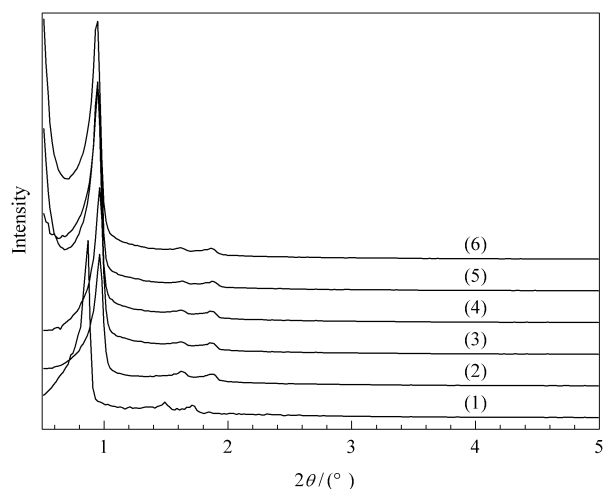


图 1 $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ 催化剂的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ catalysts with different CuO loadings

(1) SBA-15, (2) 0.9% $\text{CuO}/\text{SBA-15}$, (3) 1.1% $\text{CuO}/\text{SBA-15}$, (4) 1.4% $\text{CuO}/\text{SBA-15}$, (5) 2.4% $\text{CuO}/\text{SBA-15}$, (6) 6.6% $\text{CuO}/\text{SBA-15}$

出现 SBA-15 六方介孔结构^[25]的 3 个衍射峰, 表明 SBA-15 具有高度有序的六方介孔结构. SBA-15 负载 CuO 后仍然保持规整的介孔结构, 只是衍射峰向高角度方向偏移. 这是由于 CuO 进入分子筛孔道导致孔径减小所致.

图 2 是 SBA-15 分子筛和 $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ 催化剂的低温 N_2 吸脱附等温线和孔径分布曲线. 由图 2 计算得到的孔结构参数列于表 1. 图 2 典型的第 IV 吸脱附曲线进一步表明分子筛具有二维六方介孔结构^[25]. 而在相对压力为 $0.6 \sim 0.8$ 之间出现了 H1 滞后环, 表明孔结构规整有序. 与纯的 SBA-15 分子筛相比, $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ 催化剂的孔径变小, 表明分子筛的部分孔道被 CuO 颗粒占据. 孔容和比表面积随着负载量的增大而下降, 这也是由分子筛孔道内形成的 CuO 颗粒造成的.

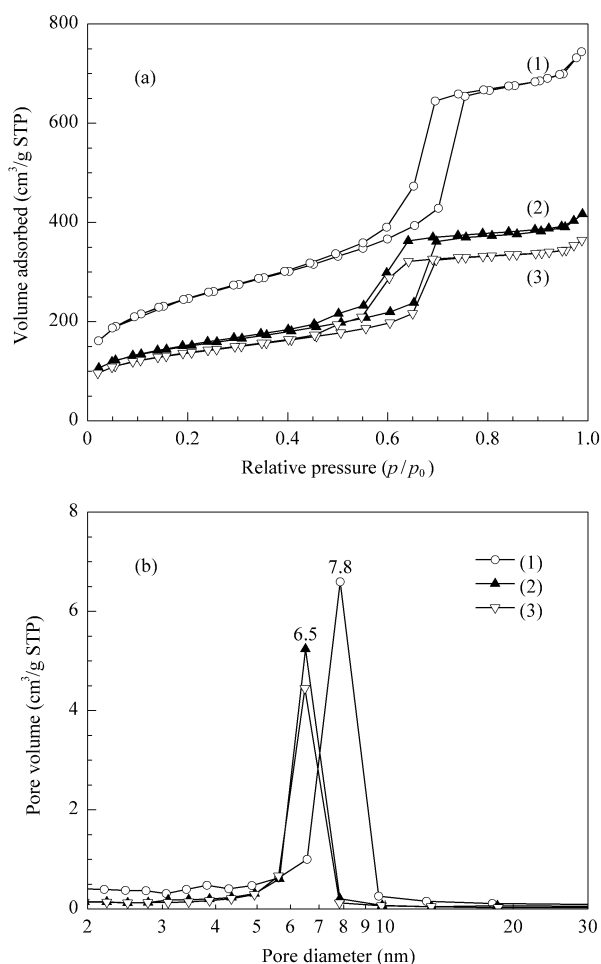


图 2 $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ 催化剂的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布

