

文章编号: 1001-3555(2007)02-0115-07

锌对非晶态 Co-B 合金的改性及催化肉桂醛加氢为肉桂醇的研究

刘自力^{1,2}, 刘其海², 汪鹏华², 黄朋勉³, 曾令民⁴

(1. 广州大学 化学化工学院, 广东 广州 510006; 2. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004;

3. 天津大学 药学院, 天津 300072; 4. 广西大学 材料科学研究所, 广西 南宁 530004)

摘要: 采用 KBH_4 还原法制备了非晶态 Co-B 和 Co-Zn-B 催化剂, 以肉桂醛选择加氢制肉桂醇为探针反应, 研究了 Zn 对 Co-B 非晶态催化剂的修饰改性作用, 并采用 XRD、DSC、XPS、和 H_2 -TPD 对催化剂进行了表征. 研究表明, 少量的 Zn 没有改变 Co-B 催化剂的非晶结构, 但提高了催化剂主体的热稳定性, 其中 1% 的 Zn 可使 Co-B 非晶态催化剂主体结晶放热峰提高 12 K, 并在 665 K 出现新的 H_2 脱附峰, 说明催化剂因掺入锌形成了新的氢吸附中心, 锌在催化剂中以金属态和氧化态两种形式存在. 催化剂的整体均衡而局部电子分布不均衡的缺陷势结构增强了对肉桂醛分子 C=O 双键 O 原子的侧链偶合吸附与金属氧化物的金属离子对羰基的极化作用协同活化了肉桂醛的 C=O 双键, 提高了催化剂对 C=O 双键的加氢选择性. 加氢反应工艺条件及催化剂寿命研究表明, 适宜的反应温度为 413 K, 氢压为 2.5 MPa, 反应时间为 3.0 h, 肉桂醇的最高产率可达 84.0%, 并具有较好的催化稳定性.

关键词: 非晶态 Co-B 合金; 锌; 肉桂醛; 肉桂醇; 选择加氢

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

肉桂醇(CMO)作为香料、药物、食品及其它精细化工产品生产的重要原料和中间体在有机合成中有着广泛应用. 目前肉桂醇的生产通常采用热苛性碱溶液处理天然苏合香油、秘鲁香胶和肉桂油, 或采用异丙烷基铝还原制得, 这种方法生产成本低, 环境污染严重^[1, 2], 而采用多相催化法由肉桂醛(CMA)还原制备肉桂醇可克服上述缺点. 目前研究较多的催化剂主要有 $\text{Ir}^{[3]}$ 、 $\text{Ru}^{[4]}$ 、 $\text{Rh}^{[5]}$ 、 $\text{Pt}^{[6]}$ 、杂多酸盐修饰骨架 $\text{Ni}^{[7]}$ 、改性铜基催化剂^[8]、负载型的钴催化剂^[9, 10] 和非晶态 Co-B 合金催化剂^[11] 等.

非晶态合金由于具有独特的几何结构和电子态, 使其在催化应用上具有优良的催化性能. 研究表明^[12], 采用共还原法在二元非晶态合金中引入第三金属组分可以一定程度地调节非晶态合金的电子性质或非晶无序结构, 达到改善二元非晶态合金催化性能的目的. 裴燕^[13] 等人研究了 Zn 对非晶态 Co-B 催化剂巴豆醛选择性加氢的影响, 得出锌提高了非晶 Co-B 催化剂对巴豆醇的选择性. 本文以催化剂活性中心的调变为重点, 研究了 Zn 对 Co-B 非

晶态合金的修饰改性作用, 考察了肉桂醛在 Zn 改性非晶 Co-B 催化剂上加氢为肉桂醇的反应, 得到了一系列规律性的认识.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共还原法, 并参照文献[11]制备 Co-B 非晶态合金催化剂和 Zn 改性的非晶态 Co-Zn-B 合金催化剂. 掺杂 Zn 组分摩尔分数计算为 $\chi_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} / (n_{\text{Zn}} + n_{\text{Co}}) \times 100\%$.

1.2 肉桂醛加氢反应及产物分析

肉桂醛加氢反应及产物分析可参见文献[14].

1.3 催化剂的差示扫描实验

采用美国 Perkin Elmer 公司的 DSC6200 差示扫描量热仪(DSC)分析催化剂的热稳定性. 测试时用高纯 N_2 气对样品进行保护, 氮气流速为 25 mL/min, 升温速率为 10 K/min.

