

超声辅助化学还原法制备高活性 Co-B 非晶态合金催化剂

王成佐, 李 辉, 陈诵英, 李和兴¹⁾

(上海师范大学 化学系, 上海 200234)

摘 要: 采用超声辅助 KBH_4 化学还原 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 胶体法制备了粒径均匀的 Co-B 非晶态合金. 在乙腈液相选择性加氢制取乙胺反应中, 与传统化学还原法制备的 Co-B 非晶态合金催化剂相比, 该催化剂具有很高的催化活性. 这归因于其 Co 活性位的高度分散、Co 活性位对氢的强吸附, 以及 Co-B 非晶态合金间强电子相互作用.

关 键 词: 超声辐射; 化学还原法; Co-B 非晶态合金; 乙腈; 液相加氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

乙腈是丙烯腈生产的主要副产物, 约占丙烯腈产量的 10%. 随着丙烯腈生产规模日益扩大, 乙腈积压日趋严重, 因此, 围绕开发乙腈下游产品具有显著的经济和社会效益. 其中一条有效途径是通过选择催化加氢, 制备广泛应用于农药、表面活性剂和药物中间体等生产的乙胺^[1]. 非晶态合金催化剂具有长程无序、短程有序和高度配位不饱和等特点, 在催化氢化领域里得到广泛的研究和应用^[2]. 但是, 传统化学还原法^[3]制备的非晶态合金催化剂粒径分布不均匀, 粒子易团聚, 分散度不高, 制约了其工业应用. 本文尝试在超声波作用下 KBH_4 还原 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 胶体制备粒径均匀的 Co-B 非晶态催化剂, 以乙腈选择性加氢为目标反应考察其催化性能. 研究表明, 该催化剂在乙腈选择性加氢中显示出优良的催化活性. 采用 ICP, XRD, SEM, SEAD, XPS 和 H_2 -TPD 等手段对催化剂进行了系列表征, 初步探讨了该方法制得的非晶态合金催化剂的表面结构、表面电子态和催化性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

传统化学还原法^[3]制得的 Co-B 非晶态合金催化剂记为: Co-B-a.

在 283 K 下, 20 mL 0.05 g/mL 的 CoCl_2 与 200 mL 0.065 mol/L 的氨水充分反应形成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 胶

体溶液后, 加入 70 mL 浓度为 1.0 mol/L KBH_4 搅拌均匀, 然后用 20 kHz 50 W 的超声波引发还原反应, 得到的黑色沉淀物用二次蒸馏水反复洗涤至中性. 制得的催化剂记为: Co-B-b.

实验中所用的化学试剂及药品均为分析纯, 所有的溶液都在二次蒸馏水中配制.

1.2 催化剂表征

所制备的催化剂的体相组成由电感耦合等离子体光谱 (ICP-AES, Jarrell-Ash Scan 2000) 测定; 样品的非晶态结构采用 X-射线衍射 (XRD, Rigaku Dmax-3C, $\text{CuK}\alpha$ 为射线源) 和选区电镜 (SEAD, JEM-2010) 确定; 表面电子态通过 X-射线光电子能谱 (XPS, Perkin Elmer PHI 5000C/ESCT System, $\text{Al K}\alpha$ (1 486.6 eV) 为发射源) 进行分析; 样品的表面形貌和粒径用扫描电镜 (SEM, JEOL JSM-6380LV) 观察; 活性比表面积 (S_{act}) 采用氢吸附法 (Quantachrome CHEMBET-3000) 测定, 随后进行氢气-程序升温脱附 (H_2 -TPD) 实验.