Fig 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of the $\text{CuO}/\text{SBA-15}$ catalysts with different CuO loadings

(1) SBA-15, (2) 0.9% $\text{CuO}/\text{SBA-15}$, (3) 6.6% $\text{CuO}/\text{SBA-15}$

表 1 CuO/SBA-15 催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of the CuO/SBA-15 catalysts with different CuO loadings

| Sample | Surface area (m ² /g) | Pore volume (ml/g) | Pore diameter (nm) |
|--------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| SBA-15 | 881 | 1.15 | 7.8 |
| 0.9% CuO/SBA-15 | 600 | 0.67 | 6.5 |
| 1.1% CuO/SBA-15 | 541 | 0.62 | 6.5 |
| 1.4% CuO/SBA-15 | 505 | 0.62 | 6.5 |
| 1.4% CuO/SBA-15-N* | 627 | 0.80 | 6.5 |
| 2.4% CuO/SBA-15 | 494 | 0.54 | 6.5 |
| 6.6% CuO/SBA-15 | 480 | 0.54 | 6.5 |

* N — Prepared by calcination in N₂.

2.2 CuO 物种的还原性能

图 3 是 CuO/SBA-15 催化剂的 H₂-TPR 谱. 由图可知, 所有 CuO/SBA-15 催化剂都有 3 个还原峰, 峰顶温度分别为 260(α), 300(β) 和 550 °C (γ), 表明催化剂中存在 3 种 CuO 物种. 其中, α 峰和 β 峰的面积随着 CuO 负载量的增大而增加, 而 γ 峰面积随 CuO 负载量变化几乎不变. 然而, 通过常规浸渍法制备的 1.4% CuO/SBA-15-I 催化剂只出现一个还原峰, 还原温度为 300 °C 左右.

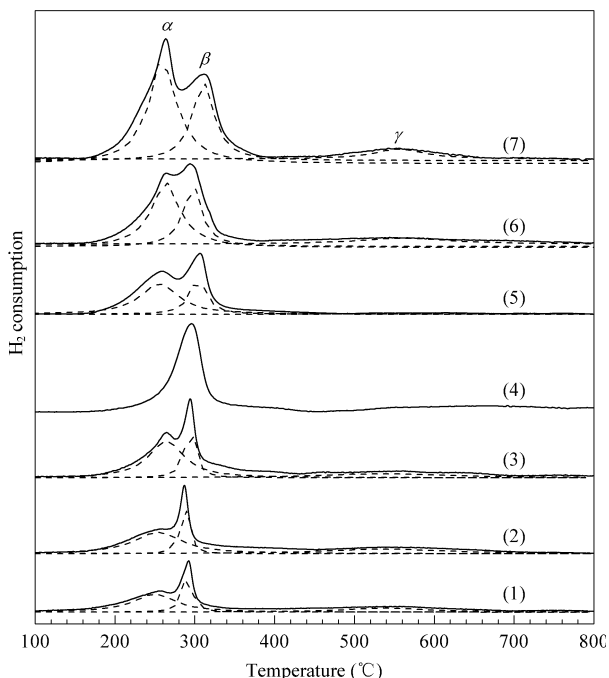


图 3 CuO/SBA-15 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig 3 H₂-TPR profiles of the CuO/SBA-15 catalysts with different CuO loadings

- (1) 0.9% CuO/SBA-15, (2) 1.1% CuO/SBA-15,
- (3) 1.4% CuO/SBA-15, (4) 1.4% CuO/SBA-15-I,
- (5) 1.4% CuO/SBA-15-N, (6) 2.4% CuO/SBA-15,
- (7) 6.6% CuO/SBA-15

(I — Prepared by the conventional impregnation method.)

