

水滑石负载钯催化剂上的醇无氧脱氢反应

陈 静^{1,2}, 张庆红¹, 方文浩¹, 王 野¹, 万惠霖¹¹厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005²中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福建福州 350002

摘要: 研究了多种载体负载 Pd 催化剂上苯甲醇无氧脱氢反应. 结果发现, 以兼具较强酸性和碱性的水滑石 (HT) 为载体时, Pd 催化剂具有优异的苯甲醇转化活性和苯甲醛选择性, 当 Pd 含量为 0.32%~0.55% 时催化性能最佳. Pd/HT 催化剂可重复使用, 且对于含推电子取代基的芳香醇、2-噻吩甲醇、 α,β -不饱和醇与环状脂肪醇等的直接脱氢反应均具有较好催化性能. HT 表面的 Pd(II) 物种反应后转变为平均粒径为 2.0~2.5 nm 的 Pd 纳米粒子或纳米簇. 具有较高分散度的 Pd(II) 物种易转变为较小的 Pd 纳米粒子, 从而具有较佳的催化性能. 本文推测, 催化剂表面的碱性位可促进苯甲醇 O-H 键的活化, 形成 Pd-苯甲氧基中间体, 该中间体进一步脱氢生成苯甲醛和 Pd-H 物种; 而催化剂表面的质子酸位可与 Pd-H 作用, 促进 H₂ 的脱除.

关键词: 绿色催化; 醇; 脱氢反应; 水滑石; 钯; 纳米粒子; 酸碱双功能

中图分类号: O643 文献标识码: A

Oxidant-Free Dehydrogenation of Alcohols over Hydrotalcite-Supported Palladium Catalysts

CHEN Jing^{1,2}, ZHANG Qinghong¹, FANG Wenhao¹, WANG Ye^{1*}, WAN Huilin¹¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Production of Alcohols, Ethers and Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, Fujian, China

Abstract: Pd catalysts supported on various supports have been studied for the oxidant-free dehydrogenation of alcohols. The Pd catalyst loaded on hydrotalcite (HT), which is an acid-base bifunctional support, demonstrates superior benzyl alcohol conversion and benzaldehyde selectivity. Detailed studies using the Pd/HT catalyst reveal that the best performance can be obtained over the catalyst with $w(\text{Pd}) = 0.32\% - 0.55\%$. The Pd/HT can be used repeatedly without significant deactivation and can efficiently catalyze the dehydrogenation of various alcohols including the substituted benzylic alcohols, 2-thiophenemethanol, α,β -unsaturated alcohols, and cyclic aliphatic alcohols. The characterization results show that the Pd(II) species over the HT are transformed into Pd nanoparticles or nanoclusters with mean size of 2.0–2.5 nm during the reaction. The highly dispersed Pd(II) species in the catalyst precursors can lead to the formation of smaller Pd nanoparticles, favoring the catalytic performance. We speculate that the basicity of the catalyst may promote the activation of the O-H bond of alcohol to form a Pd-benzyl alcoholate intermediate, which undergoes β -H abstraction by Pd nanoparticles, and the Brønsted acid sites on the catalyst surface may facilitate the release of H₂ by the interaction with the formed hydride species on Pd nanoparticles.

Key words: green catalysis; alcohol; dehydrogenation; hydrotalcite; palladium; nanoparticle; acid-base bifunctionality

全世界每年生产的羰基化合物超过一百万吨, 且大部分来自于醇. 因此, 将醇转化为相应的羰基化合物是有机合成中最基本反应之一. 对甲醇等较小

的醇分子, 工业上采用 O₂ 或空气为氧化剂的气-固相催化过程; 而对于含苯环等复杂官能团的较大的醇分子多采用高锰酸钾等氧化剂, 进行计量氧化反应;

收稿日期: 2010-05-06.

联系人: 王 野. Tel: (0592)2186156; Fax: (0592)2183047; E-mail: wangye@xmu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20873110, 20625310, 20923004); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2010CB732303); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20090121110007); 福建省重大研究专项 (2009HZ0002-1).

该过程产生大量重金属盐废液,造成严重的环境污染。目前,国内外多个研究组致力于开发以 O_2 选择氧化醇制备羰基化合物的绿色多相催化体系,且取得了重要进展^[1-6]。

然而,在 O_2 存在时醇或有机溶剂有可能发生燃烧和爆炸。因此,人们尝试在无氧条件下,以烯烃或酮作为氢接受体,进行醇的催化氢转移制羰基化合物^[7-11]。这些反应体系虽避免了因 O_2 而造成的安全隐患,但是将氢接受体(烯烃或酮)转化成其它有机副产物。显然,更为理想的过程是在无氧和无氢接受体条件下,进行醇直接脱氢制羰基化合物反应。有分析认为,醇直接脱氢反应亦可用于构建以醇为介质的储氢过程^[12]。

迄今为止,仅有少数报道涉及无氧化剂和无氢接受体存在下的醇脱氢反应多相催化剂的研究。Choi等^[13]采用溶胶-凝胶法将Shvo型均相Ru催化剂负载于 SiO_2 上,制得醇直接脱氢多相催化剂。Kim等^[14]以溶胶-凝胶法制备的Ru/AlO(OH)催化剂适用于多种醇的无氧脱氢反应。Mitsudome等^[15,16]发现,水滑石(HT)负载Ag和Cu纳米粒子可高效催化醇的无氧脱氢反应。Ag/Al₂O₃在醇的脱氢反应中也表现出较佳的催化性能^[17]。最近,我们发现Au/HT亦可高效催化多种醇的直接脱氢反应^[18]。

另一方面,负载Pd催化剂在以 O_2 为氧化剂的醇氧化脱氢反应中表现出优异的催化性能^[1-4,19-21]。一般认为,有氧脱氢反应中醇分子的 β -H解离是决速步骤,而金属Pd是该步骤最有效的催化活性组分之一。可以预期,金属Pd也可能成为醇无氧脱氢的高效催化剂。然而,据我们所知,迄今尚未见负载Pd催化剂用于醇无氧脱氢反应中的报道。因此,本文首先对比了各种载体负载Pd催化剂在苯甲醇无氧脱氢反应中的催化性能,然后着重研究了性能较好的催化剂。同时,本文还试图通过催化剂性能和结构关系的研究,揭示影响醇直接脱氢反应的关键因素。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