1.3 活性测试

活性测试在 250 mL 的高压釜中进行, 反应条件: 10 mL 乙腈, 40 mL 乙醇, 1.0 g 催化剂, $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ MPa}$, $T = 383 \text{ K}$, 反应过程中溶液激烈搅拌 (搅拌速度 $> 1\,000 \text{ r/min}$), 此时基本上可忽略扩散效应的影响. 观察前 0.5 h 高压釜内氢气压力的变化, 采用理想气体状态方程计算初始吸氢速率, 并根据催

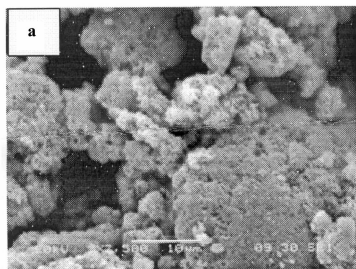
收稿日期: 2006-09-15; 修回日期: 2006-10-24.

基金项目: 国家科技部重大基础研究前期专项 (2005CCA01100)、上海市科委启明星计划 (05QMX1442)、上海市科委纳米专项基金 (0452 nm070 和 0552 nm036)、上海市重点学科项目 (T0402).

作者简介: 王成佐, 男, 生于 1979 年, 硕士研究生.

1) 通讯联系人, Tel: 021-64322272, E-mail: hexing-li@shnu.edu.cn.

化剂的质量和活性比表面积分别计算质量比活性 (R^m) 和面积比活性 (R^s), 反应过程中定时取样, 由 Agilent 1790 型气相色谱分析产物以确定转化率和选择性. 色谱条件: DB-1 毛细柱; 柱长 50 m; 采用程序升温, 起始温度 308 K, 起始时间 13 min, 升温速率为 20 K/min, 结束温度为 373 K, 停留 12 min; 氢



火焰检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 Co-B-a 和 Co-B-b 样品的扫描电镜照片, 从 SEM 照片可见, Co-B-a 和 Co-B-b 样品都成球

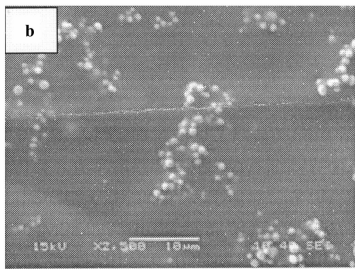


图 1 (a) Co-B-a 和 (b) Co-B-b 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of samples: (a) Co-B-a, (b) Co-B-b

形颗粒状. 但 Co-B-b 的分散性明显好于 Co-B-a, 粒径相对均匀, 而且表面较光滑. 颗粒分散、粒径均匀的 Co-B 样品的形成可归因于超声波独特的空化现象. 在超声波作用下, 液体气泡内产生 5 000 K 以上的高温 and 约 50 MPa 的高压^[4], 气泡爆炸产生强烈的冲击波和 400 km/h 以上的微射流. 空化泡内产生的高能可以引发 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 胶体与 KBH_4 的反应, 产生 Co-B 颗粒. 但是, 由于 Co^{2+} 形成了胶体, 该还原反应进行得比较缓慢^[5], 减少了由于剧烈放热反应引起的粒子团聚现象; 此外, 超声产生的冲击波还可

以使形成的 Co-B 颗粒在溶液中迅速分散, 也避免了粒子间的团聚. 由于还原过程中 BH_4^- 均匀分散在 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 胶体溶液中, 并且在超声条件固定的情况下各空化泡内的微环境相同, 因此形成的 Co-B 颗粒具有均匀的粒径分布.

XRD 表征结果表明, 新鲜制备的 Co-B-b 样品仅在 $2\theta \approx 45^\circ$ 处出现一个非晶态结构的特征弥散峰^[6], 其非晶态结构还可以通过选区电子衍射 (SAED) 进一步证实 (如图 2 所示). 与 Co-B-a 非晶态合金相似, 新鲜制备的 Co-B-b 样品具有非晶态合

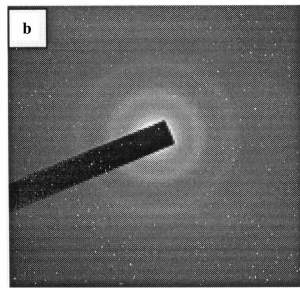
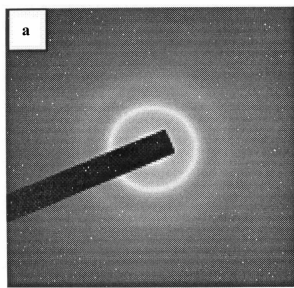


