

文章编号:0427-7104(2004)04-0615-06

纳米氧化铈催化苯甲酸甲酯催化氢化合成苯乙酮

王少成, 陈 庚, 曹 勇, 沈 伟, 胡建国, 徐华龙

(复旦大学 化学系, 上海 200433)

摘要: 采用氧化铈作为加氢催化剂, 在苯甲酸甲酯氢化反应中催化合成了苯乙酮. 对比了不同制备方法合成氧化铈的催化活性, 结果表明, 以醇相草酸盐胶态沉淀法制备的氧化铈具有较好的催化活性, 苯甲酸甲酯的转化率为 95.67%, 苯乙酮的选择性达到 26.13%. 通过 XRD, Raman, TPR, TG, TEM 等表征分析, 对氧化铈的催化机理进行了讨论.

关键词: 纳米氧化铈, 苯乙酮, 苯甲酸甲酯, 催化加氢

中图分类号: O 641.12

文献标识码: A

苯乙酮是一种常用的有机产品^{1,2}, 工业上生产苯乙酮的方法主要是利用 Friedel-Crafts 均相反应. 最近有文献报道, HZSM-5 负载的氧化铈可以在气固相催化反应中苯和醋酐合成苯乙酮, 收率可达 80%³. 由于反应中苯作为主要原料, 上述生产工艺会对环境造成潜在的危害.

氧化铈通常作为一种储氧材料, 广泛用于助燃催化剂. 最近有人研究过 O-CH₃ 物种在 CeO₂ 上的吸附, 发现活性吸附位的形成与温度有密切关系. 在一定条件下, 氧化铈上的氧空穴倾向于捕获反应物分子中的活泼氧原子, 从而还原目标分子中特定的含氧官能团. 基于这一设想, 我们在苯甲酸甲酯催化加氢合成苯甲醛的过程中尝试采用铈基复合氧化物作为催化剂, 气固相加氢合成苯乙酮.

1 实验部分

1.1 氧化铈催化剂的制备

醇相草酸盐胶态共沉淀法制备. 配制 0.04 mol/L 的硝酸铈的乙醇溶液 400 mL, 在强搅拌下加入过量 20% 的草酸乙醇溶液, 形成胶状粘稠的沉淀物. 沉淀物室温下陈化 24 h 后离心分离, 将沉淀物在烘箱中 110 °C 干燥 12 h, 最后在空气气氛下 500 °C 焙烧 2 h.

水相草酸盐沉淀法. 配制硝酸铈的水溶液 ($c = 0.04 \text{ mol/L}$) 400 mL, 在室温强搅拌下加入过量 20% 的草酸水溶液进行沉淀, 沉淀物陈化 24 h. 将沉淀物离心分离, 在 110 °C 烘箱中干燥 12 h, 最后在空气气氛中 500 °C 焙烧 2 h.

氨水沉淀法: 在 $c(\text{硝酸铈}) = 0.04 \text{ mol/L}$ 400 mL 中, 在剧烈搅拌下, 滴加氨水, 调节溶液的 pH 至 8 (以 pH 计指示). 沉淀物经陈化 24 h, 在烘箱中 110 °C 干燥 12 h. 最后空气气氛下 500 °C 焙烧 2 h. 沉淀剂还可换作碳酸铵水溶液.

热分解法: 采用硝酸铈在管式炉中以 5 °C/min 程序升温至 300 °C 保持 1 h, 然后再以 10 °C/min 升温至 500 °C 保持 2 h, 使之完全分解.

1.2 氧化铈催化剂活性评价

催化剂活性评价在常压连续流动固定床反应器中进行, 催化剂目数为 0.45 ~ 0.90 mm, 用量 3 mL. 反应前, 催化剂在氢气气氛下逐步升温还原. 苯甲酸甲酯经 SZB-1A 双柱塞微量计量泵定量进入气化器气

收稿日期: 2004-01-08

作者简介: 王少成(1978—), 男, 硕士; 通讯联系人胡建国高级工程师, 徐华龙教授.

化,与氢气混合进入反应器.反应温度为 380 .氢气的流量定为 40 mL/min,苯甲酸甲酯的进样量为 0.3 mL/h.产物中各组分的含量采用 9790 气相色谱仪分析处理,色谱柱为 SE-54,柱长 30 m.

