

文章编号: 1001-3555(2007)04-0308-07

经高温活化焙烧的 B_2O_3/ZrO_2 催化剂的 结构/结构和表面酸性

李文生¹, 尹双凤^{1,2*}, 代威力¹, 徐柏庆², 周小平¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南长沙 410082; 2. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要: 利用 BET、XRD、FT-IR、XPS、FT-Raman 和 NH_3 -TPD 等表征手段, 研究了 B_2O_3 含量(0% ~ 19.3%) 对 700 °C 活化焙烧的 B_2O_3/ZrO_2 催化剂的织构/结构和表面酸性的影响. 催化剂的比表面积随 B_2O_3 含量先增大后减小, 其中 4.1% $-B_2O_3/ZrO_2$ 的比表面最大. 四方相 ZrO_2 的含量也随 B_2O_3 含量先增大后减小, 在 B_2O_3 含量为 11.7% ~ 15.8% 时出现最大值; 四方相 ZrO_2 的晶粒尺寸随 B_2O_3 含量的变化规律与此正好相反. ZrO_2 载体表面上的氧化硼主要以 BO_3 为基本结构单元, 催化剂表面 B/Zr 原子比随 B_2O_3 含量增加而变大. B_2O_3/ZrO_2 表面的总酸量、弱酸量、中强酸量和强酸量随 B_2O_3 含量先增大后减小, 在 B_2O_3 含量为 8.3% 时出现最大值, 但中强酸中心的百分含量随 B_2O_3 含量递增. 表面 B/Zr 原子比与中强酸中心百分含量之间的顺变关系, 预示以 BO_3 为基本结构单元的 B_2O_3 是中强酸中心的主要贡献者. B_2O_3/ZrO_2 表面酸性与催化性能之间的关系显示, 这些中等强度的酸中心是催化环己酮肟贝克曼重排反应的活性中心.

关键词: B_2O_3/ZrO_2 ; 固体酸催化剂; 表面酸性; 结构/织构; Beckmann 重排

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

以环己酮肟气相贝克曼重排反应合成己内酰胺的研究, 已成为多相催化研究领域中具有挑战性的课题之一^[1~18]. 我们发现 B_2O_3/ZrO_2 对环己酮肟气相贝克曼重排反应表现出较高的催化活性和选择性, 并研究了载体预焙烧温度、催化剂活化焙烧温度等制备因素对该反应的影响^[19~23]. 当载体预焙烧温度为 350 ~ 500 °C 时, 催化剂活化焙烧温度 (250 ~ 600 °C) 对 B_2O_3/ZrO_2 催化性能的影响不很明显. 然而, 以 $ZrO(OH)_2$ 取代织构稳定的 ZrO_2 负载 H_3BO_3 , B_2O_3/ZrO_2 的催化性能受活化焙烧温度的影响较大^[21]. 由于 B_2O_3 的熔点为 450 °C, 故许多学者一般选择在 350 °C 活化焙烧负载型 B_2O_3 催化剂以防止活性组分挥发^[19, 24~26]. 我们近期的工作表明, 高温活化焙烧是获取高效稳定 B_2O_3/ZrO_2 催化剂的重要条件^[27~28]. 可是, 高温活化焙烧影响 B_2O_3/ZrO_2 催化性能的本质尚不清楚. 此外, 中等强度的酸中心与该重排反应紧密相关^[12, 17, 20, 28]. 然而, 尚未有文献系统探讨高温活化焙烧的 B_2O_3/ZrO_2 催化剂的织构/结构和表面酸性, 以及影响其

表面酸性的本质因素.

我们将 H_3BO_3 直接负载于 $ZrO(OH)_2$ 上, 在 700 °C 活化焙烧制备 B_2O_3/ZrO_2 催化剂, 系统研究了 B_2O_3 含量对 B_2O_3/ZrO_2 的织构/结构和表面性质的影响, 探究了载体的织构/结构、活性组分的存在状态以及催化剂酸性之间的关系, 揭示了影响 B_2O_3/ZrO_2 酸性的本质; 还关联了 B_2O_3/ZrO_2 表面酸性与其催化性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 0.2 mol/L $ZrOCl_2 (ZrOCl_2 \cdot 8H_2O)$ 购自中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯)水溶液在连续搅拌下以 2 ~ 3 mL/min 滴至 2.5% 的氨水溶液中(北京益利精细化学品有限公司, 25% ~ 28%), 并控制悬浮液的 pH 值为 10. 滴完后, 在室温下静置陈化沉淀物 5 h, 再倾去上层清液, 用去离子水洗涤 $ZrO(OH)_2$ 凝胶直至用 0.1 mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液检测不到洗液中存在 Cl^- 为止. 经洗涤、滤干的

收稿日期: 2006-03-31; 修回日期: 2006-08-13.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20073023).