1.4 氢吸附脱附 (H_2 -TPD) 实验

氢吸附脱附实验在 PX200 多功能催化剂表征

收稿日期: 2006-03-14; 修回日期: 2006-05-17.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20266001)和广西高校百名中青年学科带头人资助项目(No. [2002]467).

作者简介: 刘自力, 男, 生于 1965 年, 教授.

系统(天津鹏翔科技有限公司)上进行. 实验前将密封保存在无水乙醇中的催化剂在缓慢流动的 N_2 气氛保护下放置 1 h, 以吹干催化剂表面上的乙醇. 待样品晾干后, 准确称取 0.1 g, 并迅速转移到吸附脱附系统的样品管中, 通入高纯 N_2 (99.999%) 气, 在 423 K 的温度下吹扫 2 h. 然后关闭样品管气体出口阀, 把气体进气口三通阀转到抽真空系统, 在 423 K、 1.33×10^{-3} Pa 条件下, 对催化剂样品真空处理 1 h. 然后降温至 303 K 以下, 停止抽空, 并通入高纯 H_2 (99.999%), 以 30 mL/min 的流速吹扫催化剂 20 min. 完毕后, 关闭气体出口阀, 使样品在 0.2 MPa 的 H_2 压下吸氢 1 h. 然后切换 N_2 气, 以 20 mL/min 的流速吹扫样品表面物理吸附的 H_2 至基线平稳, 然后将催化剂样品以 10 K/min 的速率从室温(303 K)升温至 873 K, 由热导池检测器(TCD)对脱附尾气进行在线跟踪.

1.5 催化剂的 XRD 和 XPS 测试

XRD 测试在 Rigaku D/MAX2500V 型粉末 X-射线衍射仪(日本)上进行, 用 Cu $K\alpha$ 射线源摄谱, 扫描范围 $5.0 \sim 65.0^\circ$, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$, 管电压 44 kV, 管电流 200 mA.

XPS 测试在美国 PE 公司的 PHI-1600 ESCA 光电子能谱仪上进行. 电压为 15 kV, 功率为 250 W, 光源为 Mg $K\alpha$ ($E_b = 1253.3$ eV), 真空度优于 2.7×10^{-6} Pa, 以污染碳 C_{1s} 电子结合能 284.6 eV 校准电荷效应.

表 1 肉桂醛在不同含量的 Zn 改性的非晶态 Co-B 催化剂上加氢性能比较

Table 1 Performance of Co-B catalysts modified by Zn on hydrogenation of CMA^a

$\chi_{Zn} (\%)^b$	Conversion of CMA (%)	Selectivity (%)				Yield of CMO (%)
		CMO	HCMA	HCMO	Others	
0	97.4	67.5	6.0	22.3	4.2	65.7
0.1	98.6	67.3	7.8	20.9	4.0	66.4
0.5	98.6	73.0	4.5	18.0	4.5	71.9
1.0	97.3	82.9	2.3	10.9	4.0	80.7
5.0	97.3	76.2	0.4	18.2	5.2	74.2
8.0	93.4	71.8	5.8	17.1	5.3	67.1

a: Reaction condition: 3 mL CMA, 27 mL Isopropyl alcohol, 0.5 g catalyst, $P_{H_2} = 2.0$ MPa,

T = 423 K, Reaction Time = 3 h, Stirring rate = 1 100 r/min

b: $\chi_{Zn} = n_{Zn} / (n_{Zn} + n_{Co}) \times 100\%$

示. 从表 1 可看出, 随着催化剂中 Zn 掺杂量的增加, 肉桂醇的选择性先升后降, 当 Zn 掺杂量为 1% 时, 选择性达到最高 82.9%, 比未添加 Zn 的 Co-B 催化剂提高了 15.5%, 肉桂醇产率也到达最高, 为

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

为确定催化剂的晶相结构, 对其进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示. 图 1 为不同含量锌改性的金

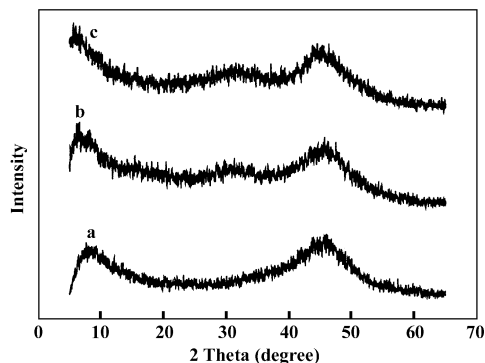


图 1 不同 Zn 含量 Co-B 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of various Zn content Co-B catalyst