图 2 (a) Co-B-a 和 (b) Co-B-b 样品的 SAED 照片

Fig. 2 SAED photographs of samples: (a) Co-B-a, (b) Co-B-b

金结构特征的弥散环, 表明用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀 Co^{2+} 预先形成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 胶体和超声波处理均不改变 Co-B 样品的非晶态结构.

从图 3 样品的 XPS 图谱中看到, 所制得的样品中 Co 均以元素态存在, 而 B 物种存在两种状态, 分别为以 Co-B 合金形式存在的元素态 B (B^0) 和以 BO_2^- 或 B_2O_3 存在的氧化态 B (B^{ox}). 与纯 B 的标准结合能 (187.1 eV) 相比, Co-B-a 和 Co-B-b 样品中 B^0 的结合能均发生了正移, 表明 Co-B 非晶态合金

中, 部分电子由 B^0 转移给 Co. 但是, Co-B-b 样品中 B^0 结合能的正移 (1.7 eV) 比 Co-B-a 的 (1.1 eV) 大, 表明超声有利于增强 Co-B 非晶态合金间电子相互作用. 由于 Co 原子的尺寸远大于 B 原子, 故未见其结合能的明显变化^[5].

由图 4 可见, Co-B-a 样品在 429, 514 和 703 K 处具有 3 个脱附峰, 这表明该样品至少有 3 种 Co 活性位. 而 Co-B-b 样品中脱附峰的数目明显减少, 这表明 Co-B-b 具有更均匀的表面性质. 与 Co-B-a 相

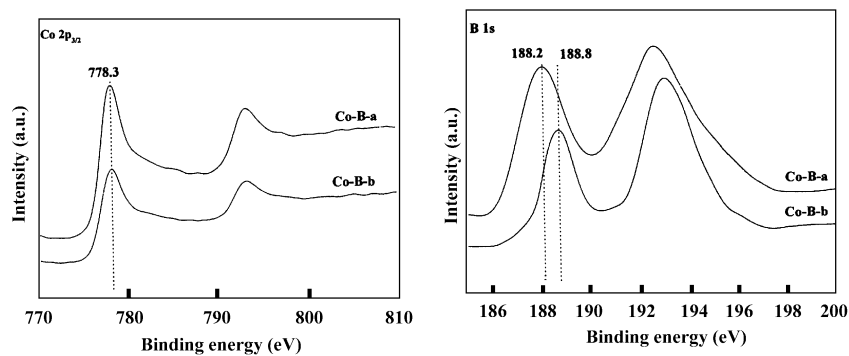


图 3 Co-B-a 和 Co-B-b 样品的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of the Co-B-a and Co-B-b samples

比,氢在 Co-B-b 表面的脱附具有较高的脱附温度,表明氢在 Co-B-b 上的吸附强度明显较大.此外,比较两个样品上单位质量 Co 的氢脱附峰面积可见,Co-B-b 具有较大的活性比表面积,该结果与下面的活性比表面积结果一致.

2.2 催化剂活性测试

表 1 为 Co-B-a 和 Co-B-b 非晶态合金催化剂的组成、活性比表面积(S_{act})以及在乙腈加氢制乙胺反应的活性数据.

由表 1 可见,Co-B-a 与 Co-B-b 具有相同的组成,表明制备方法不影响制得的非晶态合金的组成.

