

文章编号: 1001-3555(2007)02-0109-06

# 介孔分子筛 MCM-41 表面的有机胺功能化及其应用

张一平<sup>1,2</sup>, 周春晖<sup>1</sup>, 费金华<sup>3</sup>, 于英民<sup>3</sup>, 郑小明<sup>3</sup>

(1. 浙江工业大学 化材学院, 浙江 杭州 310032; 2. 浙江教育学院 化学系, 浙江 杭州 310012;

3. 浙江大学 催化研究所, 浙江 杭州 310028)

**摘要:** 采用  $\gamma$ -胺丙基三甲氧基硅烷与表面硅羟基的反应, 对介孔分子筛 MCM-41 进行了有机胺功能化. 并对其进行了表征. XRD、比表面积测定、元素分析、TG、FT-IR 和 TEM 的测定结果均表明, MCM-41 表面成功地接枝上了有机胺功能基团而六方结构特征基本保持. 在有机胺功能化的 MCM-41 上固载 Ru 基催化剂, 并将其用于  $\text{CO}_2$  加  $\text{H}_2$  合成  $\text{HCOOH}$  反应, 所显示的活性优于相应的均相催化剂, 并且该催化剂具有较好的回收再用性能.

**关键词:** 功能化; 硅烷化; 介孔分子筛 MCM-41; 甲酸

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

介孔分子筛在催化方面显示了极大的应用前景, 而通过功能化, 进而在功能化介孔分子筛上固载均相催化剂的方法, 在介孔内部创造出具有催化活性的中心, 可以赋予介孔分子筛新的功能, 从而扩大介孔分子筛在催化反应方面的应用范围. 有机功能化的介孔分子筛可以作为固体酸碱直接催化有机反应, 如 Knoevenagel 缩合、Michael 加成、Aldol 缩合和用于酯化反应等<sup>[1, 2]</sup>, 也可以在有机功能化的介孔分子筛上固载均相催化剂, 得到的固载催化剂在 C-C 生成的反应, 如 Heck 反应、Suzuki 反应, 以及烯烃环氧化等有机合成中都取得了很好的应用结果<sup>[3, 4]</sup>. 因此, 有机功能化介孔分子筛的制备和性能研究无论在理论上还是在实际应用中都具有重要的意义. 2000 年以来, 已有一系列文章综述了功能化改性的介孔分子筛的制备和应用<sup>[5~11]</sup>.

我们从介孔分子筛 MCM-41 出发, 对其表面进行了有机胺的功能化, 并进一步在其上固载 Ru 基催化剂, 用于  $\text{CO}_2$  加  $\text{H}_2$  合成  $\text{HCOOH}$  反应.  $\text{CO}_2$  是一种廉价而丰富的且具有“温室效应”的一碳分子, 实现其转化将有利于能源问题和环境问题同时解决. 惰性  $\text{CO}_2$  分子的活化在理论上也是富有挑战性的课题. 目前, 国内外对  $\text{CO}_2$  催化加氢制甲酸及其盐的报道主要集中在均相催化合成法, 催化剂以贵金属配合物催化剂和 VIII 族元素组成的非贵金属配

合物催化剂为主, 在  $75 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.8 \sim 2.76 \text{ MPa}$  条件下进行合成, 且在反应体系中加入有机溶剂、弱碱性金属盐和醇类等来提高甲酸(酯)的合成效率<sup>[12~15]</sup>. 但均相催化剂反应后难以从液相反应产物中分离出来, 特别在以贵金属的配合物作催化剂时, 更要注意分离问题, 否则既不经济又要污染产品, 影响下一步反应. 而将均相催化剂固载化, 优点之一是可以回收再用, 避免以上问题的产生.