作者简介: 李文生, 男, 生于 1970 年, 硕士, 副教授.

* 通讯联系人, yinsf73@yahoo.com.cn.

沉淀物在烘箱中于 110 °C 干燥 10 ~ 12 h 得到 $ZrO(OH)_2$. 以 $ZrO(OH)_2$ 分次浸渍 4% 硼酸 (H_3BO_3 , 分析纯) 溶液, 经干燥后在 700 °C 于流动空气中活化焙烧制得 B_2O_3/ZrO_2 催化剂. 样品中的 B_2O_3 含量用 ICP-MS 技术测定.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面在 Micromeritics ASAP2010 吸附仪上测定. 测定前, 在 300 °C 对催化剂进行预处理 5 h 以脱除吸附在表面的水份等杂质. 物相研究在 Bruker 公司 D8 型 X 射线粉末衍射仪 (CuK_α 射线, Ni 滤光片, 光源波长 $\lambda = 0.15418$ nm, 扫描速度为 $1.2^\circ/\text{min}$) 上进行, 并根据 Scherrer 方程 ($D_{hkl} = 0.89\lambda / (B_{hkl} \cos\theta)$, θ 为布拉格衍射角, B 为衍射线的本征加宽度) 计算 ZrO_2 晶粒尺寸. 用 Spectrum GX 型 FT-Raman 光谱仪检测样品中各组分的晶相和组成活性组分的基本结构单元 (BO_3 、 BO_4). 用傅立叶变换红外仪 (FT-IR) 分析氧化硼的基本结构单元 (BO_3 、 BO_4). X 射线光电子能谱 (XPS) 实验在美国 PEKIN-ELMER 公司生产的 PHI-5300 ESCA SYSTEM 型光电子能谱仪上进行, 电子结合能利用污染碳 (C_{1s} 的结合能为 284.6 eV) 为内标进行校正. 催化剂表面酸性采用 NH_3 -TPD 技术测定, 以热导池为检测器. 具体实验过程: 用高纯 He (99.99%) 在 500 °C 吹扫样品 (一般为 0.2 g) 以脱除其表面吸附的杂质, 在 100 °C 脉冲注入 99.999% 的氨气至饱和, 再用高纯 He 吹扫以除掉样品上物理吸附的

表 1 B_2O_3 含量对 B_2O_3/ZrO_2 的比表面以及 ZrO_2 晶相组成和晶粒尺寸的影响

Table 1 Effect of boria content on the surface area of B_2O_3/ZrO_2 , and the percentage of crystal phase and crystal size of ZrO_2

Properties	Boria loading (%)					
	0	4.1	8.3	11.7	15.8	19.3
S_{BET} (m^2/g)	20	38	28	17	16	7
Pore volume (mL/g)	0.1219	0.1260	0.1117	0.0814	0.0804	0.0582
Average pore Diameter (nm)	24.4	13.3	15.9	19.1	20.1	33.2
B_2O_3 layers	0	1.3	3.5	8.2	11.8	33.0
Percentage of crystal phase (%) ^a	M100	M27/T73	M15/T85	M11/T89	M12/T88	M22/T78
Crystal size (nm) ^b	29.6	13.9/16.4	10.9/17.9	10.1/17.9	10.2/17.8	11.8/18.6

^a M、T represent monoclinic and tetragonal, respectively; the numbers after M and T represent the the percentage of crystal phase.

^b the numbers before and after the symbol “/” represent the crystal size of M and T phase, respectively

20 m^2/g , 孔体积和平均孔径分别为 0.1219 mL/g 和 24.4 nm. 引入 4.1% 的 B_2O_3 可以提高 ZrO_2 比表面将近一倍, 并增大其孔体积和减小平均孔径. 进一步增加 B_2O_3 负载量使得平均孔径增大, 但降低了催化剂的比表面和孔体积. 19.3% - B_2O_3/ZrO_2 催

NH_3 , 然后从 100 °C 以 10 °C/min 将样品升温至 600 °C, 用热导池检测脱附下来的 NH_3 , 得到 NH_3 -TPD 谱图. 用稀盐酸溶液吸收从热导池中流出的 NH_3 , 再以 NaOH 溶液反滴定稀盐酸以确定催化剂表面的酸中心数目.