表 2 列出了 CuO/SBA-15 中 Cu 的分散度和平均颗粒大小. 从表中可以看出, 随着 CuO 负载量的增大, 铜的平均颗粒增大(从 3.7 nm 升到 4.4 nm). 常规浸渍法制备的 1.4% CuO/SBA-15-I 催化剂中 CuO 颗粒较偶联法制备的催化剂大得多. 机械混合方法制得的样品 1.4% CuO/SBA-15-M 的平均颗粒(20.7 nm)最大. 然而, 1.4% CuO/SBA-15-N 催化剂的平均铜颗粒大小比在空气中焙烧的催化剂铜颗粒(2.6 nm)要小得多, 这表明改变焙烧气氛能够影响 CuO 的颗粒尺寸.

表 2 CuO/SBA-15 催化剂中铜的分散度、平均颗粒大小及各 CuO 物种的含量

Table 2 Dispersion and average particle size of Cu and content of different CuO species in the CuO/SBA-15 catalysts

| Catalyst | Dispersion (%) | Average particle size (nm) | Content of CuO species (%) | | |
|--------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|------|------|
| | | | α | β | γ |
| 0.9% CuO/SBA-15 | 27.0 | 3.7 | 50.7 | 25.9 | 23.4 |
| 1.1% CuO/SBA-15 | 26.8 | 3.7 | 51.9 | 20.1 | 28.0 |
| 1.4% CuO/SBA-15 | 26.5 | 3.8 | 54.5 | 22.9 | 22.6 |
| 2.4% CuO/SBA-15 | 24.9 | 4.0 | 54.1 | 31.0 | 14.9 |
| 6.6% CuO/SBA-15 | 23.0 | 4.4 | 53.8 | 36.3 | 9.9 |
| 1.4% CuO/SBA-15-N | 38.4 | 2.6 | 64.8 | 31.5 | 3.7 |
| 1.4% CuO/SBA-15-I | 17.1 | 5.8 | | | |
| 1.4% CuO/SBA-15-M ^a | | 20.7 ^b | | | |

^a M — Prepared by mechanical mixing of CuO with SBA-15.

^b Evaluated by the Scherrer equation from the XRD result.

根据图 3 中的 α, β 和 γ 还原峰面积所占的比例, 可以得到不同 CuO 物种的含量, 结果列于表 2. 可以看出, α CuO 物种的比例先随着 CuO 负载量的增大而增大, 在负载量为 1.4% 时达到最大, 随负载量的进一步增大其比例反而下降. 有趣的是, 在 N₂ 气氛下焙烧的样品 1.4% CuO/SBA-15-N 的 α CuO 物种比例最大.

催化剂中 CuO 物种的归属一直是人们最关心的问题之一. Wang 等^[29]报道了 CuO-SiO₂ 催化剂在 H₂-TPR 谱中 3 个还原峰的归属. 他们认为 287, 245 和 356 °C 处 3 个还原峰分别是由高分散的 CuO 物种和小颗粒 CuO 的还原产生的, 而相对高的还原峰(在 356 °C 处)是由大颗粒 CuO 的还原产生. Chu 等^[30]制备了 1% CuO_x/SBA-15 催化剂, 发现在 230 和 556 °C 处有两个还原峰, 前者归属为 Cu(II)O 簇的还原, 后者为 CuO_x/SBA-15 催化剂中相对独立的 Cu(II)离子的还原.

为了对图 3 中 3 个 TPR 还原峰(α, β 和 γ)进行归属, 将 1.1% CuO/SBA-15 浸渍在稀硝酸溶液中除

去游离的 CuO 物种,得到 1.1% CuO/SBA-15-H 催化剂. 图 4 是 1.1% CuO/SBA-15 和 1.1% CuO/SBA-15-H 催化剂的 H₂-TPR 谱. 为了进行比较,图中还示出了机械混合的 1.1% CuO/SBA-15-M 催化剂. 与 1.1% CuO/SBA-15 催化剂相比,经过硝酸处理后的 1.1% CuO/SBA-15-H 催化剂上 α 和 β 两个低温还原峰消失,只保留了 556 °C 处的还原峰. 机械混合的 1.1% CuO/SBA-15-M 催化剂只在 400 °C 处出现一个还原峰,此峰为晶相 CuO 的还原^[31].