典型的HT组成为 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。本文参照文献[22],以氯化物为铝源和镁源,碳酸钠和氢氧化钠为沉淀剂,采用共沉淀法制备HT。沉淀经过量的去离子水充分洗涤至无Cl⁻后,于110℃干燥

过夜。HT的结构由X射线衍射(XRD)确认。

采用浸渍法或吸附法制备负载Pd催化剂。对于浸渍法,在不断搅拌下,将溶于稀盐酸的 H_2PdCl_4 水溶液滴加到载体中,再在65℃蒸干水溶液,所得固体在120℃干燥过夜。对于吸附法,调节 H_2PdCl_4 水溶液pH值在1.6附近,在不断搅拌下将此溶液滴加到载体中,继续搅拌40 min后,抽滤。固体样品经过量去离子水充分洗涤至无Cl⁻后,于120℃干燥过夜。

1.2 催化剂的表征

催化剂的Pd负载量由电感耦合等离子光谱(ICP)测定。紫外-可见光漫反射(DRS UV-Vis)实验在Varian Cary 5000型紫外-可见漫反射光谱仪上进行。以BaSO₄为参比,扫描范围200~800 nm,扫描速率200 nm/min。高分辨透射电子显微镜(TEM)测试在Phillips FEI Tecnai 30型仪器上进行。加速电压为300 kV。NH₃-程序升温脱附(NH₃-TPD)和CO₂-程序升温脱附(CO₂-TPD)实验在Micromeritics Auto-Chem II 2920型全自动化学吸附仪上进行。取0.20 g样品,经He预处理后,于100℃在10% NH₃-90% He或10% CO₂-90% He混合气流中进行NH₃或CO₂吸附。经He吹扫后,以10℃/min进行程序升温,脱附的NH₃或CO₂用Pfeiffer Vacuum ThermoStar GSD 301 T2型质谱仪检测。

1.3 催化剂的催化性能评价

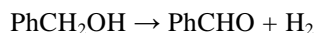
苯甲醇无氧脱氢反应在间歇式反应器中进行。称取一定量催化剂置于50 ml带有冷凝装置的圆底二颈瓶中,准确加入一定量反应物(苯甲醇或其它醇)和溶剂(对二甲苯);将油浴温度控制在设定值后,将反应器置于其中,开始反应。为了保证体系处在惰性气氛中,反应前以鼓泡的方式通入Ar(纯度>99.99%,8 ml/min)1 h以上,以赶尽体系中的空气。反应开始后持续通入Ar(3 ml/min),以带走反应生成的H₂。反应结束后,在Ar中降至室温。离心分离去除催化剂后,液相产物以正己烷为内标,使用岛津GC-14B型气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 苯甲醇无氧转化反应的热力学分析

许多有机分子的直接脱氢反应受热力学平衡的限制,需较高的反应温度才可进行。在无氧化剂和无氢接受体存在下,苯甲醇可能发生直接脱氢和歧化

两个主要反应:



这两反应在 25, 70 和 120 °C 的 Gibbs 自由能变化 ΔG 和平衡常数 K 列于表 1. 歧化反应生成等摩尔的苯甲醛和甲苯, 是热力学可行的. 然而, 直接脱氢反应的 ΔG 为正值, 且 25 °C 时平衡常数很小, 即热力学上是不利的. 升高反应温度, ΔG 值降低, 平衡常数增大,

即直接脱氢反应在较高温度下较为有利. 但由 120 °C 的平衡常数算得的平衡转化率仅约 4%. 尽管苯甲醇的直接脱氢反应是热力学上受限制的, 但向体系中通入惰性气体, 不断将反应产生的 H_2 移出反应体系, 可能使平衡向右移动, 从而实现这一反应. 这已被文献[13–18]证实. 另一方面, 由于苯甲醇歧化反应在热力学上更为有利, 因此关键是研制高选择性催化剂, 以促进苯甲醇直接脱氢而抑制其歧化反应.

表 1 苯甲醇无氧条件下两个主要反应的 Gibbs 自由能变化和平衡常数

Table 1 Gibbs free energy changes (ΔG) and equilibrium constants (K) of the two main reactions for the transformation of benzyl alcohol under oxidant-free conditions

Reaction	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$			K		
	25 °C	70 °C	120 °C	25 °C	70 °C	120 °C
Dehydrogenation	33.4	27.3	20.6	1.4×10^{-6}	6.9×10^{-5}	1.8×10^{-3}
Disproportionation	-41.2	-33.0	-36.9	1.7×10^7	1.1×10^5	8.1×10^4

2.2 不同载体负载 Pd 催化剂上苯甲醇无氧脱氢反应的性能

已有研究表明, 负载 Ru, Ag, Cu 或 Au 纳米粒子在醇无氧脱氢反应中具有较好的催化性能^[13–18]. 因此, 本文首先考察了采用浸渍法制备的几类载体负载 Pd 催化剂在苯甲醇无氧脱氢反应中的催化性能, 结果列于表 2.

由表可见, Pd/CNT(CNT 为碳纳米管) 和 Pd/SBA-15 表现出较高的活性, 但产物大多为不明的高沸点有机化合物, 而非苯甲醛. Pd/Al₂O₃ 催化剂也表现出较高的活性, 但苯甲醛选择性不高, 生成较多

甲苯. Pd/TiO₂, Pd/ZrO₂ 和 Pd/ZSM-5 上苯甲醛选择性接近 80%, 但甲苯选择性仍约 20%. 可见, 在这些催化剂上同时发生苯甲醇的直接脱氢反应和歧化反应. 然而, 碱性载体负载 Pd 催化剂, 如 Pd/MgO, Pd/CaO 和 Pd/HT 具有相对较高的苯甲醛选择性(不低于 90%). 综合比较, Pd/HT 的催化性能最佳, 苯甲醛选择性与 Ag/HT 及 Cu/HT 上相当(实验 11, 12), 且高于 Ag/Al₂O₃ 的活性(实验 14). 因此, 本文对 Pd/HT 催化剂开展了进一步的研究.