1.3 催化剂性能评价

气相贝克曼重排反应在常压微型固定床石英反应器中进行. 催化剂粒径 0.900 ~ 0.450 mm, 装填量 0.5 g, 催化剂上端装填石英砂 2 mL. 除非特别说明, 催化剂的预处理和反应条件如下: 反应前在 350 °C 以 50 mL/min 氮气吹扫催化剂 1 h, 然后降温至 300 °C, 调节载气流速至 120 mL/min , 切入 10% 环己酮肟的苯溶液进行反应. 反应条件为: 温度 300 °C; 环己酮肟重量空速 0.32 h^{-1} ; 反应器入口处原料气中各组分的分压比为: 肟/苯/氮气 = 1/13/189. 产物用冰水冷阱收集, 再用配置了 50 m 长的 HP5 型毛细管色谱柱和氢火焰离子检测器的 HP4890 气相色谱仪进行分析. 文中反应时间以 TOS 表示, 环己酮肟的转化率 (X) 和产物的选择性 (S) 与产率 (Y) 为各取样时间段内的平均值, 时间点以该段时间的平均值表示.

2 结果与讨论

2.1 比表面和孔结构

表 1 给出了 B_2O_3 含量对 B_2O_3/ZrO_2 比表面和孔结构的影响. 经过 700 °C 焙烧后 ZrO_2 的比表面为

化剂的比表面和孔体积分别约为 ZrO_2 的 1/3 和 1/2, 而其平均孔径是 ZrO_2 的 1.5 倍多. 因此, 适量引入 B_2O_3 可以稳定 ZrO_2 的织构, 从而提高其比表面; 过量引入的 B_2O_3 将填充 ZrO_2 的孔道, 导致比表面和孔体积降低. B_2O_3 含量对高温活化焙烧的 B_2

O_3/ZrO_2 比表面和孔体积的这种影响规律与低温活化焙烧的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 相类似^[20].

本研究组的前期工作表明, B_2O_3 在织构稳定的 ZrO_2 上的单层分散阈值为 $12 \mu\text{mol-B}_2\text{O}_3/\text{m}^2\text{-ZrO}_2$. 根据 B_2O_3 含量和催化剂的比表面可以粗略估算 B_2O_3 在载体表面上的分散层数(见表1). 当 B_2O_3 负载量为 4.1% 时, B_2O_3 在载体表面上的分散层数为 1.3; B_2O_3 层数随着 B_2O_3 增加而增多, B_2O_3 含量为 19.3% 的催化剂上的 B_2O_3 层数可达 33.

2.2 XRD

ZrO_2 能够存在的晶相包括无定形、四方、单斜和立方相. 当衍射角扫描范围(2θ 为 $20^\circ \sim 40^\circ$) 时, 四方相 ZrO_2 的衍射峰出现在 30.3° 、 35° 、 35.2° ; 单斜相 ZrO_2 的特征峰出现在 24.1° 、 24.5° 、 28.2° 、 31.5° 、 34.2° 、 34.5° 、 35.3° 、 35.9° 、 38.6° 、 39.4° ; 而立方相 ZrO_2 在 30° 、 34.8° 出现衍射信号^[21]. 活性组分 B_2O_3 能以玻璃体状态存在, 也能以晶体存在($2\theta = 14.2^\circ$ 和 $2\theta = 27.6^\circ$)^[29].

XRD 谱图显示, 所有样品的谱图中未出现 B_2O_3 晶体的特征峰, 表明 B_2O_3 以玻璃体状态存在. 但有文献报导在 $2\theta = 27.6^\circ$ 的特征峰可能被 ZrO_2 的 $2\theta = 28.15^\circ$ 衍射峰所掩盖^[19]. 所有样品的 XRD 谱图中也均未明显出现立方相 ZrO_2 的特征峰, 这可能是立方相 ZrO_2 的衍射峰被单斜和四方相 ZrO_2 的衍射峰掩盖所致. 表1列出了载体 ZrO_2 的晶相组成和晶粒尺寸. 显然, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 在 700°C 焙烧后变成晶粒大小为 29.6 nm 的单斜相 ZrO_2 . 引入 B_2O_3 至载体中稳定了四方相 ZrO_2 , 抑制了四方相 ZrO_2 晶粒长大. 四方相 ZrO_2 的百分含量随 B_2O_3 含量先增大后减小, 而四方相 ZrO_2 的晶粒尺寸随 B_2O_3 含量先减小后增大, 两者均在 B_2O_3 含量为 11.7% ~ 15.8% 时出现极值.

2.3 FT-Raman

四方相和立方相 ZrO_2 在 Raman 谱图上的特征峰的位置差别较大^[30]: 四方相 ZrO_2 在 148 、 $260 \sim 270$ 、 $315 \sim 330$ 、 $460 \sim 475$ 、 608 和 640 cm^{-1} 处出现吸收信号, 而立方相 ZrO_2 的 Raman 吸收出现在 490 cm^{-1} . 此外, 无定形 ZrO_2 的拉曼信号出现在 $550 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$; 单斜相 ZrO_2 的信号出现在 $98 \sim 102$ 、 $180 \sim 189$ 、 220 、 225 、 300 、 335 、 380 、 475 、 535 、 555 、 615 和 635 cm^{-1} . 由三配位 BO_3 结构单元引起的拉曼吸收在 880 cm^{-1} 出现信号^[23].