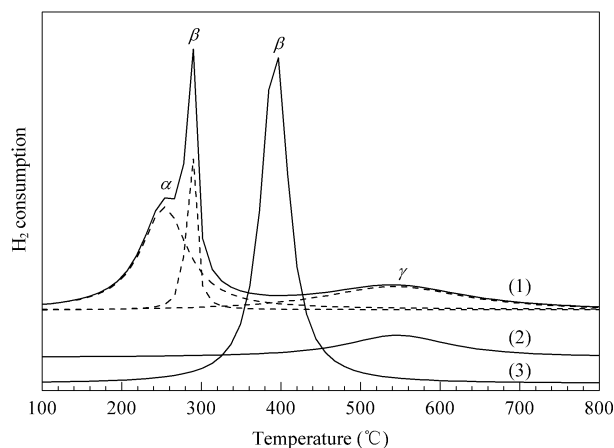


图 4 不同方法制备的催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig 4 H₂-TPR profiles of 1.1% CuO/SBA-15 (1), 1.1% CuO/SBA-15-H (2), and 1.1% CuO/SBA-15-M (3)

由于在 H₂-TPR 实验过程中难以避免氢溢流对还原峰的影响,因此为了能够区分 3 个 CuO 物种,进行了 CO-TPR 实验. 图 5 是 1.1% CuO/SBA-15 和 1.1% CuO/SBA-15-M 催化剂的 CO-TPR 谱. 从图中能明显看出 1.1% CuO/SBA-15 催化剂仍有 3 个 CO 还原峰,分别在 250 (α), 380 (β) 和 590 °C (γ) 处. 而 1.1% CuO/SBA-15-M 催化剂只在 400 °C

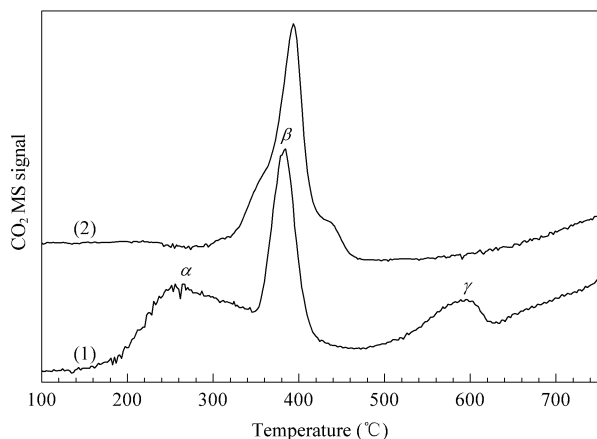


图 5 1.1% CuO/SBA-15 (1) 和 1.1% CuO/SBA-15-M (2) 催化剂的 CO-TPR 谱

Fig 5 CO-TPR profiles of 1.1% CuO/SBA-15 (1) and 1.1% CuO/SBA-15-M (2) catalysts

处有一个还原峰. 通过比较催化剂的 H₂-TPR 和 CO-TPR 谱可知,图 4 中的两个催化剂 β 峰温度的不同是由于 1.1% CuO/SBA-15 催化剂中存在氢溢流的缘故. 因此,参照文献 [32],可以认为 α 峰是由高分散的 CuO 还原产生的, β 峰是由晶相 CuO 还原产生的,而 γ 峰是由进入 SBA-15 分子筛骨架的 Cu²⁺ 还原产生的.

2.3 催化剂的巴豆醛加氢性能

由于反应初期存在催化剂失活现象,所以取反应 1 h 后的稳态反应结果进行比较. 表 3 列出了 CuO/SBA-15 催化剂的巴豆醛加氢性能. 可以看出,巴豆醛的转化率随 CuO 的负载量增大而增加,然而巴豆醇的选择性 (< 10%) 较低. 机械混合的 1.1% CuO/SBA-15-M 催化剂几乎没有催化活性,常规浸渍法制备的 1.4% CuO/SBA-15-I 催化剂的活性也很低. 然而,经过 N₂ 气氛下焙烧的 1.4% CuO/