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X-射线衍射测试(XRD)

采用 Bruker 公司 D8 型 X-射线衍射仪进行样品的物相分析,使用 Cu K 辐射为射线源($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$),石墨单色器,管压 40 kV,管流为 40~60 mA,扫描速率 4($^{\circ}$)/min.

1.3.2 透射电镜(TEM)

采用日本生产的 Hitachi HF-2000 型透射电子显微镜,测试前样品经过仔细研磨,并在丙酮中用超声波处理 5 min 后分散在铜网上用电镜观察.

1.3.3 热重分析测试(TG)

TG 分析采用 Perkin-Elmer 公司 TGA7-DTA7 型热分析仪.样品取量约 10 mg,升温速率 20 /min,在多种气氛中进行测试.气体流速为 40 mL/min. DSC 测试在 Perkin-Elmer 热分析系统上进行,在多种气氛中以不同升温速率升温.

1.3.4 程序升温还原(TPR)

每次取 0.05 g 样品在 U 型石英管中,经 400 度氮气气氛预处理除水后,冷却至室温,改通 30 mL/min 的氢氦混合气($(\text{H}_2) = 5\%$),由 100 线性程序升温至 675,升温速率为 5 /min,用上海分析仪器厂产 102 G 气相色谱仪的热导池检测(载气通过催化剂后,经过 5 \AA 分子筛除去催化剂还原生成的水后再进入热导池),桥流为 100 mA,数据经上海计算技术研究所生产的色谱工作站采集绘图.

1.3.5 激光拉曼(Laser Raman)测试

激光拉曼测试在 LabRam I(Dilor)型拉曼光谱仪上进行.激发源波长均为 632.8 nm 用内置的 He-Ne 激光器激发,分辨率分别为 4 和 2 cm^{-1} .分子筛样品在测试前经过原位氮气气氛脱水处理.

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化铈催化剂的表征

图 1 是不同制备方法获得的 CeO_2 的 XRD 图谱.所有样品都为纯相的 CeO_2 ,其中商用的氧化铈的衍射峰最尖锐,晶粒最大.直接热分解硝酸铈得到的氧化铈的衍射峰的强度次之,因为焙烧温度 500 远高于其分解温度(300 左右),所以晶体晶化较完全.用氨水和碳酸铵以及草酸水相沉淀得到的氧化铈则晶化没有那么彻底,衍射峰强度相对较弱.乙醇相草酸盐胶态共沉淀得到的氧化铈的衍射峰最弥散,表明其晶粒也应最小,说明乙醇相草酸盐胶态共沉淀是一种制备纳米氧化铈的理想方法^{4,5}.

对于多相催化剂来说,其表面结构对催化活性具有决定作用.图 2 是不同合成方法制备的氧化铈的激光拉曼图谱.由图可见,不同合成方法的氧化铈样品在拉曼图谱中具有相似的吸收峰,这可以解释为不同方法合成的样品的表面结构相似,没有特殊的表面结构生成.醇相草酸盐胶态共沉淀法得到的样品的拉曼峰最为宽化.这说明此样品的散射截面较小,这和 XRD 的结果相一致.

多晶衍射和拉曼的测试结果都表明醇相草酸盐胶态共沉淀法得到的氧化铈样品的晶粒最小.通过热重分析结果同样表明醇相法得到的草酸铈前驱体的晶粒也较水相草酸盐沉淀法制备的样品前驱体小.图 3 是醇相法和水相法获得的草酸铈前驱体的热重分析图.测试温度从室温至 900,升温速度是 5 /min.我们观察到醇相法制备的草酸铈前驱体的分解温度较水相法低 40,在 225 便开始分解,到 270 分解完毕.醇相法制备的草酸铈前驱体热分解温度降低,说明其粒径较水相法制备的草酸铈小得多.

图 4 是乙醇相草酸盐胶态共沉淀法得到的 CeO_2 透射电镜照片.结果表明:乙醇相草酸盐胶态共沉淀法得到的 CeO_2 粒径分布均一,并在 4~5 nm 范围内.