2.3 Pd 负载量对 Pd/HT 催化性能的影响

吸附法为通过改变溶液的 pH 值、调控载体表面

表 2 几类载体负载 Pd 催化剂在苯甲醇无氧脱氢反应中的催化性能

Table 2 Catalytic properties of the palladium catalysts supported on several supports for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol

Entry	Catalyst	PhCH ₂ OH conversion (%)	Selectivity (%)		
			PhCHO	PhCH ₃	C ₆ H ₆
1	0.3%Pd/SBA-15	96	3	1	0.2
2	0.3%Pd/Al ₂ O ₃	80	60	36	4.0
3	0.3%Pd/TiO ₂	58	80	19	1.0
4	0.3%Pd/ZrO ₂	65	77	22	1.0
5	0.3%Pd/NZSM-5 (Si/Al = 38)	41	80	19	1.0
6	0.3%Pd/CeO ₂	53	89	10	1.0
7	0.3%Pd/MgO	47	98	1	1.0
8	0.3%Pd/CaO	12	95	4	1.0
9	0.3%Pd/HT	99	90	5	5.0
10	0.3%Pd/CNT	100	2	1	0.2
11 ^a	Ag/HT	99	90	—	—
12 ^b	Cu/HT	60	92	—	—
13 ^c	Au/HT	94	99	—	—
14 ^d	Ag/Al ₂ O ₃	100	82	—	—

Reaction conditions: catalyst 0.20 g, PhCHO 1 mmol, *p*-C₆H₄(CH₃)₂ 5 ml, Ar 3 ml/min, 120 °C, 6 h. HT—hydrotalcite.

^aFrom Ref. [15], 130 °C, 10 h. ^bFrom Ref. [16], 130 °C, 9 h. ^cFrom Ref. [18], 120 °C, 6 h. ^dFrom Ref. [17], 100 °C, 24 h.

的荷电性质,从而使催化剂前驱体以较强的静电作用吸附于载体表面制备负载型金属催化剂的方法. 我们的研究表明,以吸附法制备的 Pd/Al₂O₃ 或 Pd/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 Pd 分散度较高,因而在 O₂ 存在下的醇氧化脱氢反应中表现出较常规浸渍法更好的催化性能^[19,21]. 基于此,本文采用吸附法制备了一系列不同 Pd 负载量的 Pd/HT 催化剂,其催化苯甲醇无氧脱氢反应性能列于表 3. 由表可见,当 Pd 负载量

低于 0.32% 时,随着 Pd 负载量的增加,苯甲醇转化率大幅度上升(至 0.32% 时可达 99% 以上,苯甲醛选择性维持在 90% 以上). 当 Pd 负载量为 0.04%~0.32% 时,单位 Pd 原子上苯甲醇的转化数(TON)在 138~216 h⁻¹ 间变化. 当 Pd 负载量至超过 0.55% 时,苯甲醇转化率、TON 值和苯甲醛选择性均下降,而甲苯选择性显著上升. 因此,适宜 Pd 负载量为 0.32%~0.55%.

表 3 Pd 负载量对 Pd/HT 催化剂上苯甲醇无氧脱氢反应性能的影响

Table 3 Effect of Pd content on catalytic properties of the Pd/HT catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol

Entry	Pd content (%)	PhCH ₂ OH conversion (%)	Selectivity (%)			TON (h ⁻¹)
			PhCHO	PhCH ₃	C ₆ H ₆	
1	0.04	11	93	5	3	138
2	0.08	32	91	7	2	216
3	0.17	45	90	6	4	138
4	0.32	99	91	5	4	162
5	0.55	96	92	4	4	96
6	1.40	71	77	15	8	30

Reaction conditions: catalyst 0.20 g, PhCH₂OH 1 mmol, *p*-C₆H₄(CH₃)₂ 5 ml, Ar 3 ml/min, 120 °C, 6 h.

TON—Turnover number calculated from the molecules of benzyl alcohol converted over one Pd in the sample per hour.

2.4 Pd/HT 与 Pd/Al₂O₃ 及 Pd/MgO 催化性能的比较

为了进一步证实 Pd/HT 催化剂的优异性能,本文也考察了以吸附法制备不同 Pd 负载量的 Pd/Al₂O₃ 和 Pd/MgO 在苯甲醇脱氢反应中的催化性能,并与 Pd/HT 催化剂的性能进行了对比,结果示于图 1. 由图可见,当 Pd 负载量低于 1.2% 时, Pd/Al₂O₃ 上苯甲醛选择性为 60% 左右. 在 Pd 负载量较低时, Pd/MgO 上苯甲醛选择性较高,且随着 Pd 负载量的增加而变化不大,但苯甲醇转化率较低. 当 Pd 负载量超过 0.25% 时, Pd/MgO 上苯甲醛选择性下降. 相比而言, Pd 含量为 0.32% 时, Pd/HT 催化剂上苯甲醇转化率达 99% 以上,且当 Pd 负载量为 0.6% 以下时,苯甲醛选择性保持在 90% 以上. 可见, Pd/HT 催化剂确实具有更为优异的催化性能.

2.5 反应时间对 Pd/HT 催化性能的影响

图 2 为 0.55% Pd/HT 催化剂上苯甲醇转化率和产物选择性随反应时间的变化. 由图可见,苯甲醇转化率随着反应时间延长逐渐升高,但增加幅度逐渐减小. 同时,苯甲醛选择性在初始反应阶段略有上升,随后变化不大. 与苯甲醛的生成相对应,在气相中也检测到 H₂, 进一步证实 Pd/HT 催化剂上发生了

苯甲醇直接脱氢反应.

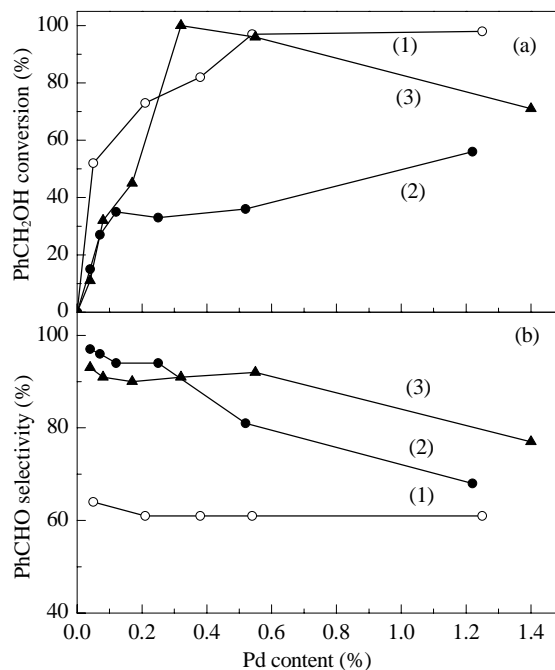


图 1 Pd 负载量对 Pd/Al₂O₃, Pd/MgO 和 Pd/HT 催化性能的影响

Fig. 1. Effect of Pd content on the catalytic properties of Pd/Al₂O₃ (1), Pd/MgO (2), and Pd/HT (3) catalysts. Reaction conditions: catalyst 0.20 g, PhCH₂OH 1 mmol, *p*-C₆H₄(CH₃)₂ 5 ml, Ar 3 ml/min, 120 °C, 6 h.