## 1 实验部分

### 1.1 有机胺功能化的 MCM-41 的制备

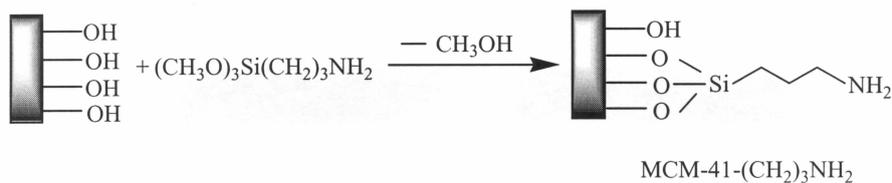
以  $\gamma$ -胺丙基三甲氧基硅烷  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  为硅烷化试剂,  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  的甲氧基官能团与 MCM-41 表面丰富的硅羟基的 H 发生消除反应, 引入所需胺丙基官能团的同时伴随甲醇分子的消除.

具体过程: 将  $0.895 \text{ g}$  的  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  与  $1 \text{ g}$  MCM-41 (摩尔比:  $5 \text{ mmol/g}$ ) 在  $50 \text{ mL}$  的甲苯中,  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  油浴回流搅拌  $10 \text{ h}$ , 抽滤, 甲苯洗涤, 以除去表面物理吸附的偶联剂. 将滤出样品置于索氏抽提器中, 用  $80 \text{ mL}$  二氯甲烷于回流温度下抽提  $10 \text{ h}$ , 以完全除去未反应的偶联剂. 反应产物于真空  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥  $10 \text{ h}$ , 得白色 MCM-41- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  产物, 反应式如式 1.

收稿日期: 2006-11-07; 修回日期: 2007-01-09.

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y405088)、浙江省工业催化重中之重学科开放基金资助项目.

作者简介: 张一平, 女, 生于 1972 年, 博士.



式1 MCM-41 表面的有机胺功能化

Scheme 1 The organic amino functionalization of MCM-41

## 1.2 固载催化剂 Ru 基前体的制备

用上述有机胺功能化的 MCM-41 预先固载 RuCl<sub>3</sub>, 并将此作为催化剂前体, 与配体 PPh<sub>3</sub> 一起加入到 CO<sub>2</sub>加 H<sub>2</sub>反应体系的液相中, 在反应过程中原位合成催化剂. 固载催化剂前体的制备如下: 准确称量上述合成的有机胺功能化的 MCM-41 (MCM-41-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) 1.0 g, 将 0.035 g RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 溶于 30 mL 的无水乙醇, 一起放入烧杯中, 室温下搅拌 1.5 h, 固体产物经抽滤、无水乙醇洗涤和 60 °C 干燥, 即得有机胺功能化的 MCM-41 固载 RuCl<sub>3</sub> 催化剂前体 (MCM-41-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>).

## 1.3 催化剂表征

X 射线衍射分析 (XRD) 在 Thermo X/TRA 型 X 射线衍射仪上进行. 比表面积测定在 Dmnidorp-100X 型吸附仪上进行, 采用液氮温度 (77 K) 下的 N<sub>2</sub> 吸附法测得 BET 比表面积, 样品均在 473K 抽真空预处理 2 h. 有机胺功能化的 MCM-41 中 N 的含量在 Carlo-Erba-1110 型元素分析仪上测定. 锚接的有机基团的重量用 PE Pyris one 型热重分析仪测定, 样品以 20 °C/min 的速率升至 100 °C, 停留 30 min 后程升至 800 °C. 红外光谱 (FT-IR) 采用 Jasco 460 型傅立叶变换红外光谱仪测定, 称取 2.0 mg 样品, 加入 100 mg KBr. 压成薄片, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 50, 扫描范围 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>. 透射电镜 (TEM) 表征的样品经 LiAlH<sub>4</sub> 充分还原后, 采用铜网悬浮法制片, 在 JEM-2020F (JEOL) 型电子显微镜上进行观察. 固载催化剂中的 Ru 用氢氟酸、浓盐酸、浓硝酸三酸共溶后, 用等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 方法在美国热电公司生产的 IRIS Intrepid II XPS 型全谱等离子体发射光谱仪上进行.