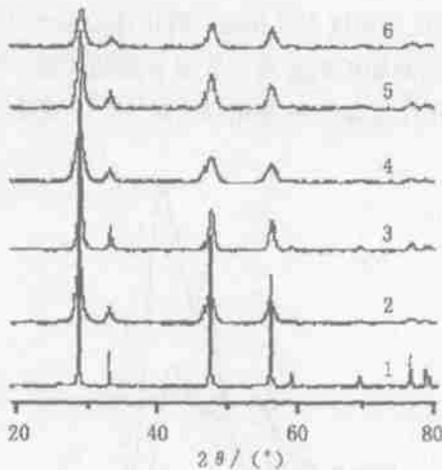


图 1 不同制备方法获得的 CeO₂ 物相的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of Ceria synthesized through different method

1. CeO₂ from H₂C₂O₄ in ethanol phase; 2. CeO₂ from Ce(NO₃)₃;
3. CeO₂ from H₂C₂O₄; 4. CeO₂ from NH₃; 5. CeO₂ from (NH₄)₂CO₃; 6. Commercial CeO₂

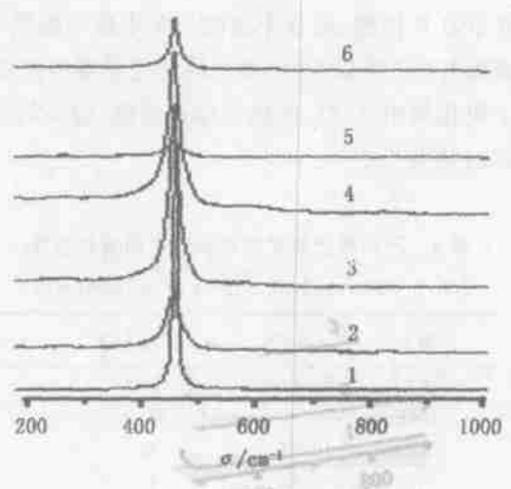


图 2 不同合成方法制备的氧化铈的聚焦显微拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectrum of Ceria synthesized through different method

1. CeO₂ from H₂C₂O₄ in ethanol phase; 2. CeO₂ from Ce(NO₃)₃;
3. CeO₂ from H₂C₂O₄; 4. CeO₂ from NH₃; 5. CeO₂ from (NH₄)₂CO₃; 6. Commercial CeO₂

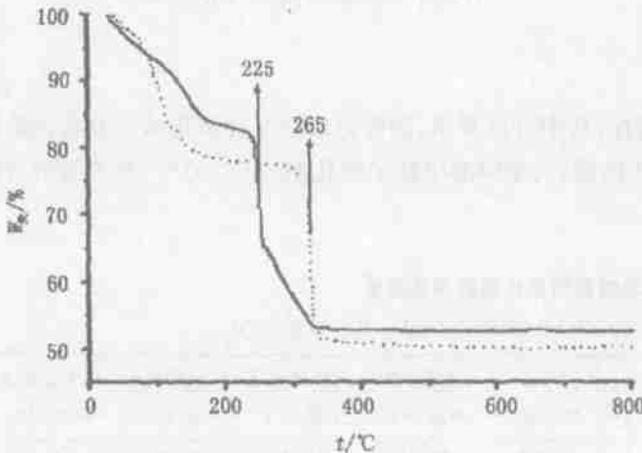


图 3 醇相法和水相法获得的草酸铈前驱体的热重分析图

Fig. 3 TG analysis of CeO₂ samples synthesized in ethanol phase and water phase

···水相; —醇相

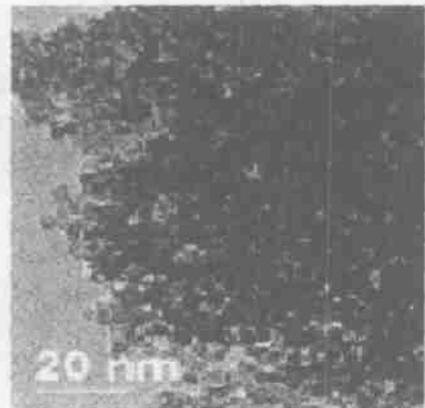


图 4 乙醇相草酸盐胶态共沉淀法得到的 CeO₂ 样品透射电镜照片

Fig. 4 TEM images of CeO₂ synthesized in ethanol phase

2.2 氧化铈的反应活性: 与其他稀土氧化物的比较

我们考察了相关稀土氧化物在此反应中的催化活性. 表 1 为比较了不同稀土氧化物在反应中的催化活性, 只列示了苯甲酸甲酯的转化率. 所有的稀土氧化物纯度大于 99.99%, 并经 800 °C 焙烧后使用. 实际结果表明: 除了氧化铈以外, 其他稀土氧化物的催化活性都不高, 且产物主要是苯甲醛, 没有催化合成苯乙酮的选择性. 这充分体现了氧化铈在苯甲酸甲酯氢化反应中的特殊性能.