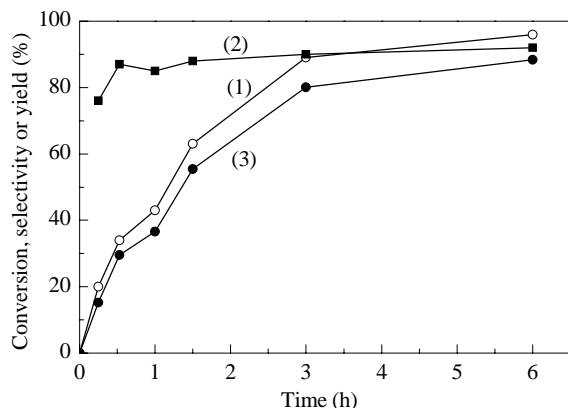


图 2 0.55%Pd/HT 催化剂对苯甲醇无氧脱氢反应的催化性能

Fig. 2. Catalytic performance of 0.55%Pd/HT catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol. (1) PhCH₂OH conversion; (2) PhCHO selectivity; (3) PhCHO yield. Reaction conditions: catalyst 0.20 g, PhCH₂OH 1 mmol, *p*-C₆H₄(CH₃)₂ 5 ml, Ar 3 ml/min, 120 °C.

对于液固相催化体系而言, 固体催化剂的可循环使用性能 (即催化剂的稳定性), 是评价催化剂性能的一个重要指标. 因此, 本文考察了 0.32%Pd/HT 催化剂的重复使用性能. 反应结束后的催化剂经离心分离, 乙醇洗涤和干燥后用于下一次反应. 循环使

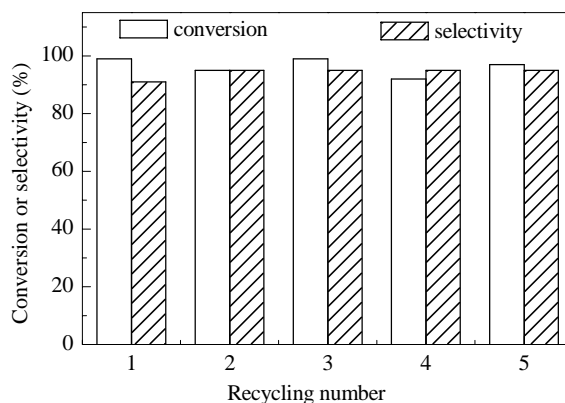


图 3 0.32%Pd/HT 催化剂在苯甲醇无氧脱氢反应中的重复使用性能

Fig. 3. Reusability of the 0.32%Pd/HT catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol. Reaction conditions: catalyst 0.20 g, PhCH₂OH 1 mmol, *p*-C₆H₄(CH₃)₂ 5 ml, Ar 3 ml/min, 120 °C, 6 h.

用 5 次的反应结果示于图 3. 可以发现, 催化性能没有明显降低, 活性和选择性均稳定在 95% 左右. 可见, Pd/HT 催化剂在苯甲醇无氧脱氢反应中具有较好的稳定性, 可循环使用.

2.6 Pd/HT 催化剂对其他醇无氧脱氢反应的催化性能

表 4 0.32% Pd/HT 催化剂上各种醇的无氧脱氢反应

Table 4 Oxidant-free dehydrogenation of various alcohols over the 0.32%Pd/HT catalyst

Entry	Alcohol	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity to carbonyl compounds (%)
1		24	>99	100
2		48	>99	100
3		48	>99	100
4		48	69	100
5		48	64	100
6		48	93	100
7		24	97	100
8		48	75	100
9		48	12	100
10		48	7	100

Reaction conditions: catalyst 0.20 g, Ar 3 ml/min, substrate 1 mmol, *p*-xylene 5 ml.

表 4 为 0.32%Pd/HT 催化剂对不同醇无氧脱氢生成相应羰基化合物反应的催化性能. 由表可见, 该催化剂能有效催化苯环上含各种取代基的苯甲醇的脱氢反应, 高选择性地生成相应的羰基化合物(实验 1~5). 其中带有推电子取代基的反应物(如对甲氧基苯甲醇、对甲基苯甲醇和对叔丁基苯甲醇), 反应 24 或 48 h 后几乎完全转化, 生成相应羰基化合物的选择性为 100%; 而带有拉电子取代基的反应物(如对氯苯甲醇和对硝基苯甲醇), 反应 48 h 后转化率低于 70%. 可见, 苯环上带有推电子取代基反应物的脱氢反应进行得较快, 而拉电子取代基不利于脱氢反应.

Pd/HT 催化剂对含硫杂环芳香醇(如噻吩-2-甲醇(实验 6))同样具有较高的催化活性. α,β -不饱和醇(实验 7)在 Pd/HT 催化剂上也可高效脱氢转化为相应的醛. 环状脂肪醇, 如环辛醇, 反应 48 h 后转化率达 75%(实验 8). 但是, 不活泼的直链饱和脂肪醇(如 2-辛醇和 1-辛醇)的转化率较低(实验 9,10). 我们推测, 与芳香醇、 α,β -不饱和醇以及环状醇相比, 直链饱和脂肪醇在 β -H 脱除后产生的带部分正电荷的中间体极不稳定, 导致较高的活化能, 因而转化活性较低.

2.7 催化剂的表征结果

实验测得 HT, Al_2O_3 和 MgO 的比表面积分别为 65, 208 和 33 m^2/g . 可见, 催化剂性能似与载体的比表面积没有必然联系; 而载体的酸碱性可能是影响催化剂性能的关键因素之一. 为此, 本文对 Al_2O_3 , MgO 和 HT 载体进行了 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 实验, 结果示于图 4. 由图可见, MgO 上几乎没有 NH_3 脱附, 表明其几乎没有酸性; 但 MgO 上 CO_2 脱附峰较大, 表明其表面具有高浓度的碱性位. Al_2O_3 表面的碱性位较弱, 但表面酸性位浓度较高. 有趣的是, HT 兼具较强的酸性和碱性: 其酸性与 Al_2O_3 相近, 碱性位浓度虽比 MgO 的低, 但具有少量的强碱性位(CO_2 脱附峰位于 510 $^\circ\text{C}$).