## 1.4 催化活性评价

CO<sub>2</sub>加 H<sub>2</sub>合成 HCOOH 典型过程如下: 固载催化剂前体 (0.6 g MCM-41-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>), 溶剂 (20 mL 乙醇), 配体 (0.06 g PPh<sub>3</sub>), 碱 (5 mL 三乙胺) 依次加入到 100 mL 不锈钢高压釜中, 上盖密闭. 检验系统气密封性. 用 H<sub>2</sub> 置换三次, 并充气至

4.0 MPa, 加热到 80 °C, 至热平衡. CO<sub>2</sub> 经 -5 °C 冷阱液化后, 由柱塞式计量泵进液体 CO<sub>2</sub> 至总压 16.0 ~ 17.0 MPa. 开始搅拌并计时. 反应结束后, 将高压釜在冷水中快速冷却至室温. 气体出口与色谱相连分析气相产物. 缓慢降压后开釜. 将固相催化剂过滤分离, 得到液相产物. 用 GC-MS 和 GC 分别分析, 两者结果一致.

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

图1是有机胺功能化前后和固载 RuCl<sub>3</sub> 后的

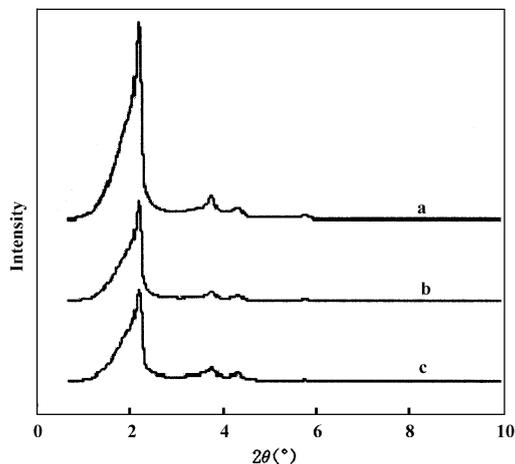


图1 MCM-41 有机胺功能化前后固载 RuCl<sub>3</sub> 后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD partterns of MCM-41 before functionalization, after functionalization and after immobilization

a: MCM-41; b: MCM-41-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>; c: MCM-41-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-RuCl<sub>3</sub>

MCM-41 介孔分子筛 XRD 谱图. MCM-41 介孔分子筛功能化后 (b) 和固载 RuCl<sub>3</sub> 后 (c) 在 2θ = 2.1° (100 晶面), 3.6° (110 晶面), 4.3° (200 晶面) 和 5.7° (210 晶面) 的 4 个特征衍射峰表明 MCM-41 分子筛在经过硅烷化试剂功能化和 RuCl<sub>3</sub> 固载后依然保持了六方有序介孔结构. 同时, 对于有机胺功能化和 RuCl<sub>3</sub> 固载后的 MCM-41 介孔分子筛, XRD 衍

射峰虽然出现的位置基本一致, 但强度依次减弱, 这一结果表明, 表面功能化和固载过程对于 MCM-41 的有序孔道有一定的破坏作用, 锚接、负载组分在孔道内分布不均匀引起分子筛骨架结构长程有序

性降低, 从而导致功能化后衍射峰强度的降低.

## 2.2 比表面积和 N 含量

表 1 是 MCM-41 有机胺功能化前后的比表面积和 N 含量. 可以看到, 功能分子的引入使得样品的

表 1 MCM-41 有机胺功能化前后的比表面积和 N 含量

Table 1 Surface area and N content of MCM-41 before and after functionalization

Sample	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	N content ( $\%$ , $\text{g}/100 \text{ g}$ catalyst)	Amount of tether agent $\delta$ ( $\text{mmol}/\text{g}$ )
MCM-41	923.00	0.00	0.00
MCM-41- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	397.740	1.64	1.17

比表面积从  $923.00 \text{ m}^2/\text{g}$  减小到  $397.74 \text{ m}^2/\text{g}$ . 元素分析测得 MCM-41 有机胺功能化后 N 元素的含量为 1.64%, 计算得出的胺丙基硅烷基团的表面接枝量  $\delta[\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$  为  $1.17 \text{ mmol}/\text{g}$ , 证明 MCM-41 表面有机胺的功能化顺利进行.