表 3 CuO/SBA-15 催化剂上的巴豆醛加氢性能

Table 3 Hydrogenation of crotonaldehyde over the CuO/SBA-15 catalysts

| Catalyst | Conversion (%) | Selectivity (%) | | | | Formation rate ($\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$) | | Formation rate ($\text{mmol}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$) | |
|--------------------|----------------|-----------------|----------------|---------|-------------------|---|----------------|--|----------------|
| | | Butanal | Crotyl alcohol | Butanol | Polymeric product | Butanal | Crotyl alcohol | Butanal | Crotyl alcohol |
| 0.9% CuO/SBA-15 | 2.7 | 88.2 | 10.5 | 0 | 1.3 | 250 | 29.5 | 34.6 | 4.1 |
| 1.1% CuO/SBA-15 | 4.1 | 87.3 | 9.3 | 0 | 3.4 | 370 | 39.7 | 42.6 | 4.5 |
| 1.4% CuO/SBA-15 | 13.0 | 86.4 | 8.7 | 1.1 | 3.8 | 117 | 117.9 | 104.7 | 10.5 |
| 2.4% CuO/SBA-15 | 20.6 | 84.8 | 8.0 | 1.9 | 5.3 | 183 | 172.3 | 95.3 | 9.0 |
| 6.6% CuO/SBA-15 | 60.0 | 87.0 | 6.0 | 4.6 | 1.4 | 546 | 376.4 | 103.5 | 7.1 |
| 1.1% CuO/SBA-15-M | 0.2 | 95.0 | 5.0 | 0 | 0 | 10 | 0.9 | 1.0 | 0.1 |
| 1.4% CuO/SBA-15-I | 1.2 | 10.3 | 4.1 | 0 | 85.6 | 13 | 51.4 | 11.5 | 0.5 |
| 1.4% CuO/SBA-15-N | 31.7 | 84.2 | 8.0 | 2.6 | 5.2 | 279 | 265.1 | 249.5 | 23.7 |
| 1.1% CuO/SBA-15-H* | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Reaction conditions: 110 °C, $p = 0.1$ MPa. Reaction data were collected under steady state after reaction for 1 h.

* H — Prepared by soaking 1.1% CuO/SBA-15 with 5% HNO₃ solution.

SBA-15-N 催化剂的催化活性明显高于空气气氛下焙烧的 1.4% CuO/SBA-15 催化剂,但酸处理后的 1.1% CuO/SBA-15-H 催化剂的活性又完全消失.从巴豆醇生成速率($\text{mmol}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$)的变化可以看出,随着 Cu 负载量的增大,巴豆醇生成速率增大,在 CuO 含量为 1.4% 时生成速率达到最大值,此后巴豆醇生成速率随着催化剂 CuO 负载量的增大而降低.有趣的是,1.4% CuO/SBA-15-N 具有最高的巴豆醇生成速率,为 $23.7 \text{ mmol}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$,而在机械混合与浸渍法制备的催化剂上巴豆醇的生成速率却很低.

图 6 是 1.4% CuO/SBA-15 和 1.4% CuO/SBA-15-N 催化剂上巴豆醛转化率和巴豆醇选择性与反应温度的关系.可以看出,两种催化剂上巴豆醇的选择性基本一致,但 1.4% CuO/SBA-15-N 催化剂

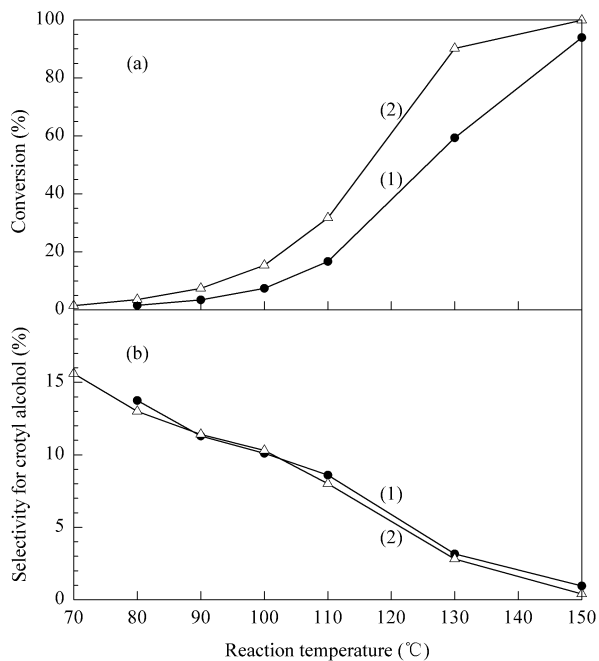


图 6 1.4% CuO/SBA-15 (1) 和 1.4% CuO/SBA-15-N (2) 的催化活性和反应温度的关系

Fig 6 Changes of conversion of crotonaldehyde (a) and selectivity for crotyl alcohol (b) with reaction temperature over 1.4% CuO/SBA-15 (1) and 1.4% CuO/SBA-15-N (2) catalysts