因 Pd 负载量较低, Pd/HT 催化剂的 XRD 谱上仅出现 HT 的衍射峰. 为了获得 Pd 物种的信息, 图 5 给出了不同 Pd 负载量的 Pd/HT 的 UV-Vis 谱. 由图可见, 当 Pd 负载量低于 0.32% 时, Pd/HT 催化剂上仅在 240 nm 处出现吸收峰, 可归属于高分散的四配位 Pd(II) 物种(如 $\text{PdCl}_2(\text{OH})_2$ 或 $\text{PdCl}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 中金属-配体间的电荷转移跃迁)^[19,21,23,24]. 这说明 Pd 前驱体 PdCl_4^{2-} 和 HT 发生相互作用而高分散于 HT 表面. 当

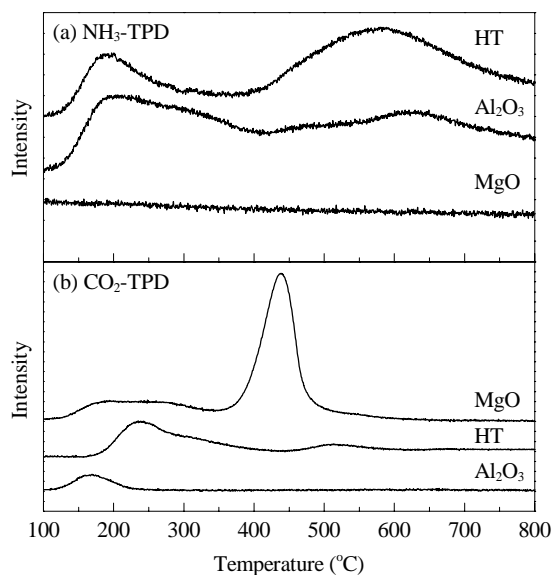


图 4 几种载体的 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 谱

Fig. 4. NH_3 -TPD (a) and CO_2 -TPD (b) profiles of several supports.

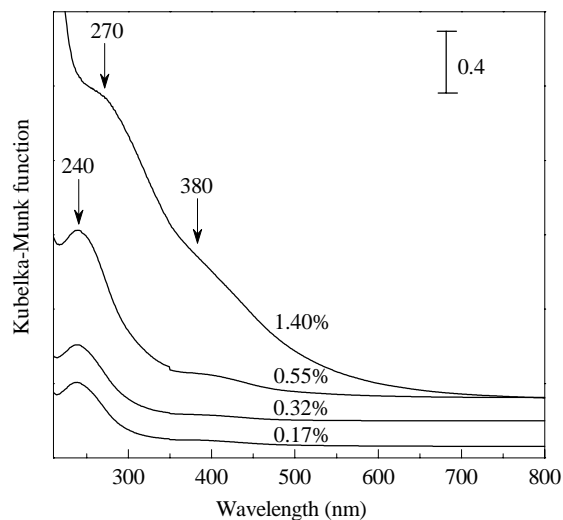


图 5 不同 Pd 负载量的 Pd/HT 催化剂的紫外-可见漫反射谱

Fig. 5. Diffuse reflectance UV-Vis spectra of Pd/HT catalysts with different Pd loading.

Pd 负载量增至 0.55% 时, 该吸收峰增强, 同时在 380 nm 处出现一较宽的肩峰, 后者可能对应于 Pd 物种聚集形成的 PdO 小簇^[23,24]. 继续增加 Pd 负载量至 1.40% 时, 催化剂在 280 和 380 nm 处出现较强的吸收峰, 可能归属于聚集态的 $\text{Pd}_m\text{Cl}_n^{x-}$ 或 $\text{Pd}_m\text{Cl}_n\text{-(OH)}_y^{z-}$ 以及 PdO 小簇^[23,24]. 综上所述, 当 Pd 负载量低于 0.32% 时, 催化剂上 Pd 物种中主要以高分散的 Pd(II) 物种存在于 HT 表面, 而 Pd 含量较高的样品中可能出现了聚集态的 Pd 物种或 PdO 小簇.

图6为不同Pd/HT催化剂样品反应前后的TEM照片. 由图可见, 在反应前的0.55%Pd/HT催化剂上未见明显的粒状Pd. 这与UV-Vis结果一致, 即在该催化剂上Pd物种大多高分散于HT表面. 而在反应后各Pd/HT催化剂上, 均可以清晰地看到Pd纳米粒子. 因此, 可以推断, 反应前的Pd(II)在反应过程中经还原形成了Pd纳米粒子.

反应后的Pd/HT催化剂上的Pd粒径分布见图7. 由图可见, 当Pd负载量低于0.5%时, Pd平均粒径为2.0~2.3 nm, 与Pd负载量没有顺应关系. Pd负载量增至1.4%时, Pd平均粒径增至2.5 nm. 仔细分析粒径分布图可知, 当Pd负载量低于0.55%时, 粒径小于2 nm的Pd粒子占较大比例; 而当Pd负载量高于0.55%时, 大多Pd粒径大于2 nm.