Tb₄O₇ 是稀土氧化物中除 CeO₂ 外另一个常见的具有变价性质的稀土氧化物. 在前面的活性测试中, CeO₂ 和 Tb₄O₇ 的活性最好(在 Tb₄O₇ 催化剂上, 苯甲酸甲酯的转化率为 10.33%). 图 5 是醇相草酸盐胶态共沉淀法得到的 CeO₂ 与 Tb₄O₇ 的 TPR 图谱. 从图中可以看出, 两者的峰型相近, 都呈双峰. 但 Tb₄O₇ 还原峰的温度则要高得多, 在 450 °C 左右才出现第一个还原峰, 而与之相对应的 CeO₂ 的第一个还原峰,

则在 350 出现,而这个温度与苯甲酸甲酯氢化合成苯乙酮的反应温度十分相近. 氧化铈的初步还原,应从表面开始. 所以 TPR 谱中的氢还原峰的位置应可以与氧化铈表面的氧空穴的大量形成相关联. 在众多稀土氧化物中, CeO_2 的独特催化性能,应该与其相对较低的,并且与反应温度相吻合的 H_2 还原温度有着密切的关系.

表 1 不同稀土氧化物在反应中的催化活性

Tab. 1 The catalytic activity of different REO

稀土	转化/ %	$S_{\text{选择}}/ %$
CeO_2^*	95.67	26.13
CeO_2	70	16.9
Tb_4O_7	10.33	0
PrO_2	7.51	0
Er_2O_3	4.26	0
La_2O_3	6.45	0
Y_2O_3	6.16	0
Nd_2O_3	6.17	0
Eu_2O_3	5.87	0

注: CeO_2^* 为乙醇沉淀制备的,其他均为商用的.

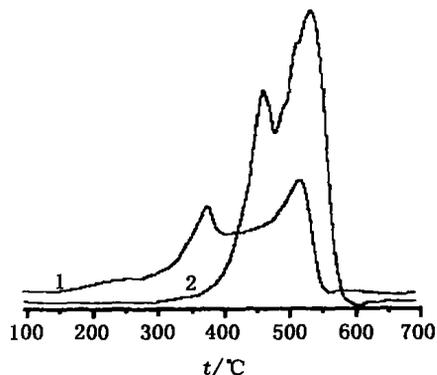


图 5 CeO_2 (醇相草酸盐胶态共沉淀法制备)与 Tb_4O_7 的 TPR 图谱

Fig. 5 TPR curves of CeO_2 and Tb_4O_7 synthesized in ethanol phase

1. CeO_2 from ethanol phase; 2. Commercial Tb_4O_7

2.3 不同制备方法的氧化铈催化活性比较

表 2 是不同合成方法合成的氧化铈的催化活性,从中可以看出,制备方法对反应催化活性有很大的影响. 其中,乙醇相草酸盐沉淀法获得的氧化铈活性最好,苯甲酸甲酯的转化率为 95.67%,苯乙酮的选择性为 26.13%.

表 2 不同合成方法制备的氧化铈的催化活性

Tab. 2 The catalytic activity of ceria synthesized through different method

合成方法	(甲 苯)/ %	(苯甲 醛)/ %	(苯甲 醇)/ %	(苯乙 酮)/ %	(苯甲酸 甲酯)/ %	(高沸点化 合物)/ %	(转化 率)/ %	S (苯乙酮选 择性)/ %
商用的 CeO_2 (荧光级)	1.73	51.14	4.29	12.00	29.24	1.6	70.76	16.9
乙醇相草酸盐沉淀	3.74	60.91	2.19	25.52	4.33	3.31	95.67	26.13
水相草酸盐沉淀	4.58	62.79	3.46	18.09	8.72	2.36	91.28	19.82
水相氨水沉淀 pH=8	8.00	57.34	5.24	16.94	10.12	0.72	89.88	18.8
水相氨水沉淀 pH=10	1.54	48.43	5.79	6.36	37.16	2.95	62.84	10.12
碳酸盐沉淀碳酸铵	3.82	50.55	4.55	14.3	18.42	8.36	81.58	17.52
硝酸铈热分解	1.23	58.87	7.06	12.9	16.99	2.95	83.01	15.54