图1给出了 B_2O_3 含量不同的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的 FT-

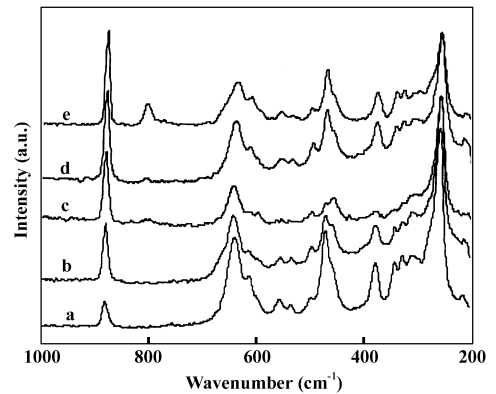


图1 不同 B_2O_3 含量的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的 FT-Raman 谱图

Fig. 1 FT-Raman spectra of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

with different boria loading

a: 4.1%; b: 8.3%; c: 11.7%;

d: 15.8%; e: 19.3%

Raman 谱图. 这些样品不仅在 220 、 260 、 300 、 343 、 380 、 475 、 530 、 553 、 612 、 639 cm^{-1} 出现了归属于单斜和四方相 ZrO_2 的拉曼吸收峰, 而且在 491 cm^{-1} 出现了由立方相 ZrO_2 引起的拉曼信号(这是 FT-Raman 和 XRD 技术对 ZrO_2 物相的表征结果有出入之处. 但是这种信号非常微弱, 表明立方相 ZrO_2 的含量很低, 不会对表1中所计算得到的单斜/四方 ZrO_2 的晶相组成产生较大的影响). 这些样品还在 880 cm^{-1} 处出现振动吸收峰, 说明样品中存在以 BO_3 为基本结构单元的 B_2O_3 . 但是, 如果在低于 ZrO_2 的晶化温度下焙烧 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (注: 晶化温度受 B_2O_3 含量的影响), 则氧化硼主要以 BO_4 为基本结构单元的物种形式存在^[28].

2.4 FT-IR

以三配位硼原子 BO_3 为基本结构单元的硼酸, 在 1190 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 出现红外活性面内振动的特征吸收峰, 前者由 BO_3 的面内变角振动引起 (δ_{BO_3}), 后者归属于 BO_3 的伸缩振动 (ν_{BO_3}). 在 $880 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ 和 $550 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰分别归属于 B-O 键和 O-H 键的面外变角振动 (γ_{BO} 和 γ_{OH}); 在 1350 和 1050 cm^{-1} 附近产生的吸收峰归属于四配位 BO_4 的振动吸收^[23].

图2给出了不同 B_2O_3 含量的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的 FT-IR 谱图. 这些样品在 1460 和 1190 cm^{-1} 明显出现了由 BO_3 基本结构单元引起的振动吸收, 但归属于 BO_4 的振动吸收峰非常微弱, 因此, 再一次表明这

些样品中的氧化硼主要以 BO₃ 为基本结构单元的 B₂O₃ 形式存在.

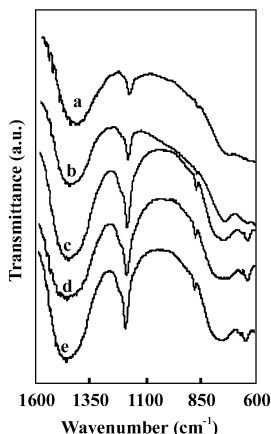


图 2 不同 B₂O₃ 含量的 B₂O₃/ZrO₂ 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of B₂O₃/ZrO₂ with different boria level

- a: 4.1% ; b: 8.3% ; c: 11.7% ;
- d: 15.8% ; e: 19.3%

2.5 XPS 表征

B₂O₃ 和 Na₂B₄O₅(OH)₄ · 8H₂O 中的 B_{1s} 结合能分别为 193.1 eV 和 192.4 eV. B₂O₃ 中的硼原子以 BO₃ 结构形式存在, 而 Na₂B₄O₅(OH)₄ · 8H₂O 中存在 BO₄ 和 BO₃ 两种基本结构单元, 因此, 当结合能接近 193.1 eV 时, 样品中以 BO₃ 为基本结构单元的 B₂O₃ 的含量较高; 反之, 样品中以 BO₄ 为基本结构单元的物种的含量较高. ZrO₂ 中的 O 有孤对电子, B₂O₃ 中的 B 有空轨道. 当 ZrO₂ 上的孤对电子向三配位的、具有一个空轨道的硼原子转移形成配位键, B 原子将以四配位结构(BO₄)形式存在; 当

ZrO₂ 结晶后, 部分配位键将被破坏. 所以, B_{1s} 的电子结合能还可以反映活性组分 B₂O₃ 与载体间相互作用的强度, 结合能大表示载体与活性组分之间的相互作用较弱; 反之, 表示载体与活性组分之间的相互作用较强^[23, 28].