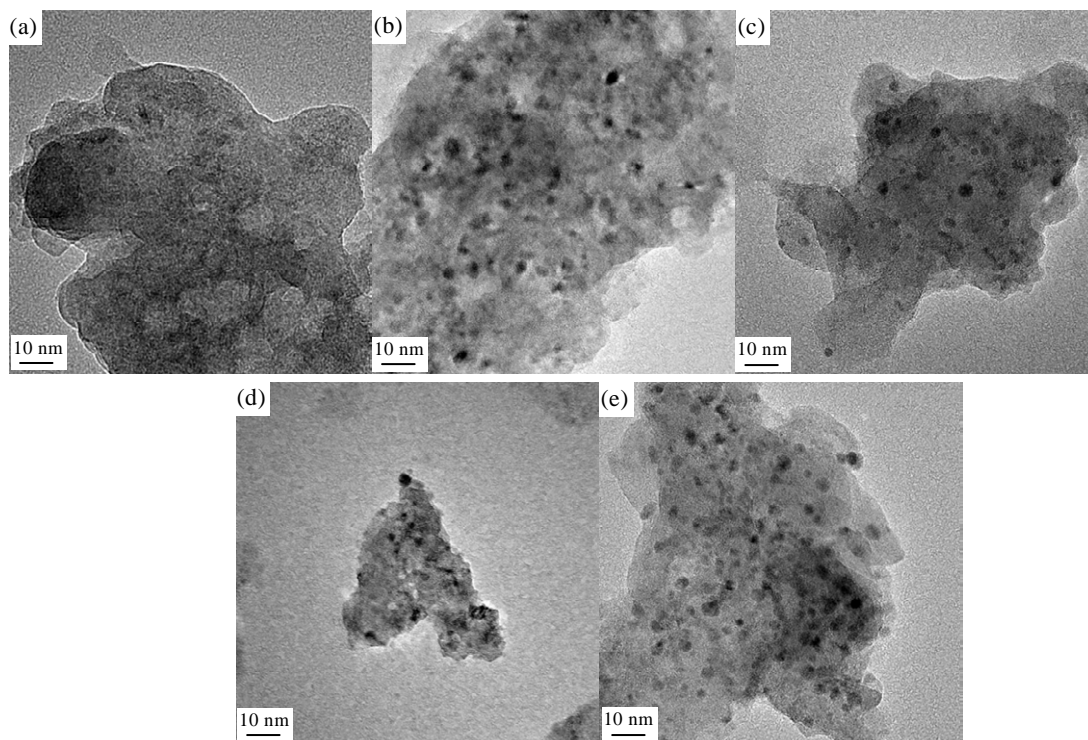


图6 不同Pd/HT催化剂样品反应前后的TEM照片

Fig. 6. TEM micrographs of different Pd/HT catalyst samples before and after reaction. (a) 0.55%Pd/HT, before reaction; (b) 0.17%Pd/HT, after reaction; (c) 0.34%Pd/HT, after reaction; (d) 0.55%Pd/HT, after reaction; (e) 1.40%Pd/HT, after reaction.

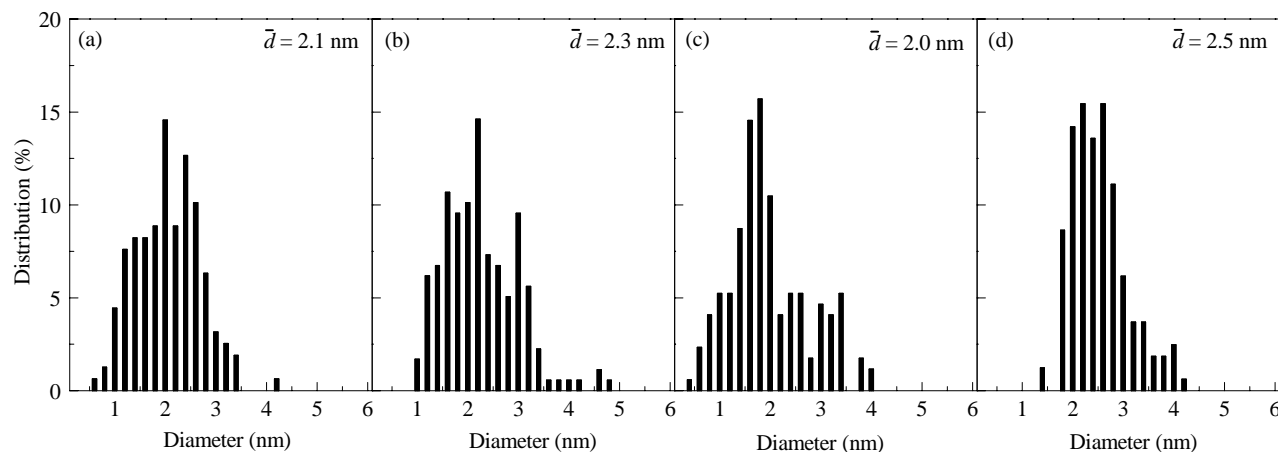


图7 不同Pd/HT催化剂样品反应后的Pd粒径分布

Fig. 7. Pd particle size distribution of different Pd/HT catalyst samples after the reaction. (a) 0.17%Pd/HT; (b) 0.34%Pd/HT; (c) 0.55%Pd/HT; (d) 1.40%Pd/HT.

图 8 为 0.54% Pd/Al₂O₃ 和 0.52% Pd/MgO 催化剂反应后的 TEM 照片. 可以看出, 在各催化剂上均可观察到 Pd 纳米粒子.

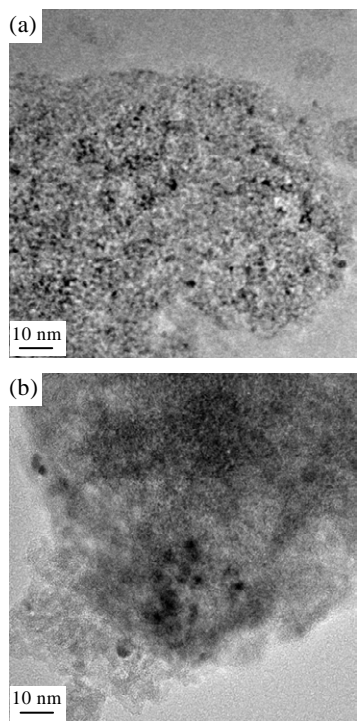


图 8 0.54%Pd/Al₂O₃ 和 0.52%Pd/MgO 反应后 TEM 照片
Fig. 8. TEM micrographs of 0.54%Pd/Al₂O₃ (a) and 0.52%Pd/MgO; (b) after reaction.

图 9 为 0.54%Pd/Al₂O₃ 和 0.52%Pd/MgO 反应后的 Pd 粒径分布. 由图可见, 对于 Pd/Al₂O₃ 催化剂, Pd 粒径多在 2 nm 以上, 平均粒径为 2.5 nm; 而 Pd/MgO 上 Pd 粒子大多小于 2 nm, 平均粒径为 1.7 nm.