在研究不同合成方法制备的氧化铈的氢还原能力时,我们发现不同合成方法制备的氧化铈的氢还原能力差别很大. 商用氧化铈的还原峰很小,这可能是由于商用氧化铈的晶粒较大的缘故. 图 6 是醇相草酸盐胶态共沉淀与水相草酸盐沉淀法获得的氧化铈的 TPR 图谱. 两种方法得到的样品的氢消耗量无明显差别,但氢还原峰的峰型差别很大. 不同于醇相法,水相法得到的 CeO_2 样品具有一个大馒头峰,其位置处于醇相法样品的双峰之间. 由相关的物相分析显示两样品的体相结构一致,只是晶化程度不同,峰型的差别可能是晶粒大小差异所致.

2.4 氧化铈催化剂上反应机理的探讨

为了研究氧化铈在苯甲酸甲酯氢化反应中的催化性能是否具有普遍性,我们以苯甲酸乙酯代替苯甲酸甲酯作为原料,考察了醇相草酸盐胶态沉淀法制备的氧化铈对苯甲酸乙酯氢化反应的催化性能. 反应条件与苯甲酸甲酯还原一致. 根据色质联用确定反应产物的组成,反应产物依次为甲苯、苯甲醛、苯甲醇、苯乙酮、苯甲酸乙酯,以及其他高沸点副产物. 其含量如表 3.

表 3 还列出了同样反应条件下苯甲酸甲酯的反应活性. 原料为苯甲酸乙酯时,反应活性明显下降:转化率下降了 30%左右,苯乙酮的选择性基本不变. 这个趋势与苯甲酸甲酯和苯甲酸乙酯分子中 C—O 单键的稳定性趋势恰好一致. 因此,催化反应可能是以 C—O 单键的断裂为控制步骤:由于甲酯的 C—O 单键较乙酯活泼,导致了以苯甲酸甲酯为原料的反应原料的转化率较高,而苯乙酮的选择性则基本一致.

结合相关文献的研究成果^{6,7},我们提出了苯乙酮的形成机理. 如图 7 在适宜的反应温度下,体系内大量氢气的存在使得氧化铈表面上的氧空穴大量的生成. 原料苯甲酸甲酯到达催化剂表面上以后,分子中的两个氧被氧空穴所稳定,由于羰基双键氧的配位能力更强,所以使得 C—O—Me 中的 C—O 键逐渐被拉长,过渡态分子结构逐渐形成. 在过渡态分子有两种转变方式,一种是遇到体系中的氢气,被还原成苯甲醛,另一种方式是有机反应中常常发生的现象:邻近的甲基发生 1,2 迁移,从而生成苯乙酮.

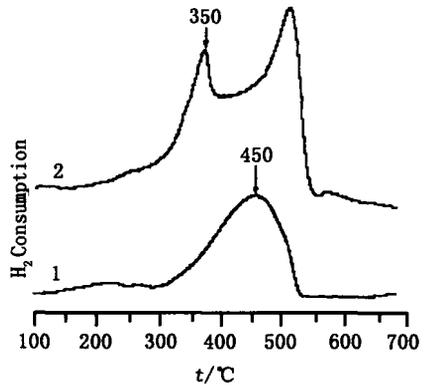


图 6 不同方法(醇相法和水相法)制备的氧化铈的 TPR 图谱

Fig. 6 TPR curves of CeO₂ samples synthesized in ethanol phase and water phase
1. 水相; 2. 乙醇相

表 3 不同原料(苯甲酸乙酯和苯甲酸甲酯)的反应活性差别

Tab. 3 The catalysis activity of different reactant (methyl benzoate and ethyl benzoate)

原料	/ %					(转化率) / %	s(苯乙酮) / %
	甲苯	苯甲醛	苯甲醇	苯乙酮	苯甲酸乙酯		
苯甲酸乙酯	3.57	33.89	2.46	19.55	34.04	65.96	29.63
苯甲酸甲酯	3.74	60.71	2.19	25.52	4.33	95.67	26.13

注: s 为苯乙酮的选择性.