## 2.3 热重分析

图 2、表 2 是 MCM-41 有机胺功能化前后和固载  $\text{RuCl}_3$  后的热重分析谱图及其失重峰归属. 所有的样品上  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  以下的失重峰是其表面物理吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  脱附形成的. MCM-41 在  $320 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  的失重峰, 可归属于其表面羟基的脱除. 而对于有机胺功能化后(b)和  $\text{RuCl}_3$  固载后(c)的 MCM-41 在  $300 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  的失重峰, 可归属于 MCM-41 有机胺功能化后表面键合的有机基团的分解和未反应完全的剩余羟基的脱除. 可以看到相对于 MCM-41, 其失重值增加, 表明 MCM-41 表面有机基团键合的发生.

## 2.4 FT-IR 的测试结果

图 3 是 MCM-41 用硅烷化试剂  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  胺功能化前后和固载  $\text{RuCl}_3$  后的红外光

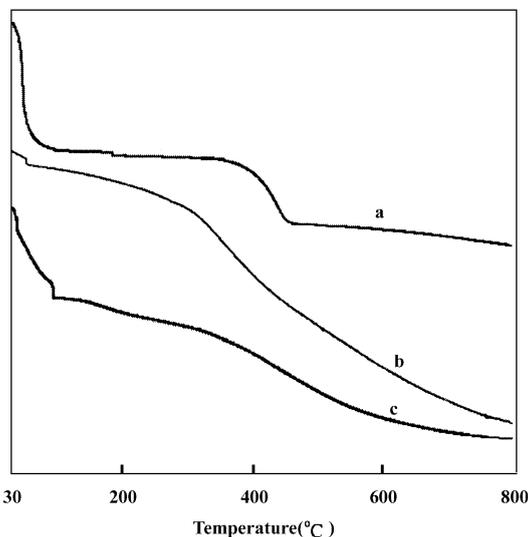


图 2 MCM-41 有机胺功能化前后和固载  $\text{RuCl}_3$  后的失重峰

Fig. 2 Weight loss of MCM-41 before functionalization, after functionalization and after immobilization  
a: MCM-41; b: MCM-41- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ;  
c: MCM-41- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-RuCl}_3$

表 2 MCM-41 有机胺功能化前后和固载  $\text{RuCl}_3$  后的热重分析失重峰归属

Table 2 Weight loss ( $\Delta m$ ), range of temperature ( $\Delta T$ ) over which this occurs and assignment of the weight loss for the MCM-41 before functionalization, after functionalization and after immobilization

Sample	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta m$ (%)	Assignment
MCM-41	30-125	8.9952	$\text{H}_2\text{O}$
	320-500	4.7571	OH
MCM-41- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	30-100	0.4292	$\text{H}_2\text{O}$
	300-520	6.3148	Organic and residual OH
MCM-41- $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{-RuCl}_3$	30-100	3.6579	$\text{H}_2\text{O}$
	300-600	6.6405	Organic and residual OH

谱图. 从图中可以看出, 在 MCM-41 表面功能化前后和固载  $\text{RuCl}_3$  后, 均存在  $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  处的宽吸收峰和  $800 \text{ cm}^{-1}$ 、 $460 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 对应于

$\text{Si-O-Si}$  键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动峰. 在 MCM-41 的红外谱图中, 在  $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  处存在的宽峰, 是 OH 的伸缩振动峰,