(a) Co-B, (b) 1% Co-Zn-B, (c) 5% Co-Zn-B

属剂的 XRD 谱图, 由图 1 可知, Co-B 催化剂和锌改性的 Co-B 催化剂均不出现尖锐的衍射峰, 只在 45° 附近出现弥散的金属钴特征峰, 表明催化剂均为非晶态结构^[15]. 当 Zn 的添加量增加时, 2θ 在 $30 \sim 40^\circ$ 之间出现很弱的弥散峰, 说明锌对非晶态 Co-B 催化剂产生影响, 但没有破坏 Co-B 催化剂的非晶结构.

2.2 Zn 掺杂量对 Co-B 催化剂加氢性能的影响

在同等反应条件下考察了不同 Zn 掺杂量对 Co-B 催化剂肉桂醛加氢性能的影响, 结果如表 1 所

80.7%, 比未添加 Zn 的 Co-B 催化剂提高了 15.0%. 进一步提高 Zn 含量, 催化剂对肉桂醇的选择性出现较大幅度的下降, 所以 Zn 的适宜掺杂量为 1% (摩尔分数).

2.3 催化剂反应条件的考察

以锌掺杂量 1% (摩尔分数) 的 Co-Zn-B 非晶态合金为催化剂, 考察反应温度、反应压力和反应时间等催化反应工艺条件。

2.3.1 反应温度的影响 反应温度与肉桂醛的转化率以及肉桂醇的选择性的关系如图 2 所示。从图

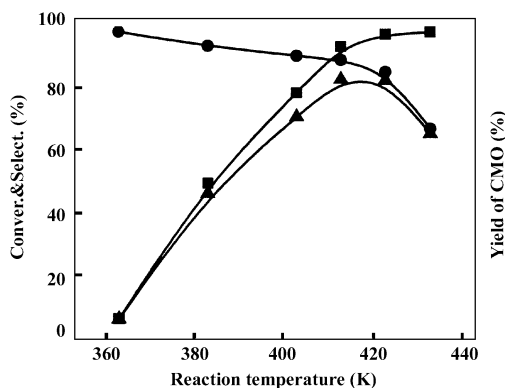


图 2 反应温度对肉桂醛加氢反应的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on hydrogenation of CMA

(■) Conversion of CMA; (●) Selectivity of CMO;
(▲) Yield of CMO

Reaction conditions: 3 mL CMA, 27 mL Isopropyl alcohol,
0.5 g catalyst, $P_{H_2} = 2.0$ MPa,
Reaction Time = 3 h, Stirring rate = 1 100 r/min

2 可知, 肉桂醛的转化率和肉桂醇的选择性随着反应温度的变化很明显。随着反应温度的升高, 肉桂醛转化率几乎呈线性上升, 而肉桂醇选择性缓慢下降。当温度达到 433 K 时, 肉桂醛的转化率达到 97.5%, 而肉桂醇选择性下降很快, 从 84.8% 下降到 66.5%, 肉桂醇的产率从 82.1% 下降到 64.9%, 降幅为 17.2%, 说明过高的反应温度对肉桂醇的收率不利。从图 2 可知, 适宜的反应温度为 413 K, 此时肉桂醛的转化率为 92.9%, 肉桂醇的选择性为 88.6%, 肉桂醇产率为 82.4%。

2.3.2 反应压力的影响 肉桂醛的加氢反应在较低温度和一定压力下进行, 反应体系为气-液-固三相体系。提高氢气压力可增大氢气在液相中的溶解度, 进一步影响催化反应速度, 其影响如图 3 所示。

提高氢气压力, 则增加液相中氢气浓度, 从而加快催化反应速度。从图 3 可知, 反应压力从 1 MPa 提高到 3 MPa, 肉桂醛的转化率从 35.3% 提高到 92.8%, 说明肉桂醛的转化率受反应压力的影响很明显, 但肉桂醇选择性受氢气压力的影响较小, 肉桂