图 3 表示含不同 B₂O₃ 含量 B₂O₃/ZrO₂ 的 B_{1s}、

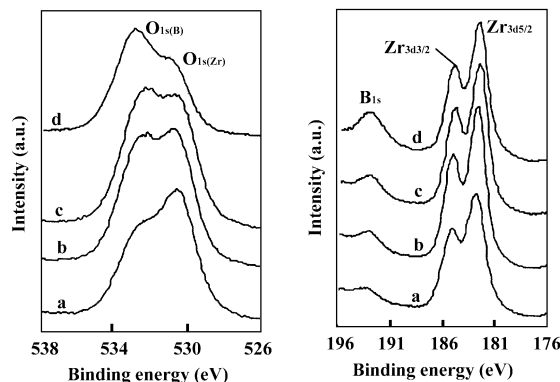


图 3 不同 B₂O₃ 含量的 B₂O₃/ZrO₂ 的

O_{1s}、B_{1s} 和 Zr_{3d} 的光电子谱

Fig. 3 O_{1s}, B_{1s}, Zr_{3d} XPS spectra of B₂O₃/

ZrO₂ with different boria content

- a: 4.1% ; b: 8.3% ; c: 11.7% ; d: 15.8%

Zr_{3d} 和 O_{1s} 的 XPS 谱图. 为了直观起见, 将谱图进行处理得到 B、Zr 的结合能以及 B_{1s} 和 Zr_{3d} 能级的相对强度比 (E_{B1s} 和 E_{Zr3d} 的峰面积之比: I_{EB1s}/I_{Ezr3d}), 结果列于表 2. 将 O_{1s} 的 XPS 谱图进行分谱(与 Zr 键合的 O 的 E_{O1s} 为 530.2 eV, 而与 B 键合的 E_{O1s} 为 532.2 eV), 两种 O 的 E_{O1s} 能级的相对强度比值也列于表 2.

表 2 B₂O₃ 含量对 B_{1s}、Zr_{3d} 结合能以及 B/Zr 相对原子比的影响

Table 2 Effect of boria content on the binding energy of B_{1s} and Zr_{3d} and the atomic ratio

of B/Zr [I_{EO1s(B)}/I_{EO1s(Zr)}, I_{EB1s}/I_{Ezr3d}]

Boria loading (%)	Binding energy (eV)			Ratio of peak area	
	B _{1s}	Zr3d _{3/2}	Zr3d _{5/2}	I _{EO1s(B)} /I _{EO1s(Zr)}	I _{EB1s} /I _{Ezr3d}
4.1	192.9	184.8	182.6	0.66	0.06
8.3	193.0	184.7	182.7	0.94	0.13
11.7	193.0	184.7	182.6	1.17	0.16
15.8	193.1	184.7	182.6	1.44	0.18

由表 2 可见, 不同 B₂O₃ 含量的锆 3d 的结合能 E_{Zr3d5/2} 和 E_{Zr3d3/2} 均分别为 184.8 eV 和 182.6 eV, B_{1s} 的结合能均约为 193.0 eV, 并且受 B₂O₃ 含量的影响很小, 表明这些样品中活性组分主要以三配位 BO₃ 为基本结构单元的 B₂O₃ 形式存在. A_{EO1s(B)}/A_{EO1s(Zr)} 和 A_{EB1s}/A_{Ezr3d} 均随 B₂O₃ 含量增加而增大,

说明样品表面 B 原子的含量随 B₂O₃ 含量增加而增大. 因此, 两种 O 的 E_{O1s} 能级的相对强度比值也可反映催化剂表面 B 原子的相对浓度.