由图 5 乙腈加氢反应的结果,可以得到以下结

论:1. 反应产物包括乙胺(MEA)、二乙胺(DEA)和

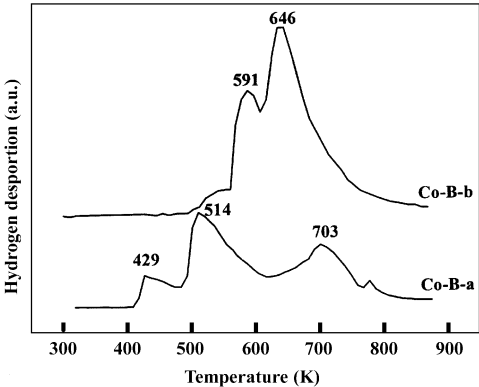


图 4 Co-B-a 和 Co-B-b 样品的 H₂-TPD 图谱

Fig. 4 H₂-TPD curves of the Co-B-a and Co-B-b samples

表 1 Co-B 非晶态合金催化剂的结构和催化性能

Table 1 Structural and catalytic properties of the Co-B amorphous alloy catalysts

Catalyst	Bulk composition (atom %)	S_{act} (m^2/g)	R^{m} ($\text{mmol}/\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Co}}$)	R^{s} ($\text{mmol}/\text{h} \cdot \text{m}_{\text{Co}}^2$)
Co-B-a	Co _{63.9} B _{36.1}	7.9	141.0	17.8
Co-B-b	Co _{63.7} B _{36.3}	10.1	214.7	21.3

乙基亚乙胺(EEI),其中乙胺为主要产物,而且这三种产物在 Co-B-b 催化剂和 Co-B-a 催化剂上选择性基本没有变化.2. 从到达乙胺最佳得率的时间来看,Co-B-b 催化剂比 Co-B-a 催化剂提前了 60 min,表明前者具有较好的催化活性.

除到达乙胺最佳得率的时间大大提前外,Co-B-b 的高活性还表现在其初始吸氢速率(R^{m})为 Co-B-a 的 1.5 倍(表 1).一方面归因于 Co-B-b 粒子高分散,具有较大的活性比表面积(S_{act}).由于超声波产生的微射流对固体表面具有清洁作用,因此可以清洗吸附在粒子表面的杂质,使催化剂表面暴露更多活性位.另一方面,Co-B-b 单位活性比表面积上的活性(R^{s} ,本征活性)优于 Co-B-a,这可归因于氢在 Co-B-b 上的强吸附.动力学研究表明^[6],在当前反

应条件下乙腈加氢对氢为一级反应,而对乙腈为零级反应.氢在 Co-B-b 上的吸附强度显著高于其在 Co-B-a 上的,说明 Co-B-b 催化剂更有利于氢对乙腈的竞争吸附,使催化剂吸附更多的氢,从而提高了反应活性.本征活性提高的另一重要原因是 Co-B-b 中金属 Co 与合金 B 间强电子相互作用.相比 Co-B-a,Co-B-b 中金属 Co 表面更富电子,这有利于 H^- 的形成^[7],从而提高反应速率;同时,高电荷密度的 Co 将反馈更多的电子到 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的反键轨道($\pi_{\text{C}\equiv\text{N}}^*$)上,使 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键活化,更易进行加氢反应^[6].

图 6 为两种催化剂用于乙腈加氢反应的重复使用比较,由图可见,Co-B-a 在连续使用 3 次后加氢活性显著下降,而 Co-B-b 套用 5 次催化活性几乎没有变化,使用 6 次后转化率才下降 5%,表明 Co-