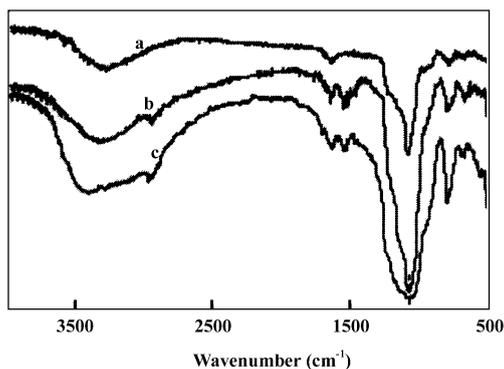


图3 MCM-41 有机胺功能化前后和固载  $\text{RuCl}_3$  后的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of MCM-41 before functionalization, after functionalization and after immobilization

a: MCM-41; b: MCM-41-( $\text{CH}_2$ ) $_3$ NH $_2$ ;  
c: MCM-41-( $\text{CH}_2$ ) $_3$ NH $_2$ -RuCl $_3$

同时 Si-OH 的振动在  $965\text{ cm}^{-1}$  处引起一个小峰;  $1635\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 对应于 -OH 的弯曲振动峰. 而用硅烷化试剂  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  胺功能化后

(b) 和  $\text{RuCl}_3$  固载后 (c) 后, 在  $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  处也出现了一个宽峰, 但相对于未功能化的 MCM-41, 此峰形变小变尖变窄, 我们认为此峰是由  $\text{NH}_2$ 、OH 的伸缩振动共同引起的. 同时  $1635\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰也存在, 我们认为此峰是由 NH、OH 的弯曲振动共同引起的. 此峰的强度相对于未功能化的 MCM-41 也是减弱的. 峰的强度减弱, 表明 MCM-41 表面的羟基数目在减少, 同时氨基被连接到 MCM-41 表面, 两者综合的结果, 造成这两处吸收峰的强度减弱.  $2930\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个小峰, 对应于  $\text{CH}_2$  的伸缩振动峰;  $670\text{ cm}^{-1}$  处出现的小峰, 对应于  $\text{CH}_2$  的摇摆振动峰, 表明 MCM-41 表面被成功地有机胺功能化, 接枝上了  $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ . 有机功能化的 MCM-41 固载  $\text{RuCl}_3$  后, 还在  $603\text{ cm}^{-1}$  处出现 Ru-N 的吸收峰, 这表明了有机胺功能化后的载体上的  $\text{RuCl}_3$  的顺利固载.

## 2.5 TEM 结果

图4是 MCM-41 有机胺功能化前后和固载

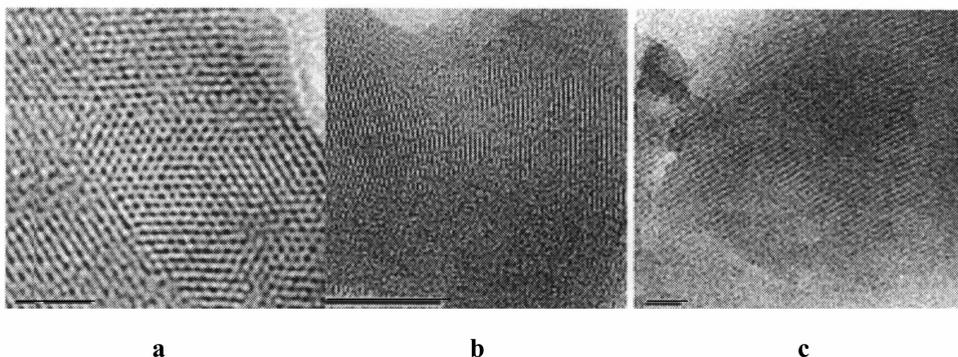


图4 MCM-41 有机胺功能化前后和固载  $\text{RuCl}_3$  后的的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of MCM-41 before functionalization, after functionalization and after immobilization

a: MCM-41; b: MCM-41-( $\text{CH}_2$ ) $_3$ NH $_2$ ; c: MCM-41-( $\text{CH}_2$ ) $_3$ NH $_2$ -RuCl $_3$