醇的选择性仅在 85.0% 与 89.3% 之间变动。由图 3

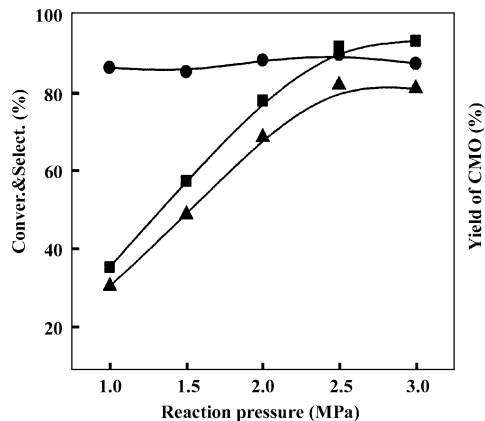


图 3 反应压力对肉桂醛加氢反应的影响

Fig 3 Effect of reaction pressure on hydrogenation of CMA

(■) Conversion of CMA; (●) Selectivity of CMO;
(▲) Yield of CMO

Reaction condition: 3 mL CMA, 27 mL Isopropyl alcohol,
0.5 g catalyst, $T = 413$ K, Reaction Time = 3 h,
Stirring rate = 1 100 r/min

可知, 当氢气压力达到 2.5 MPa 后, 再增加氢气压力, 肉桂醛的转化率增加很小, 所以适宜的反应压力为 2.5 MPa。

2.3.3 催化剂反应稳定性考察 对于工业催化剂的研制来说, 其活性寿命是走向工业应用的关键数据, 为此对锌掺杂量 1% (摩尔分数) 的 Co-Zn-B 非晶态合金催化剂进行了每次反应 3 h, 连续进行 12 次反应的催化剂稳定性评价实验, 其实验结果如图 4 所示。由图 4 可知, 催化剂的活性第 1 次使用可达到 97.3%, 在前面 3 次循环使用阶段, 活性均较前一次有所降低, 为催化剂的成熟阶段。第 4 次至第 9 次的循环使用阶段催化性能变化趋于平稳, 认为是催化剂的稳定阶段, 在此使用阶段 CMO 的产率保持在 77% ~ 79% 之间波动。从第 10 次使用开始, 催化剂的活性和选择性均呈现明显下降, 当反应次数达到 12 次时, CMA 的转化率下降到 80.4%, CMO 选择性下降到 73.2%, 所以, 从第 10 次至第 12 次的使用阶段为催化剂的失活阶段。所以从实验可知, 非晶态 Co-Zn-B 催化剂在肉桂醛的选择性加氢反应中可循环使用 9 次保持不失活, 说明催化剂具有较好的催化稳定性。

2.4 锌对非晶态 Co-B 催化剂热稳定性的影响

采用差示扫描量热仪 (DSC) 分析催化剂的热稳

定性, 所得结果如图 5 所示. 从图 5 可看出, 非晶态 Co-B 催化剂出现两个晶化放热峰, 分别在低温区

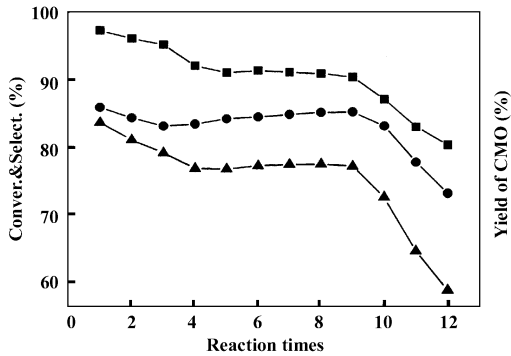


图 4 非晶态 Co-Zn-B 催化剂转化率和选择性随反应次数的变化关系

Fig. 4 Variation of conversion and selectivity of amorphous Co-Zn-B catalyst with reaction times

(■) Conversion of CMA; (●) Selectivity of CMO;
(▲) Yield of CMO

Reaction conditions: CMA: Isopropyl alcohol = 1:9 (V),
6 mL CMA/1g catalyst, $P_{H_2} = 2.5$ MPa, $T = 413$ K,
Stirring rate = 1 100 r/min, Reaction Time/each times = 3 h