的活性明显高于 1.4% CuO/SBA-15 催化剂.将巴豆醇的生成速率与 CuO/SBA-15 催化剂中的高分散 CuO 含量(表 2)关联,发现高分散 CuO 在反应中起到了重要的作用.巴豆醇和丁醛的生成速率与 CuO/SBA-15 催化剂中高分散 CuO 含量(基于 H_2 -TPR)的关系见图 7.虽然丁醛的生成速率高于巴豆醇,但二者的生成速率与高分散 CuO 的含量呈正比的线性关系,证明高分散 CuO 是影响巴豆醇和丁醛生成的主要因素.

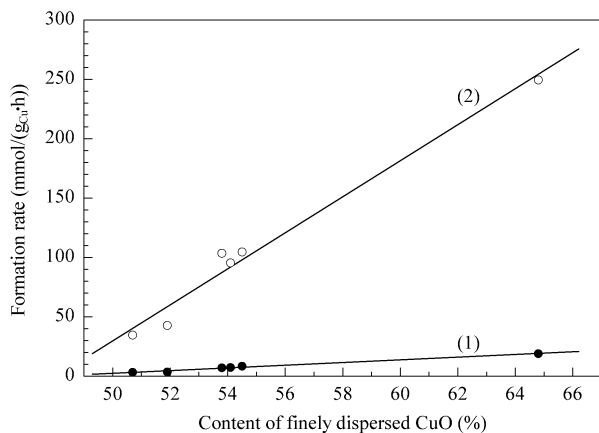


图 7 CuO/SBA-15 催化剂中高分散 CuO (α) 含量与巴豆醇和丁醛生成速率的关系

Fig 7 Formation rate of crotyl alcohol (1) and butanal (2) versus weight percentage of finely dispersed CuO in the CuO/SBA-15 catalysts

由于 1.1% Cu/SBA-15 催化剂中存在高分散 CuO、晶相 CuO 和进入 SBA-15 分子筛骨架 Cu^{2+} 物种,而 1.1% CuO/SBA-15-H 催化剂中只存在进入 SBA-15 分子筛骨架的 Cu^{2+} 物种,1.1% CuO/SBA-15-M 催化剂也只存在晶相 CuO 物种,因此通过计算可以得到三种 Cu 物种对巴豆醛加氢反应的贡献.表 4 是 CuO/SBA-15 催化剂在 110 °C 下不同 CuO 物种催化巴豆醛加氢的反应活性.从表中可以看出,对于巴豆醛加氢反应,高分散的 CuO 物种具有最高的反应活性($9.7 \text{ mmol}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$).晶相的 CuO 物种次之($0.1 \text{ mmol}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$).由于 1.1%

表 4 不同 CuO 物种上巴豆醛加氢的生成速率

Table 4 Reaction rate of crotonaldehyde hydrogenation over different catalysts

| Catalyst | Cu content (%) | | | Formation rate ($\text{mmol}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$) | Specific formation rate ($\text{mmol}/(\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h})$) | | |
|-------------------|----------------|---------|----------|---|---|---------|----------|
| | α | β | γ | | α | β | γ |
| 1.1% CuO/SBA-15 | 0.46 | 0.18 | 0.24 | 4.5 | 9.7 | 0.1 | 0 |
| 1.1% CuO/SBA-15-H | | | 0.24 | 0 | | | 0 |
| 1.1% CuO/SBA-15-M | | 0.88 | | 0.1 | | 0.1 | |

Reaction conditions : flow rate = 26 ml/min, $t = 1 \text{ h}$, 110 °C. α : highly dispersed CuO; β : bulk CuO; γ : Cu^{2+} in the SBA-15 framework.

CuO/SBA-15-H 样品没有催化活性,因此进入 SBA-15 分子筛骨架的 Cu^{2+} 对该反应是惰性的. 这一结果进一步证实了高分散 CuO 物种是生成巴豆醇的活性位.