2.6 酸性表征(NH₃-TPD)

我们采用滴定法确定催化剂表面总酸量, 酸分布则通过 NH₃-TPD 技术获得, 即将 B₂O₃/ZrO₂ 催化

剂的 NH_3 -TPD 图划分为三个脱附区: $\leq 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\geq 400\text{ }^\circ\text{C}$ ，并依次表示催化剂表面

上的弱、中、强酸中心^[20]，计算的结果列于表3。可见，酸量随 B_2O_3 含量先增大后减小，总酸量、弱

表3 B_2O_3 含量对 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 表面酸性的影响

Table 3 Effect of borica loading on the acidity of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Borica level (%)	Acidity ((mol/g)				Acid site distribution (%)		
	Total	W	M	S	W	M	S
4.1	202.9	78.7	121.7	2.5	38.8	60.0	1.2
8.3	328.6	88.7	233.3	6.6	27.0	71.0	2.0
11.7	302.6	73.4	243.7	3.6	22.9	76.0	1.1
15.8	245.8	56.0	188.3	1.5	22.8	76.6	0.6
19.3	187.6	42.0	144.4	1.2	22.4	77.0	0.6

^aTotal represents the total acidity; W、M、S represent weak, intermediate and strong acid sites,

which corresponds to the ammonia desorption below $200\text{ }^\circ\text{C}$, at $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, above $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectively

酸量和强酸量在 B_2O_3 含量为 8.3% 出现最大值，中强酸量在 11.7% 时出现最大值；弱酸中心的百分含量随 B_2O_3 含量递减，而中强酸的百分含量随 B_2O_3 含量递增。

2.7 环己酮肟气相贝克曼重排反应

图4给出了 B_2O_3 含量对环己酮肟转化率的影响。

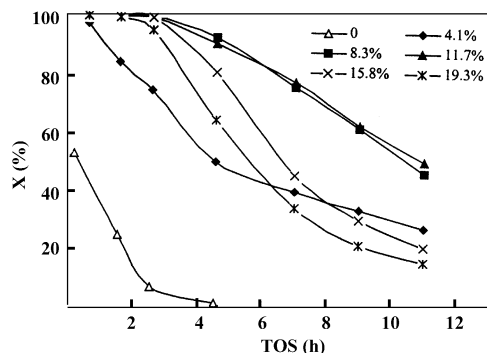


图4 B_2O_3 含量对环己酮肟转化率的影响

Fig. 4 Effect of borica loading on cyclohexanone oxime conversion (X)

响。环己酮肟在 ZrO_2 上反应 0.5 h 后的转化率为 52.3%，己内酰胺的选择性为 5.1%（主要副产物的选择性：环己酮 21.4%、四氢吡啶 35.6% 和八氢吩嗪 32.3%）；反应至 2.5 h 后，环己酮肟的转化率降为 0。文献报道 ZrO_2 表面的碱性中心不利于重排反应的发生，只会加剧环己酮肟脱羟胺等副反应的发生，从而加剧催化剂失活^[19]。不同 B_2O_3 含量 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂上环己酮肟的初始转化率均接近 100%，但随反应进行均有不同程度的下降。催化剂的活性稳定性随 B_2O_3 含量增加先增大后减小，当 B_2O_3 含量为 11.7% 时催化剂的稳定性最高。就己内酰胺选择性而言，4.3% $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 对应的己内酰胺选择性为 95%；适当增大 B_2O_3 含量有利于

提高目标产物的选择性，当 B_2O_3 含量超过 8.3% 时，己内酰胺的选择性（约 98.5%）基本不随 B_2O_3 含量而改变。

2.8 B_2O_3 与表面酸性之间的关系

B_2O_3 含量对 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的织构/结构、表面酸性、活性组分氧化硼存在状态的影响表明，酸性与活性组分氧化硼存在的状态和含量之间存在一些规律性的关系。催化剂表面的活性组分主要是以 BO_3 为基本结构单元的 B_2O_3 ，表面 B/Zr 原子比随 B_2O_3 含量增加而增大，表面酸中心主要为中强酸中心。图5给出了催化剂表面 B/Zr 原子比与中强酸中心

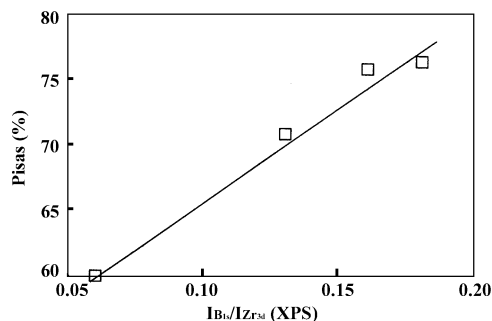


图5 B/Zr 原子比与中等强度酸中心百分含量之间的关系

Fig. 5 Relation between B/Zr ($I_{\text{B}1s}/I_{\text{Zr}3d}$) atomic ratio on the catalyst surface and percentage of intermediate strong acid sites (PISAS)

百分含量之间的关系。显然，中强酸中心的百分含量随 B/Zr 原子比的增加呈递增趋势，预示 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 表面以 BO_3 为基本结构单元的 B_2O_3 是中强酸中心的主要贡献者。尽管中强酸中心的数目随 B_2O_3 含量先增大后减小，但这不与上述推论矛盾。因为当 B_2O_3 在载体表面堆积成多层时，上层的活性组分可能覆盖下面以三配位 BO_3 为基本结构单元的

B_2O_3 层, 导致酸性中心减少.