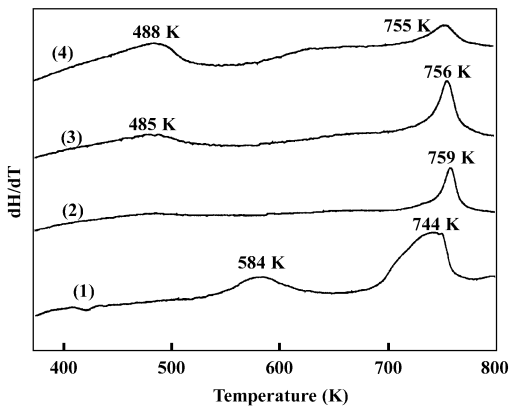


图 5 不同 Zn 含量 Co-Zn-B 非晶态合金催化剂的 DSC 谱图

Fig. 5 DSC curves of various Zn -content (χ_{Zn} , mole rate) Co-Zn-B amorphous alloy catalysts

(1): $\chi_{Zn} = 0\%$, (2) $\chi_{Zn} = 0.5\%$,
(3) $\chi_{Zn} = 1\%$, (4) $\chi_{Zn} = 5\%$

(585 K) 和高温区 (744 K). 低温结晶放热峰很弱, 是小峰. 注意到当锌含量为 0.5% 时, 低温峰结晶放热峰几乎消失, 但高温结晶峰同样在预定的区域内出现, 结合后续 XPS 分析得知的催化剂是一个由原子态和氧化态共存的多元体系, 所以低温结晶放热峰很可能不是不稳定化合物的结晶放热峰, 而不是非

晶态 Co-B 的分步结晶放热峰. 由图 5 可知, 高温结晶放热峰较强, 是催化剂的主体发生结晶时形成的放热峰. 锌的加入使得这两个峰产生偏移, 低温结晶放热峰的温度更低, 高温结晶放热峰的温度更高. 当锌的摩尔含量为 1% 时, 低温结晶放热峰的温度降低了 99 K, 高温结晶放热峰提高了 12 K. 由于高温结晶放热峰是主峰, 说明少量的锌有利于提高 Co-B 催化剂的热稳定性. 但随锌含量进一步增大时, 催化剂的低温放热峰峰高增加, 高温放热峰峰高降低, 说明过量的锌会导致催化剂热稳定性的降低.

2.5 锌对非晶态 Co-B 催化剂的 H_2 -TPD 的影响

对于金属催化剂来说, 催化剂的吸氢特性是很重要的参数, 为此对不同 Zn 掺杂量的催化剂进行氢吸附程序升温脱附实验, 所得结果如图 6 所示. 图 6

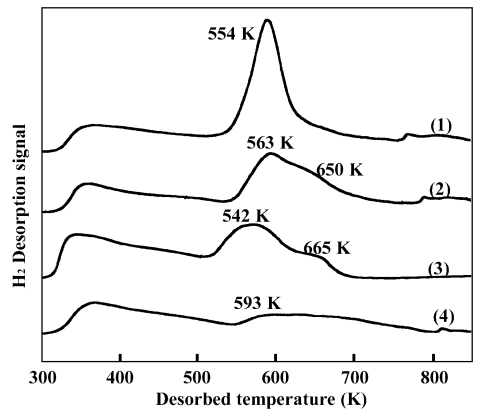


图 6 不同 Zn 含量 Co-Zn-B 非晶态合金催化剂的 H_2 -TPD 谱图

Fig. 6 H_2 -TPD profiles of various Zn -content (χ_{Zn} , mole rate) Co-Zn-B amorphous alloy catalysts

(1): $\chi_{Zn} = 0\%$, (2) $\chi_{Zn} = 0.5\%$,
(3) $\chi_{Zn} = 1\%$, (4) $\chi_{Zn} = 5\%$

表明, 催化剂 H_2 -TPD 的最高氢脱附温度为 665 K, 而 DSC 分析得知催化剂主体的晶化温度在 744 K 以上, 说明在 700 K 以下的 TPD 实验未破坏催化剂的非晶结构, 李和兴等人^[16]采用 CO 为探针分子的 TPD 实验也未破坏非晶态 Co-B 催化剂结构, 所以我们设计了 H_2 -TPD 实验, 研究非晶态催化剂对氢的活化情况.