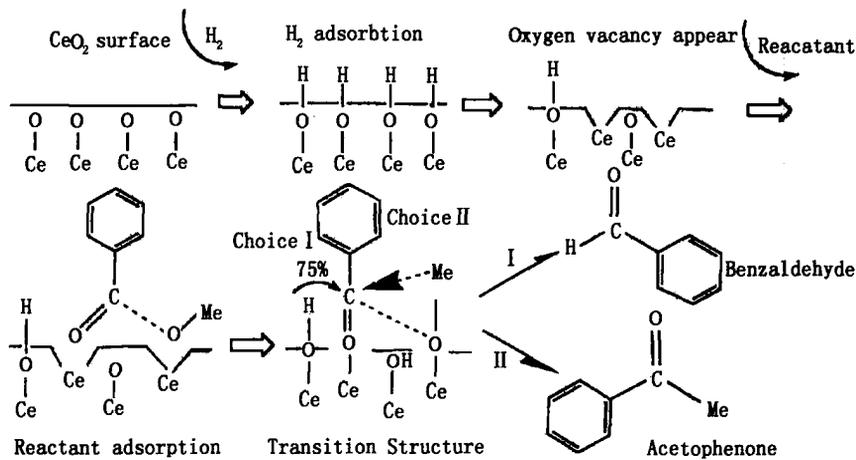


图 7 氧化铈催化苯甲酸甲酯氢化合成苯乙酮机理示意图

Fig. 7 The mechanism model of acetophenone formation

参考文献:

- 1 Su C R , Kuo P C , Wang M L , *et al.* acetophenone derivatives from *acronychia pedunculata* J . *Journal of Natural Products* , 2003 , **66** (7) : 990-993.
- 2 Saxena S , Jain D C . A new acetophenone derivative from *artemisia maritima* J . *Journal of The Indian Chemical Society* , 2002 , **79** : 970-971.
- 3 Reddy P R , Subrahmanyam M , Durga K V . Vapor-phase synthesis of acetophenone in benzene acylation over CeHZSM-5(30) zeolite J . *Catalysis Letters* , 1999 , **61** : 207-211.
- 4 Zhou X D , Huebner W , Anderson H U . Processing of nanometer-scale CeO₂ particles J . *Chemistry of Materials* , 2003 , **15** : 378-382.
- 5 Audebrand N , Auffredic J P , Louer D . An X-ray powder diffraction study of the microstructure and growth kinetics of nanoscale crystallites obtained from hydrated cerium oxides J . *Chemistry of Materials* , 2000 , **12** : 1791-1799.
- 6 Daniela T , Alessandro T , Jordi L , *et al.* The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route J . *Journal of Catalysis* , 1998 , **178** : 299-308.
- 7 CHEN Gen , SHEN Wei , Xu Hualong . Effect of potassium on the MnO_x/ -Al₂O₃ catalysts for hydrogenation of methyl benzoate J . *Acta Chimica Sinica* , 2002 , **60** : 1601-1605.

Hydrogenation of Methyl Benzoate to Acetophenone over Ceria Catalyst

WANG Shao-cheng , CHEN Geng , CAO Yong , SHEN Wei , HU Jiann-guo , XU Hua-long
(*Department of Chemistry , Fudan University , Shanghai 200433 , China*)

Abstract : Hydrogenation of methyl benzoate to acetophenone over ceria catalysts has been investigated in continuous fixed-bed reactor at atmospheric pressure. The effect of synthesis parameters on catalytic activity has been studied. The ceria sample synthesized through oxalate precipitation in ethanol phase shows the best catalytic activity: The conversion of methyl benzoate is 95.67% , and the selectivity of acetophenone reaches 26.13% . The ceria catalyst has been characterized by XRD , Raman , TG , TPR , TEM , basing on relevant results , a mechanism model of acetophenone formation has been brought forward.

Keywords : Nanometer ceria ; acetophenone ; methyl benzoate ; catalytic hydrogenation