2.9 B_2O_3/ZrO_2 气相贝克曼重排反应的活性中心

为了探究 B_2O_3/ZrO_2 表面对环己酮肟贝克曼重排反应起催化作用的活性中心, 我们通过 B_2O_3 含量关联了反应前 12 h 内己内酰胺的平均产率同中等强度酸中心数目的关系. 由图 6 可知, 己内酰胺

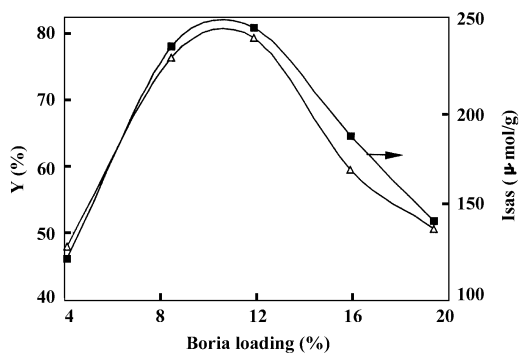


图 6 反应前 12 h 内己内酰胺的平均产率(Y)与中等强度酸中心数目(ISAS)随 B_2O_3 含量的变化趋势

Fig. 6 Caprolactam yield (averaged within initial TOS 12 h, Y; %) and intermediate strong acid sites (ISAS) vs.

bororia loading on B_2O_3/ZrO_2

的平均产率和中等强度酸中心的数目随 B_2O_3 含量变化存在相同的顺变规律. 此外, 我们也发现己内酰胺选择性和中等强度酸中心的百分含量与 B_2O_3 含量的依存关系也是平行的, 表明 B_2O_3/ZrO_2 表面中等强度的酸中心可能是催化环己酮肟气相贝克曼重排反应的活性中心. 这也进一步佐证了我们前期的研究结果^[20].

3 结 论

综上所述, 高温活化焙烧的 B_2O_3/ZrO_2 表面的活性组分主要是以 BO_3 为基本结构单元的 B_2O_3 , 它是中强酸中心的主要贡献者. B_2O_3 含量不仅影响 B_2O_3/ZrO_2 表面酸中心的数目和强度, 而且还影响 B_2O_3/ZrO_2 的比表面和载体 ZrO_2 的晶相; 适量引入 B_2O_3 可稳定四方相 ZrO_2 以及抑制四方 ZrO_2 晶粒在热处理过程中长大. ZrO_2 载体的晶相对催化剂表面酸性没有影响. 此外, B_2O_3/ZrO_2 表面酸性与其催化性能之间的关系揭示中等强度的酸中心可能是催化环己酮肟气相贝克曼重排反应生成己内酰胺的活性中心.

参考文献:

[1] Sato H. *Catal. Rev. Sci. Eng.* [J], 1997, **39**(4): 395

~424

- [2] Dahlhoff G, Niederer J P M, Hoelderich W F. *Catal. Rev. Sci. Eng.* [J], 2001, **43**(4): 381 ~ 441
- [3] Zhang Y J, Wang Y Q, Bu Y F, et al. *Catal. Commun.* [J], 2005, **6**(1): 53 ~ 56
- [4] Bucko T, Hafner J, Benco L. *J. Phy. Chem. A* [J], 2004, **108**: 11 388 ~ 11 397
- [5] Chang J C, Ko A N. *React. Kinet. Catal. Lett.* [J], 2004, **83**: 283 ~ 290
- [6] Kim S J, Park M J, Jung K D, et al. *J. Ind. Eng. Chem.* [J], 2004, **10**(6): 995 ~ 1 002
- [7] Chang J C, Ko A N. *Catal. Today*[J], 2004, **97**(4): 241 ~ 24
- [8] Forni L, Tosi C, Fornasari G, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.* [J], 2004, **221**(1 ~ 2): 97 ~ 103
- [9] Kim S J, Jung K D, Joo O S, et al. *Appl. Catal. A*[J], 2004, **266**(2): 173 ~ 180
- [10] Tsai C C, Zhong C Y, Wang I, et al. *Appl. Catal. A* [J], 2004, **267**(1 ~ 2): 87 ~ 94
- [11] Dongare M K, Bhagwat V V, Ramana C V, et al. *Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**(24): 4 759 ~ 4 762
- [12] Mao D S, Lu G H, Chen Q L. *Appl. Catal. A* [J], 2004, **263**(1): 83 ~ 89
- [13] Forni L, Fornasari G, Giordano G, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* [J], 2004, **6**: 1 842 ~ 1 847
- [14] Takahashi T, Kai T, Nakao E. *Appl. Catal. A* [J], 2004, **262**(2): 137 ~ 142
- [15] Ichihashi H, Ishida M, Shiga A, et al. *Catal. Surv. Asia.* [J], 2003, **7**(4): 261 ~ 270
- [16] Yin Shuang-feng (尹双凤), Xu Bo-qing (徐柏庆). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2003, **24**(12): 889 ~ 894
- [17] Mao Dong-sen (毛东森), Chen Qing-ling (陈庆龄), Lu Guan-zhong (卢冠忠). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) [J], 2002, **18**(11): 1 086 ~ 1 092
- [18] Zhang Sheng (张晟), Mao Dong-sen (毛东森), Lu Guan-zhong (卢冠忠), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2001, **22**(6): 527 ~ 531
- [19] Cheng Shi-biao (程时标), Xu Bo-qing (徐柏庆), Jiang Shan (蒋山), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1996, **17**(6): 512 ~ 516
- [20] Xu B Q, Cheng S B, Jiang S, et al. *Appl. Catal. A* [J], 1999, **188**(1 ~ 2): 361 ~ 368
- [21] Xu B Q, Cheng S B, Zhang X, et al. *Catal. Today*[J], 2000, **63**(2 ~ 4): 275 ~ 282
- [22] Yin Shuang-feng (尹双凤), Xu Bo-qing (徐柏庆), Zhu Qi-ming (朱起明). *Chin. J. Catal.* (催化学报)