由程序升温脱附实验原理可知, H_2 -TPD 谱图的脱附峰对应着不同吸附态的氢. 由图 6 可知, 催化剂在 300 ~ 341 K 出现弱峰, 这些峰不仅脱附温度低, 而且脱附峰很小, 是催化剂表面物理吸附的氢分

子. 从图6可看出, Co-B 催化剂只有一种化学吸附态的氢, 脱附峰温为 554 K. 但加入锌后, 脱附峰分裂为 2 个峰, 新增的脱附峰对应着新的催化剂活性中心, 且新增的脱附峰随锌含量的增加而升高, 当锌含量(摩尔分数)由 0.5% 增加至 1% 时, 新增脱附峰温由 650 K 升至 665 K, 说明氢与催化剂的作用力加强了, 但继续增加锌含量, 则该峰继续向高温方向移动, 原中温阶段的脱附峰与高温阶段的脱附峰合并, 形成一个跨度很宽的平头峰, 说明锌含量太高的催化剂与氢的作用力太强了, 吸附的氢很难脱附出

来, 强结合的氢只能在很高的温度下才能脱附, 导致脱附峰峰形矮, 并向高温方向移动. 根据多相催化反应规律, 催化剂对反应物吸附强度太强或太弱都会导致催化活性下降, 所以 Zn 通过调节非晶态 Co-B 催化剂的氢吸附强弱来改变其催化性能.

2.6 锌对非晶态 Co-B XPS 光电子能谱的影响

为了了解催化剂组成元素的化学状态, 对 Co-B 催化剂和锌改性的 Co-B 催化剂进行了 X 射线光电子能谱分析, 所得结果如图 7 所示. 将图 7 的实验结果与元素的标准结合能数据^[17]比较可看出, 催化

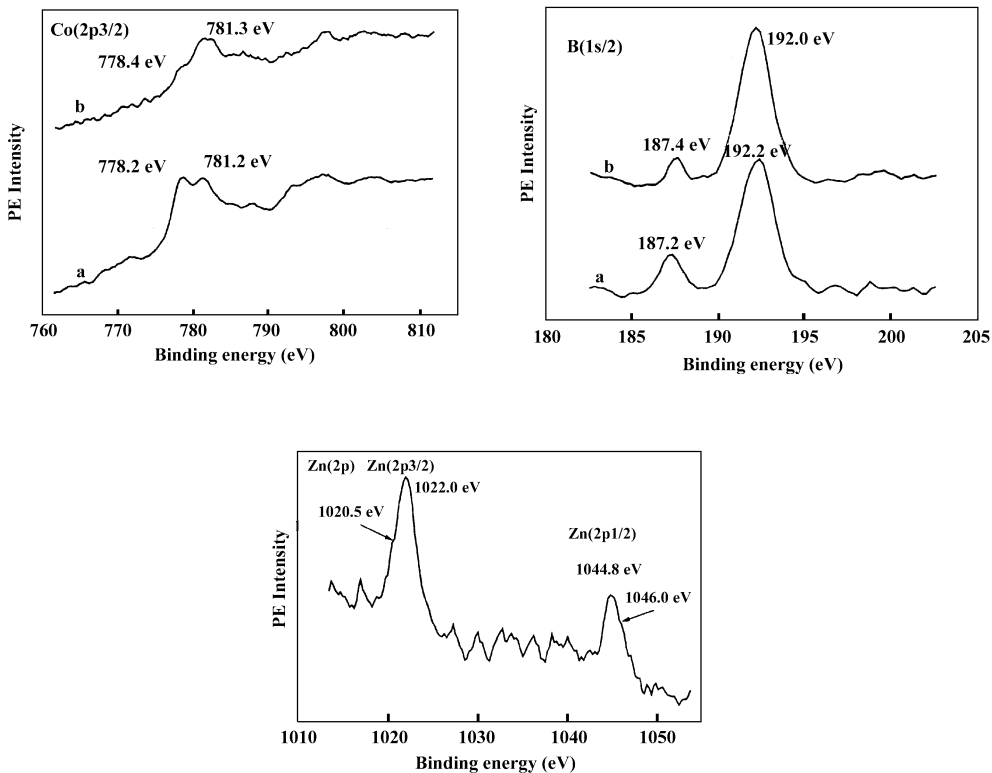


图 7 非晶态 Co-B(a) 和非晶态 Co-Zn-B(b) 的 XPS 图谱
Fig. 7 XPS spectra of Co-B(a), Co-Zn-B(b) amorphous catalysts