2.8 Pd/HT 催化剂上醇无氧脱氢反应可能的活性相及反应机理

对于 Pd 多相催化剂上的以 O₂ 为氧化剂的醇选择氧化反应, 一般认为, Pd⁰ 纳米粒子为催化活性相. Mori 等^[2] 研究发现, 嫁接于羟基磷灰石表面的高分散的 Pd(II) 物种在 O₂ 存在下的 1-苯基乙醇的氧化脱氢反应过程中被还原为 Pd⁰ 纳米粒子 (其平均粒径为 3.8 nm). 因此, 认为 Pd⁰ 纳米粒子为醇氧化脱氢的活性位. 针对 Pd/Al₂O₃ 上苯甲醇选择氧化反应的研究也表明, 高分散 Pd(II) 物种在反应过程中被反应物还原为 Pd 纳米粒子 (Pd 平均粒径~4 nm)^[19]. Grunwaldt 等^[25] 通过原位 X 射线吸收谱, 进一步推断出金属 Pd 具有较高的苯甲醇氧化脱氢能力, 而 PdO 几乎没有醇氧化脱氢活性. 然而, 也有报道指出, 由邻二氮杂

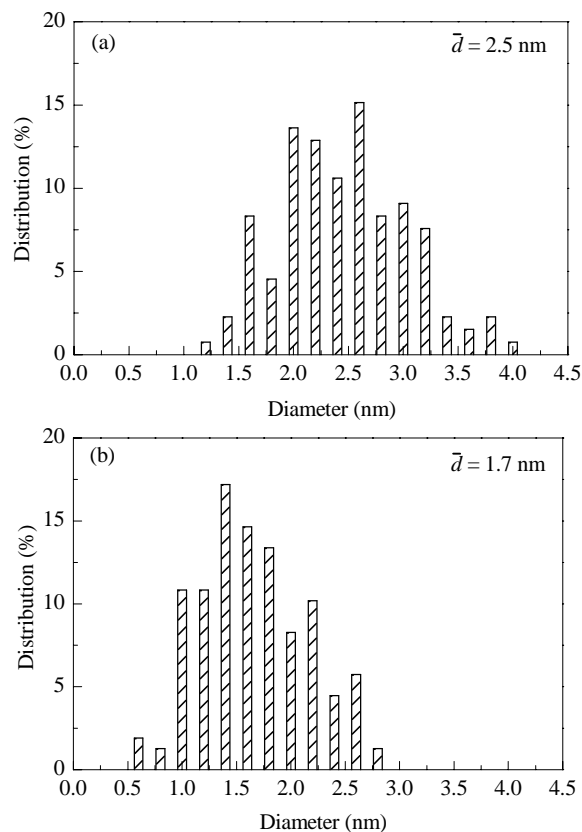


图 9 0.54%Pd/Al₂O₃ 和 0.52%Pd/MgO 反应后的 Pd 粒径分布

Fig. 9. Pd particle size distributions of 0.54%Pd/Al₂O₃ (a) and 0.52%Pd/MgO (b) after reaction.

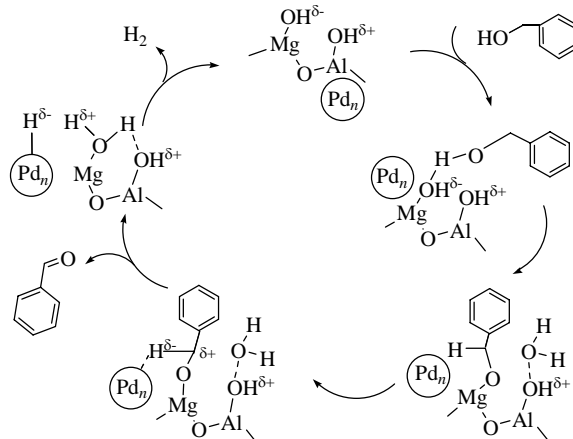
菲 (phen) 和乙酸根 (OAc) 配体稳定的 Pd 纳米簇 (即 Pd₅₆₁(phen)₆₀(OAc)₁₈₀), 也可催化苯甲醇的氧化脱氢, 生成约 70% 的苯甲醛和约 22% 的甲苯^[26]. 该 Pd 纳米簇表面存在一定比例的 Pd⁰, Pd⁺ 和 Pd²⁺. 将该 Pd 纳米簇负载于 TiO₂ 上, 可催化烯丙醇的氧化脱氢反应, 且比常规的负载金属 Pd 催化剂的催化性能更好^[27]. 因此认为 Pd 纳米簇表面的 Pd⁰, Pd⁺ 和 Pd²⁺ 的协同作用有利于醇的氧化脱氢^[28].

由上文可知, 高分散于 HT 上的 Pd(II) 在苯甲醇无氧脱氢反应中转变为平均粒径约为 2.0~2.5 nm 的 Pd 纳米粒子或纳米簇. 因此我们推测, 这些 Pd 纳米粒子或纳米簇为醇无氧脱氢的催化活性相. 虽然平均粒径随着 Pd 负载量的增加而变化不显著, 但仍可发现, 当 Pd 负载量低于 0.55% 时, 粒径小于 2 nm 的 Pd 粒子占较大比例; 而 Pd 负载量为 1.40% 时, 粒径大于 2 nm 的 Pd 粒子占多数. 这与反应前 Pd 物种在 HT 上的分散状态有关: 即当 Pd 负载量低于 0.55% 时, Pd 物种主要以单核的形式分散于 HT 表面; 而当

Pd 负载量为 1.4% 时, HT 表面出现了较高浓度的聚集态的 Pd 物种 (见图 6)。结合表征和反应结果可推测, 粒径小于 2 nm 的 Pd 纳米粒子或纳米簇具有较好的催化醇选择脱氢制羰基化合物的性能。

进一步分析 Pd/Al₂O₃, Pd/MgO 和 Pd/HT 的催化性能与其 Pd 粒径的关系可认为, 含较小粒径 (< 2 nm) 的 Pd 纳米粒子或纳米簇的催化剂确实具有较好的苯甲醛选择性。但载体酸碱性能对催化性能影响较大。Shimizu 等^[17]研究了负载 Ag 催化剂上 4-甲基苯甲醇无氧脱氢反应, 结果表明, 除了 Ag 粒子粒径外, 载体酸碱性能在较大程度上决定了 Ag 催化剂的催化性能, 发现以具有酸碱双功能特性的 Al₂O₃ 为载体时催化剂性能最佳。由前文可知, HT 具有比 Al₂O₃ 更强的碱性, 又具有比 MgO 更强的酸性。为进一步证明酸碱双功能位所起的作用, 本文考察了以 MgO 和 Al₂O₃ 的机械混合物为载体所制备的 0.32% Pd/MgO-Al₂O₃ 的催化性能。在表 2 的反应条件下, 该催化剂上苯甲醇转化率和苯甲醛选择性均为 82%, 明显低于 0.32% Pd/HT 催化剂的催化性能。因此可以认为, HT 兼具较强酸性和较强碱性, 使其成为最佳的 Pd 催化剂载体。