- [J], 2001, **22**(5): 494 ~ 496
- [23] Xu Bo-qing (徐柏庆), Cheng Shi-biao (程时标). *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报) [J], 2001, **17**(5): 443 ~ 447
- [24] Yates W F, Chesterfield D R O, Coeur C, *et al.* Process for Rearrangement of Cyclo-Alkanone oxime to Lactam [P], US, 3639391, 1972
- [25] Curtin T, McMonagle J B, Ruwei M, *et al.* *J. Catal.* [J], 1993, **142**(1): 172 ~ 181
- [26] Sato S, Urabe K, Izumi Y. *J. Catal.* [J], 1986, **102**(1): 99 ~ 108
- [27] Xu B Q, Cheng S B, Zhang X, *et al.* *Chem. Comm.* [J], 2000, (13): 1 121 ~ 1 122
- [28] Yin Shuang-feng (尹双凤), Xu Bo-qing (徐柏庆). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2002, **23**(6): 507 ~ 512
- [29] JCPDS. Powder Diffraction Files Search Manual. [S], USA, 1977
- [30] Mekhemer, Gamal A H. *Colloids Surf. A* [J], 1998, **141**(2): 227 ~ 235

The Texture, Structure and Surface Acidity of B_2O_3/ZrO_2 Solid Acid Catalyst Calcined at 700 °C

LI Wen-sheng¹, YIN Shuang-feng^{1,2}, DAI Wei-li¹, XU Bo-qing², ZHOU Xiao-ping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effects of boria loading (0% ~ 19.3%) on the texture, structure and surface acidity of B_2O_3/ZrO_2 catalysts calcined at 700 °C were studied by BET、XRD、FT-IR、XPS、FT-Raman and NH_3 -TPD techniques. The surface area of the B_2O_3/ZrO_2 increases with the boria content, and then decreases after the boria content exceeds 4.1%. The percentage of tetragonal zirconia increases with increasing of boria loading, and reaches a maximum value at B_2O_3 loading of 11.7%; further increase of B_2O_3 results in the decline of the percentage. The change of the crystal size of tetragonal ZrO_2 vs. B_2O_3 loading is opposite to the trend of the percentage of tetragonal ZrO_2 vs. B_2O_3 loading. The boria on the ZrO_2 support is mainly composed of BO_3 structure units. The atomic ratio of B/Zr on the surface of B_2O_3/ZrO_2 catalyst increases with the increment of boria loading. The numbers of total acid sites, weakly acidic sites, intermediate strong acid sites and strong acid sites become large with the boria loading, and a maximum values appears at 8.3% B_2O_3 loading. However, the percentage of the intermediate strong acid sites increases with the increment of the boria content, following the same trend as the atomic ratio of B/Zr on the surface with boria loading, suggesting that the BO_3 structure units is mainly responsible for the formation of intermediate strong acid sites. The correlation between the surface acidity and catalytic performance of B_2O_3/ZrO_2 catalyst discloses that the intermediate strong acid sites are active for catalyzing the gas-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into caprolactam.

Key words: B_2O_3/ZrO_2 ; Solid acid catalyst; Surface acidity; Structure/texture; Beckmann rearrangement reaction