剂的 Co(2p3/2) 的 XPS 图谱位于 778.2 eV 的峰与金属钴的标准结合能(778.3 eV)接近, 归属为金属钴的 Co(2p3/2) 电子结合能, 位于 781.2 eV 的峰与氧化态钴的标准电子结合能(781.1 eV)接近, 归属为氧化态的钴, 所以催化剂中钴有金属态和氧化态两种存在形式, 这与邓景发等人^[18]在非晶态的 Co-B 催化剂的 XPS 研究中观察到的实验现象是一致的. B(1s) 的 XPS 谱图出现两个强峰, 结合能分别为 187.2 eV 和 192.2 eV, 分别归属为原子态硼和氧化态硼 B1s 轨道的电子结合能, 说明催化剂中的硼

也是以两种状态存在. 由图 7 中的 Zn(2p) 的 XPS 图谱可见, 在结合能为 1 022.0 eV 和 1 044.8 eV 处出现两个高强度谱峰, 并分别在 1 020.5 eV 和 1 046.0 eV 处伴有肩峰, 参照文献^[19], 并比较元素标准结合能数据^[17]可知, 位于 1 022.0 eV 和 1 044.8 eV 的峰分别归属于氧化态锌 Zn(2p1/2) 和 Zn(2p3/2) 的结合能, 位于 1 020.5 eV 和 1 046.0 eV 的肩峰归属于金属态锌 Zn(2p1/2) 和 Zn(2p3/2) 的结合能(金属 Zn(2p3/2) 标准结合能为 1 021.0 eV, 金属 Zn(2p1/2) 标准结合能为 1 045.0

eV),说明催化剂中除了大量的氧化态锌外,还有少量的金属锌存在. 催化剂中金属锌的 $Zn(2p_{3/2})$ 和 $Zn(2p_{1/2})$ 的结合能比标准金属锌的 $Zn(2p_{3/2})$ 和 $Zn(2p_{1/2})$ 的结合能分别偏移了 0.5 eV 和 1.0 eV,说明金属态的锌的核外电子产生偏移,处于失电子状态,而金属态钴的 $Co2P$ 的电子结合能偏移 -0.1 eV,说明金属钴处于得电子状态,这样非晶态的 Co-Zn-B 构成了三元体系整体均衡而局部电子分布不均衡的缺陷势,而不均衡的缺陷有利于对肉桂醛分子中的 $C=O$ 基中 O 原子的侧链偶合吸附^[20],同时金属氧化物的高氧化数金属离子对羰基产生极化作用,较好地活化了不饱和醛的羰基基团,为不饱和醛的羰基加氢做好了准备,所以 Zn 通过调节 Co-B 非晶态催化剂的电子结构和形成适量的金属氧化物种,来提高 Co-B 催化剂对不饱和醛中的羰基加氢性能.

3 结 论

3.1 在肉桂醛选择加氢合成肉桂醇的催化反应中,掺杂 Zn 提高了 Co-B 非晶态催化剂的活性和对肉桂醇的选择性,改善了催化剂的催化性能. Zn 的适宜掺杂量为 1% (摩尔分数). 在 Co-Zn-B 催化剂上,肉桂醛选择加氢合成肉桂醇的适宜工艺条件为:反应温度为 413 K,氢压为 2.5 MPa,反应时间为 3.0 h,肉桂醇的产率可达 84.0%,并且催化剂具有较好的稳定性.

3.2 少量 Zn 的引入虽使催化剂中少量化合物的结晶温度下降,但可提高催化剂主体的晶化温度,有利于增强催化剂的热稳定性,并可使催化剂形成了新的吸附强度更高的吸氢中心,提高了催化剂金属中心对氢的活化能力. 锌在催化剂中大部分以氧化态的形式存在,小部分以金属态 Zn 的状态存在.

参考文献:

- [1] Xu Ke-xun(徐克勋). Manual of Fine Organic Chemical Materials and Intermedia(精细有机化工原料及中间体手册)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986, **151**: 3 ~ 161
- [2] Zhang Si-gui(章思规). Preparation Manual of Fine Organic Chemical Products(精细有机化学品技术手册)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1994
- [3] Reyes P, Aguirre M C, Pecchi G, Fierro J L G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2000, **164**: 245
- [4] Baeza B B, Ramos I R, Ruiz A G. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2001, **205**: 227
- [5] Reyes P, Aguirre M C, Fierro J L G, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2002, **184**: 431
- [6] Delbecq F, Sautet P. *J. Catal.* [J], 2003, **220**: 115
- [7] Liu Bai-jun(刘百军), Cai Tian-xi(蔡天锡). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**(4): 270
- [8] Marchi A J, Gordo D A, Trasarti A F, Apestegu C R. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **249**: 53
- [9] Huang Peng-mian(黄朋勉), Liu Zi-li(刘自力). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(6): 444 ~ 447
- [10] Djerboua F, Benachour D, Touroude R. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2005, **282**: 123
- [11] Chen Xing-fan(陈兴凡), Xu Ye-ping(徐叶平), Cai Xia(蔡霞), et al. *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用) [J], 2002, **14**(3): 269
- [12] Shen Bai-rong(沈百荣), Fang Zhi-gang(方志刚), Fan Kang-nian(范康年). *J. Chem.* (化学学报) [J], 1999, **57**: 366
- [13] Pei Yan(裴燕), Fang Jing(方敬), Hu Hua-rong(胡华荣), et al. *J. Chem.* (化学学报) [J], 2005, **63**(4): 289
- [14] Liu Zi-li(刘自力), Huang Peng-mian(黄朋勉). *Fine Chem.* (精细化工.) [J], 2005, **22**(6): 447
- [15] J van Wonerghem, Morup S, Koch C J W, et al. *Nature* [J], 1986, **322**: 622
- [16] Li He-xing, Chen Xing-fan, Wang Ming-hui, et al. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2002, (225): 117
- [17] Liu Xi-yao(刘希尧). Analysis and characteristic of industry catalyst(工业催化剂分析表征测试) [M]. Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 1990
- [18] Wang Ming-hui(王明辉), Li He-xing(李和兴), Deng Jing-fa(邓景发). *J. Catal. (China)* (催化学报) [J], 1999, **20**(5): 548
- [19] Chen Jun(陈军), Zhang Liu(张 鑾), Kang Hui-min(康慧敏), et al. *Acta. Petrolei Sinica* (petroleum processing section)(石油学报: 石油加工) [J], 2000, **16**(5): 8
- [20] Li He-xing, Luo Hong-shan, Zhuang Li, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **203**: 26

Promotion Effect of Zn on Amorphous Co-B alloy and Their Catalytic Performance for Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol

LIU Zi-li^{1,2}, LIU Qi-hai², WANG Peng-hua², HUANG Peng-mian³, ZENG Ling-min⁴

(1. *Chemistry and Chemical Engineering College of Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;*

2. *Chemistry and Chemical Engineering College of Guangxi University, Nanning 530004, China;*

3. *College of Pharmaceuticals & Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*

4. *Institute of Materials Science, Guangxi University, Nanning 530004, China)*

Abstract: Amorphous Co-B and Co-Zn-B alloy catalysts were prepared by the method of chemical reduction with KBH_4 in aqueous solution. Zn promotion effect to Co-B catalyst and the performance of the Co-Zn-B catalysts were investigated by the selectivity hydrogenation of cinnamaldehyde (CMA) to cinnamyl alcohol (CMO). It was indicated from XRD and DSC that the presence of Zn could hardly change the amorphous structure of Co-B catalyst, and the peak of crystallization heat of 1% Co-Zn-B catalyst was 15 K higher than Co-B catalyst which revealed that suitable Zn-content was favorable to increase the thermal stability of Co-B catalyst. On the profile of H_2 -TPD, a new H_2 -desorption peak was observed at 655 K which showed that a new H_2 -absorption site was formed. The results of XPS showed that the Zn composition elements of Co-Zn-B amorphous catalyst were all existed at both states of reduction and oxidation. This chemical shift of binding energy caused a deficient potential formed that was equilibrium on the whole, but the electron distributing was unbalanced on part. The effect of the coupled absorption of this deficient site to the side-bond of $\text{C}=\text{O}$ group and the polarization effect of the oxide metal of Co-Zn-B catalyst to carbonyl increased the selective hydrogenation of $\text{C}=\text{O}$ group of the catalyst. The reaction conditions and stability were also investigated. The optimum reaction conditions was determined as T (temperature) = 413 K, P_{H_2} (H_2 pressure) = 2.5 MPa, and t (reaction time) = 3.0 h, and the highest yield of CMO reached 84.0%. The stability of the catalyst is excellent.

Key words: Amorphous Co-B alloy; Zn; Cinnamaldehyde; Cinnamyl alcohol; Selective Hydrogenation