3 结论

通过 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(APTS)偶联与 Cu^{2+} 离子络合两步法将 CuO 负载到介孔分子筛 SBA-15 上制得的 CuO/SBA-15 催化剂中有三种不同的 CuO 物种,即高分散的 CuO、晶相 CuO 和进入 SBA-15 分子筛骨架的 Cu^{2+} . 高分散的 CuO 物种是巴豆醇选择性加氢生成巴豆醇的活性位. 通过减小催化剂中 CuO 的颗粒可以提高巴豆醇的产率.

参 考 文 献

- Weissermel K, Arpe H J. Industrial Organic Chemistry. New York: Verlag Chemie, 1978. 36
- Bauer K, Garbe D. Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses. VCH: Weinheim, 1985. 213
- Rodrigues E L, Rodrigues C E C, Marchi A J, Apesteguia C R, Bueno J M C. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, **130**(3): 2087
- de Wild P J, Verhaak M J F M. *Catal Today*, 2000, **60**(1-2): 3
- Reyes P, Pecchi G, Fierro J L G. *Langmuir*, 2001, **17**(2): 522
- Makouangou R M, Murzin D Y, Dauscher A E, Touroude R A. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33**(8): 1881
- Englisch M, Jentys A, Lercher J A. *J Catal*, 1997, **166**(1): 25
- Ammari F, Lamotte J, Touroude R. *J Catal*, 2004, **221**(1): 32
- Abid M, Paul-Boncour V, Touroude R. *Appl Catal A*, 2006, **297**(1): 48
- Ruppert A M, Paryjczak T. *Appl Catal A*, 2007, **320**: 80
- Gebauer-Henke E, Grams J, Szubiakiewicz E, Farbotko J, Touroude R, Rynkowski J. *J Catal*, 2007, **250**(2): 195
- Bailie J E, Hutchings G J. *Catal Commun*, 2001, **2**(9): 291
- Bailie J E, Abdullah H A, Anderson J A, Rochester C H, Richardson N V, Hodge N, Zhang J G, Burrows A, Kiely C J, Hutchings G J. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**(18): 4113
- Okumura M, Akita T, Haruta M. *Catal Today*, 2002, **74**(3-4): 265
- Zanella R, Louis C, Giorgio S, Touroude R. *J Catal*, 2004, **223**(2): 328
- Claus P. *Appl Catal A*, 2005, **291**(1-2): 222
- Campo B, Volpe M, Ivanova S, Touroude R. *J Catal*, 2006, **242**(1): 162
- Mertens P G N, Poelman H, Ye X, Vankelecom I F J, Jacobs P A, De Vos D E. *Catal Today*, 2007, **122**(3-4): 352
- Djeboua F, Benachour D, Touroude R. *Appl Catal A*, 2005, **282**(1-2): 123
- Pei Y, Guo P J, Qiao M H, Li H X, Wei Sh Q, He H Y, Fan K N. *J Catal*, 2007, **248**(2): 303
- Hutchings G J, King F, Okoye I P, Padley M B, Rochester C H. *J Catal*, 1994, **148**(2): 453
- Liaw B J, Lee M S, Chen Y Z. *J Chin Inst Chem Engrs*, 2003, **34**(6): 667
- Chiu M E, Kyriakou G, Williams F J, Watson D J, Tikhov M S, Lambert R M. *Chem Commun*, 2006, (12): 1283
- Dandekar A, Baker R T K, Vannice M A. *J Catal*, 1999, **184**(2): 421
- Zhao D Y, Feng J L, Huo Q Sh, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D. *Science*, 1998, **279**(5350): 548
- Liu J H, Chi Y Sh, Lin H P, Mou Ch Y, Wan B Z. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 141
- Ichikawa M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1978, **51**(8): 2268
- Evans J W, Wainwright M S, Bridgewater A J, Young D J. *Appl Catal*, 1983, **7**(1): 75
- Wang Zh L, Liu Q Sh, Yu J F, Wu T H, Wang G J. *Appl Catal A*, 2003, **239**(1-2): 87
- Chu H, Yang L J, Zhang Q H, Wang Y. *J Catal*, 2006, **241**(1): 225
- Luo M F, Zhong Y J, Yuan X X, Zheng X M. *Appl Catal A*, 1997, **162**(1-2): 121
- Luo M F, Song Y P, Lu J Q, Wang X Y, Pu Zh Y. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(34): 12686