$\text{RuCl}_3$  后的高分辨透射电镜照片, 可以清晰地看到有机胺功能化后以及固载  $\text{RuCl}_3$  后的 MCM-41 仍保持着较规整的六方有序性结构, 但是这些处理过程也在一定程度上对 MCM-41 载体的结构造成了损伤, 使其电镜照片逐渐模糊, 孔道结构也不如纯的 MCM-41 清晰完整.

以上 XRD、比表面积测定、元素分析、TG、FT-IR 和 TEM 的测定结果均表明, MCM-41 的有机胺功能化及  $\text{RuCl}_3$  固载过程顺利进行而六方有序结构特征基本保持.

## 2.6 功能化介孔分子筛固载 Ru 基催化剂反应活性

我们分别以  $\text{RuCl}_3$  (均相)、MCM-41-( $\text{CH}_2$ ) $_3$

$\text{NH}_2$ - $\text{RuCl}_3$  (固载) 为催化剂前体, 以  $\text{PPh}_3$  为配体, 在  $\text{CO}_2$  加  $\text{H}_2$  合成  $\text{HCOOH}$  反应中, 两者的活性比较见表 3.

从表 3 中可以看出, 将固载催化剂 (第 2 行) 用于  $\text{CO}_2$  加  $\text{H}_2$  合成  $\text{HCOOH}$ , 所显示的活性优于相应的均相催化剂 (第 1 行). Pugin 等人<sup>[16]</sup> 的研究发现, 均相催化剂由于活性中心易发生聚集而使催化剂的活性降低. 将均相催化剂固载化, 由于载体的作用, 使得催化剂活性位分散, 并且相互之间的聚集作用减少. 所以我们认为, 对于固载于 MCM-41-( $\text{CH}_2$ ) $_3$ NH $_2$  上的  $\text{RuCl}_3$ , 由于固载化使活性位彼此分开, 防止了相互作用而失活, 从而提高了其活

表3 Ru 基催化剂固载前后活性比较

Table 3 Catalytic activity of the ruthenium catalyst before and after immobilization

Entry	Catalyst	HCOOH			
		Yield (mmol)	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )	Selectivity (%)
1	RuCl <sub>3</sub> + PPh <sub>3</sub>	9.24	462	462	100
2	MCM-41-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -RuCl <sub>3</sub> + PPh <sub>3</sub>	20.44	1 022	1 022	100

Reaction conditions: ruthenium content = 0.02 mmol; reaction temperature = 80 °C; H<sub>2</sub> pressure = 4.0 MPa; total pressure = 16.0 MPa; reaction time = 1 h; ligand = PPh<sub>3</sub>; PPh<sub>3</sub>/Ru (mol ratio) = 10: 1; solvent = 20 mL ethanol; base = 5 mL N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; stirring rate = 250 r · min<sup>-1</sup>

<sup>a</sup> TON: turnover number, mol of HCOOH/mol of Ru

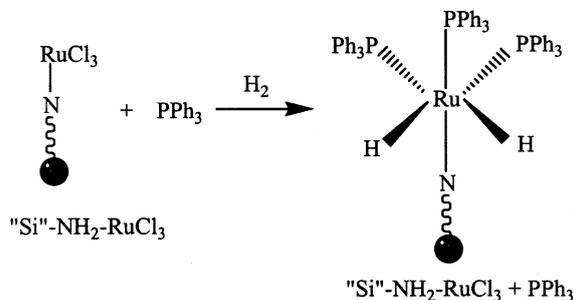
<sup>b</sup> TOF: turnover frequency, TON/h, mol of HCOOH/mol of Ru/h

性. 即可归因于所谓的“活性位分离”(site-isolation)作用.