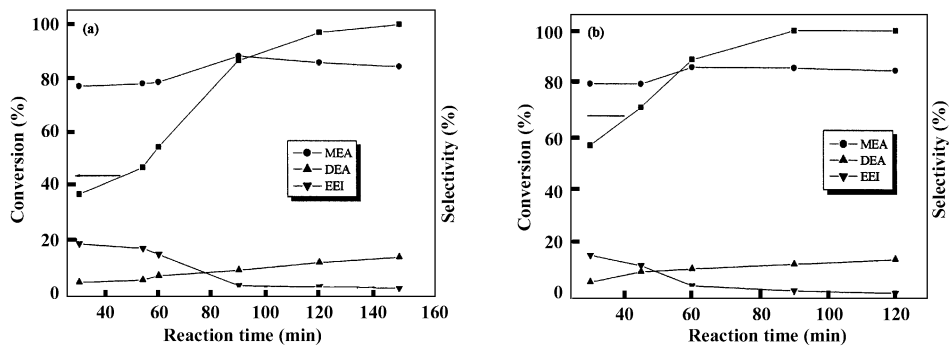


图 5 (a) Co-B-a 和(b) Co-B-b 上乙腈液相加氢反应

Fig.5 Reaction profiles of liquid phase hydrogenation of acetonitrile over samples: (a) Co-B-a; (b) Co-B-b

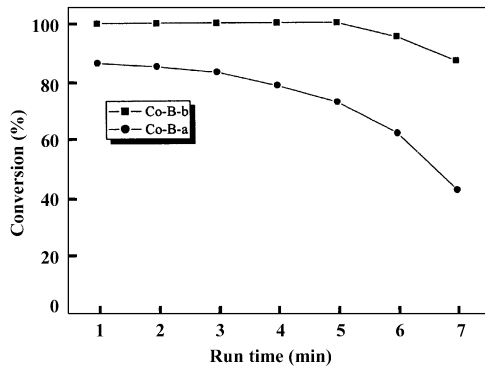


图 6 Co-B-a 和 Co-B-b 在乙腈液相加氢中的稳定性测试

Fig.6 Acetonitrile conversion as a function of recycling run over (a) Co-B-a and (b) Co-B-b
Reaction time for each run = 90 min

B-b 具有较好的稳定性。造成这两种催化剂稳定性的差别和失活的原因有待进一步研究。

3 结 论

通过本文研究,可得到以下结论:

3.1 超声辅助化学还原法可制备出具有均匀粒

径、高分散度的 Co-B 非晶态合金催化剂;

3.2 超声波的使用不改变该制得的催化剂独特的非晶态合金结构。

3.3 在乙腈液相加氢制取乙胺反应中,该方法制得的 Co-B 催化剂比传统化学还原法制得的 Co-B 催化剂具有优良的催化性能。

参考文献:

[1] Volf J, Josef P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1986, **27**: 105 ~ 114
[2] Molnar A, Smith G V, Bartok M. *Adv. Catal.* [J], 1989, **36**: 329 ~ 381
[3] Li H X, Li H, Wang M H. *Appl. Catal. A General* [J], 2001, **207**: 129 ~ 137
[4] Suslick K S. *Science* [J], 1990, **247**: 1 439 ~ 1 445
[5] Fang J, Chen X Y, Liu B, et al. *J. Catal.* [J], 2005, **229**: 97 ~ 104
[6] Li H X, Wu Y D, Luo H S, et al. *J. Catal.* [J], 2003, **214**: 15 ~ 25
[7] Noller H, Lin W M. *J. Catal.* [J], 1984, **85**: 25 ~ 30

Preparation of a Co-B Amorphous Alloy Catalyst for High Activity by Ultrasound-assisted Chemical Reduction Method

WANG Cheng-zuo, LI Hui, CHEN Song-ying, LI He-xing

(Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Uniform Co-B amorphous alloy was prepared by ultrasound-assisted chemical reduction of $\text{Co}(\text{OH})_2$ colloid with KBH_4 . During liquid phase selective hydrogenation of acetonitrile to ethylamine, the as-prepared Co-B catalyst exhibited much higher activity than the regular Co-B obtained by direct reduction of Co^{2+} with KBH_4 . The excellent activity can be mainly attributed to the well dispersion of Co active sites, the strong adsorption of hydrogen on these Co active sites as well as the strong interaction between metallic Co and alloying B in Co-B amorphous alloy.

Key words: Ultrasound irradiation; Chemical reduction method; Co-B amorphous alloy; Acetonitrile; Liquid phase hydrogenation