结合 HT 的酸碱双功能性质和 Pd 纳米粒子或纳米簇的催化作用, 并结合文献^[1,2,4,17,25], 本文提出如图式 1 所示的 Pd/HT 上苯甲醇无氧脱氢反应的机理。一般认为, 醇的脱氢 (或氧化脱氢) 经历: (1) 金属醇盐中间体, (2) 醇盐中间体的 β-H 解离, (3) 金属氢化物的脱氢 (或氧化脱氢) 等反应步骤。我们认为, 催化剂表面碱性位有利于醇 O-H 键活化而形成金属醇盐中间体。许多研究表明, K₂CO₃ 或吡啶等碱性添加剂在醇的氧化脱氢反应中发挥着重要作用^[1,4]。例如, Pd(II)/HT 曾被用于空气存在下的醇氧化脱氢反应, 其中吡啶作为碱性添加剂对于提高催化剂活性至关重要^[29]。Pd 纳米粒子或纳米簇负责醇盐中间体 β-H 的解离。因 C-H 键的活化较为困难, 该步骤可能是决速步骤。苯环上拉电子取代基的存在导致苯甲醇转化活性降低, 间接说明 C-H 活化可能经历正碳离子过渡态。β-H 解离产生的 Pd_nH (类似钯的氢化物) 在酸性中心 (H⁺) 的作用下脱氢生成 H₂。粒径较小的 Pd 纳米粒子或纳米簇可能与 HT 之间有着较强的相互作用, 使得 HT 与 Pd 纳米簇间的协同作用得以充分发挥。而较大粒径的金属 Pd 粒子上可能较易于发生



图式 1 Pd/HT 催化剂上可能的苯甲醇脱氢反应机理
Scheme 1. Possible reaction mechanism for the dehydrogenation of benzyl alcohol over Pd/HT catalyst.

苯甲醇的歧化反应, 导致苯甲醛选择性降低, 甲苯选择性上升。

3 结论

详细研究了负载 Pd 催化剂催化醇直接脱氢反应性能, 发现 Pd/HT 催化剂在无氧、无氢接受体存在下可高效催化芳香醇、α,β-不饱和醇以及环状脂肪醇等多种醇的直接脱氢反应, 生成相应的羰基化合物。且 Pd/HT 具有良好的稳定性, 在苯甲醇脱氢反应中重复使用 5 次, 未见明显失活。载体的酸碱双功能特性及其与金属纳米粒子间的协同作用是醇直接脱氢反应的关键。在酸碱双功能载体上制备粒径均一可控的金属纳米粒子, 有望进一步改善醇脱氢反应的催化性能。

参 考 文 献

- Mallat T, Baiker A. *Chem Rev*, 2004, **104**: 3037
- Mori K, Hara T, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 10657
- Enache D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley A F, Herzing A A, Watanabe M, Kiely C J, Knight D W, Hutchings G J. *Science*, 2006, **311**: 362
- Matsumoto T, Ueno M, Wang N, Kobayashi S. *Chem Asian J*, 2008, **3**: 196
- 何林, 倪吉, 孙浩, 曹勇. 催化学报 (He L, Ni J, Sun H, Cao Y, *Chin J Catal*), 2009, **30**: 958
- Wang T, Shou H, Kou Y, Liu H C. *Green Chem*, 2009, **11**: 562
- Hayashi M, Yamada K, Nakayama S, Hayashi H, Yamazaki S. *Green Chem*, 2000, **2**: 257
- Keresszegi C, Mallat T, Baiker A. *New J Chem*, 2001, **25**:

- 1163
- 9 Zaccheria F, Ravasio N, Psaro R, Fusi A. *Chem Commun*, 2001: 253
- 10 Karvembu R, Prabhakaran, Senthilkumar K, Viswanathamurthi P, Natarajan K. *React Kinet Catal Lett*, 2005, **86**: 211
- 11 宋伟, 师瑞娟, 刘俊龙, 展恩胜, 李占双, 徐奕德, 申文杰. 催化学报(Song W, Shi R J, Liu J L, Zhan E Sh, Li Zh Sh, Xu Y D, Shen W J. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 106
- 12 Friedrich A, Schneider S. *ChemCatChem*, 2009, **1**: 72
- 13 Choi J H, Kim N, Shin Y J, Park J H, Park J. *Tetrahedron Lett*, 2004, **45**: 4607
- 14 Kim W H, Park I S, Park J. *Org Lett*, 2006, **8**: 2543
- 15 Mitsudome T, Mikami Y, Funai H, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 138
- 16 Mitsudome T, Mikami Y, Ebata K, Mizugaki T, Jitsukawa K, Kaneda K. *Chem Commun*, 2008: 4804
- 17 Shimizu K, Sugino K, Sawabe K, Satsuma A. *Chem Eur J*, 2009, **15**: 2341
- 18 Fang W H, Zhang Q H, Chen J, Deng W P, Wang Y. *Chem Commun*, 2010, **46**: 1547
- 19 Wu H L, Zhang Q H, Wang Y. *Adv Synth Catal*, 2005, **347**: 1356
- 20 Li F, Zhang Q H, Wang Y. *Appl Catal A*, 2008, **334**: 217
- 21 Chen J, Zhang Q H, Wang Y, Wan H L. *Adv Synth Catal*, 2008, **350**: 453
- 22 Ebitani K, Motokura K, Mori K, Mizugaki T, Kaneda K. *J Org Chem*, 2006, **71**: 5440
- 23 Rakai A, Tessier D, Bozon-Verduraz F. *New J Chem*, 1992, **16**: 869
- 24 Boily J F, Seward T M. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, **69**: 3773
- 25 Grunwaldt J D, Caravati M, Baiker A. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 25586
- 26 Kovtun G, Kameneva T, Hladyi S, Starchevsky M, Pazdersky Y, Stolarov I, Vargaftik M, Moiseev I. *Adv Synth Catal*, 2002, **344**: 957
- 27 Ebitani K, Fujie Y, Kaneda K. *Langmuir*, 1999, **15**: 3557
- 28 Choi K M, Akita T, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *New J Chem*, 2003, **27**: 324
- 29 Kakiuchi N, Maeda Y, Nishimura T, Uemura S. *J Org Chem*, 2001, **66**: 6620