根据 XPS 和 IR 的测试结果, 我们曾推测有机胺功能化的气相法 SiO<sub>2</sub> 与 PPh<sub>3</sub> 的反应过程, 即原位合成的固载 Ru 配合物的生成过程如式 2 所示<sup>[17]</sup>, 而对于有机胺功能化的 MCM-41 上的固载 Ru 配合物的结构, 还有待于我们进一步的实验来证实.

## 2.7 固载催化剂的重复再用性

反应结束后, 将高压釜中取出的样品加热到反应温度, 再将固体催化剂过滤与液相分离, 用无水乙醇洗涤, 重复使用. 重复实验的反应条件与新鲜催化剂相同, 但是不再加入配体 PPh<sub>3</sub>, 因为在新鲜



Scheme 2 The production of immobilized Ru catalyst prepared by in situ synthesis method

催化剂反应后原位生成了具有催化活性的 Ru 配合物. 表 4 是重复使用的催化剂上的 CO<sub>2</sub> 加 H<sub>2</sub> 的反应

表 4 重复使用的固载催化剂上的 CO<sub>2</sub> 加 H<sub>2</sub> 的反应活性Table 4 The catalytic results of CO<sub>2</sub> hydrogenation with reused immobilized catalysts

Entry	Catalyst	PPh <sub>3</sub> /Ru (mol ratio)	HCOOH	
			TOF (h <sup>-1</sup> )	Selectivity (%)
1	MCM-41-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -RuCl <sub>3</sub> + PPh <sub>3</sub>	10: 1	1 022	100
2	Recycle-1	0	876	100
3	Recycle-2	0	851	100

Reaction conditions: ruthenium content = 0.02 mmol; reaction temperature = 80 °C; H<sub>2</sub> pressure = 4.0 MPa; total pressure = 16.0 MPa; reaction time = 1 h; solvent = 20 mL ethanol; base = 5 mL NEt<sub>3</sub>; stirring rate = 250 r · min<sup>-1</sup>

活性. 连续使用三次, HCOOH 的 TOF 值依次为 1022 h<sup>-1</sup>、876 h<sup>-1</sup> 和 851 h<sup>-1</sup>, 表明该催化剂具有较好的回收再用性能. 而有机胺功能化的气相法 SiO<sub>2</sub> 上的固载 Ru 基催化剂重复使用三次后, HCOOH 的 TOF 值依次为 656 h<sup>-1</sup>、612 h<sup>-1</sup> 和 600 h<sup>-1</sup><sup>[18]</sup>.

用 ICP-AES 测定了该重复使用的催化剂上的 Ru 含量, 结果见表 5. 可以看出, Ru 从载体上的流失可以忽略.

我们也考察了反应后的液相, 即固体催化剂过滤后的滤液的反应性能, 将其用于 CO<sub>2</sub> 加 H<sub>2</sub> 反应的活性评价, 显示无催化活性, 这个结果也证实了催

化剂的流失可以忽略.

表 5 ICP-AES 测定的重复使用的催化剂上的 Ru 含量

Table 5 The Ru content of reused catalyst measured by ICP-AES

Sample	Ru content (× 10 <sup>-2</sup> g/g catalyst)
Fresh catalyst	0.339
Filtered catalyst after first run	0.306
Filtered catalyst after second run	0.298

## 3 结 论

通过介孔分子筛 MCM-41 与 γ-胺丙基三甲氧基

硅烷的表面硅烷化反应, 对 MCM-41 进行了有机胺功能化. XRD、比表面积测定、元素分析、TG、FT-IR 和 TEM 的测定结果均表明, MCM-41 的有机胺功能化顺利进行, 并且仍保持着较规整的六方有序介孔结构. 在有机胺功能化的 MCM-41 上固载 Ru 基催化剂, 并将其用于 CO<sub>2</sub> 加 H<sub>2</sub> 合成 HCOOH, 所显示的活性优于相应的均相催化剂. 催化剂重复使用实验表明, Ru 从载体上的流失可以忽略, 该催化剂具有较好的回收再用性能.

### 参考文献:

- [1] Laspéras M, Llorett T, Chaves L, *et al. Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1997, **108**: 75 ~ 82
- [2] Diaz I, M rquez-Alvarez C, Mohino F, *et al. J. Catal.* [J], 2000, **193**: 295 ~ 302
- [3] Shimizu K, Koizumi S, Hatamachi T, *et al. J. Catal.* [J], 2004, **228**: 141 ~ 151
- [4] Kosslick H, M nnich I, Paetzold E, *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* [J], 2001, **44 ~ 45**: 537 ~ 545
- [5] Stein A, Brian J M, Rick C S. *Adv. Mater.* [J], 2000, **12**: 1 403 ~ 1 419
- [6] Wight A P, Davis M E. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 3 589 ~ 3 614
- [7] Vinu A, Hossain K Z, Ariga K. *J. Nanosci. Nanotech.* [J], 2005, **5(3)**: 347 ~ 371
- [8] Liu Jian(刘 健), Yang Qi-hua(杨启华), Zhang Lei(张 磊), *et al. Prog. In. Chem.* (化学进展)[J], 2005, **17(5)**: 809 ~ 817
- [9] Corma A, Garcia H. *Adv. Synth. Catal.* [J], 2006, **348**: 1 391 ~ 1 412
- [10] Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**: 3 216 ~ 3 251
- [11] Zhan Wang-cheng(詹望成), Lu Guan-zhong(卢冠忠), Wang Yan-qing(王艳芹). *Chem. Ind. Eng. Prog.* (化工进展) [J], 2006, **25(1)**: 1 ~ 7
- [12] Jessop P G, Hsiao Y, Ikariya T. *J. Am. Chem Soc.* [J], 1996, **118(2)**: 344 ~ 355
- [13] Kröcher O, Köppel R A, Baiker A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* [J], 1997, 453 ~ 454
- [14] Kr cher O, K ppele R A, Fr ba M, *et al. J. Catal.* [J], 1998, **178**: 284 ~ 298
- [15] Kr cher O, K ppele R A, Baiker A. *J. Mol. Catal.* [J], 1999, **140**: 185 ~ 193
- [16] Pugin B, M ller M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1993, **78**: 107 ~ 114
- [17] Zhang Yi-ping(张一平), Fei Jin-hua(费金华), Yu Ying-min(于英民), *et al. Acta. Chimica. Sinica.* (化学学报). [J], In press
- [18] Zhang Yi-ping(张一平), Fei Jin-hua(费金华), Yu Ying-min(于英民), *et al. Acta. Chimica. Sinica.* (化学学报). [J], 2006, **64(9)**: 845 ~ 850

## Surface Amino Functionalization of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 and Application

ZHANG Yi-ping<sup>1,2</sup>, ZHOU Chun-hui<sup>1</sup>, FEI Jin-hua<sup>3</sup>, YU Ying-min<sup>3</sup>, ZHENG Xiao-ming<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Department of Chemistry, Zhejiang Education Institute, Hangzhou 310012, China; 3. Institute of Catalysis, Xixi Campus, Zhejiang University. Hangzhou 310028, China)

**Abstract:** The amino-functionalized mesoporous molecular sieve was prepared by using  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane to react with MCM-41. The results of XRD, surface area, elemental analysis, TG, FT-IR and TEM indicated the successful tethering of organic amino group to the MCM-41 while the hexagonal structural character was mostly retained. We prepared ruthenium based catalyst supported on functionalized MCM-41, and use it to the CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid. The results indicated that the immobilized ruthenium catalyst not only overcame the disadvantage of difficult separation from the reaction system and can be reusable, but also obtained higher activity than homogeneous counterparts.

**Key words:** Functionalization; Silylation; Mesoporous molecular sieve MCM-41; Formic acid