

文章编号: 1001-3555 (2013) 01-0010-06

残留钠离子对 Co/SiO₂ 材料结构及乳酸酯加氢反应的影响

薛晶晶^{1,2}, 崔 芳¹, 黄志威¹, 陈 静^{1*}, 夏春谷^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 通过控制制备过程中的洗涤次数, 采用沉淀凝胶法制备了一系列不同钠离子含量的 Co/SiO₂ 催化材料, 并采用 X 射线衍射、N₂ 吸脱附、X 射线能谱衍射、H₂-程序升温还原、透射电镜和原子吸收光谱等多种表征手段系统研究了材料中残留钠离子对 Co/SiO₂ 材料的结构、分散性、氧化还原性和形貌的影响. 结果表明, 残留的钠离子使得样品比表面积下降, 平均孔径增大, 导致 Co₃O₄ 的颗粒尺寸迅速增大. 同时钠离子对 Co₃O₄ 的还原具有抑制作用, 使得样品的还原难度增大. 结果导致 Co/SiO₂ 催化材料在乳酸酯加氢反应中的活性大大降低, 同时造成丙酸乙酯副产物增加, 对 1,2-丙二醇(1,2-PDO) 选择不利.

关键词: Co/SiO₂ 催化材料; 残留钠离子; 乳酸酯; 加氢; 1,2-PDO

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

由生物发酵而生成的有机酸或酯在化工行业是一种重要的原料, 因为它们具有多重的反应功能, 并且在价格方面也日趋低廉, 所以目前被广泛应用于化工领域^[1-2]. 乳酸就是这样一种原料. 乳酸可以由几种碳水化合物发酵制得, 也可由废弃的生物下脚料(例如干酪、乳清、木浆)制得^[3-4]. 所以由乳酸或乳酸酯加氢制备 1,2-PDO 是高效利用可再生能源的一条绿色环保技术路线. 在目前的研究报道中, 催化剂主要集中在 Ru、Rh 和 Pd 等贵金属体系, 这些催化剂往往需要在较高的温度(220 ℃ 及以上)下才表现出高活性, 并且容易烧结失活. 在过渡金属中 Co 具有含量丰富、性质稳定以及毒性低等优点, 为钴基材料的广泛研究和应用提供了良好的经济和环境基础. 高分散 Co/SiO₂ 材料是一种用途广泛的无机材料, 作为催化剂在众多催化反应如催化燃烧^[5-6]、水汽重整^[7-8]、合成氨^[9]、NO_x 还原消除^[10-13] 以及费托合成^[14-16] 等中有广泛的应用. 朱玉磊^[17] 将 Co 基催化剂用于乳酸酯气相加氢反应并详细研究了制备方法、Co 含量以及载体对催化剂的结构、性质以及催化性能的影响. 研究发现, 催化剂前驱体中 Co₃O₄ 的比例越高, 乳酸酯气相反应催化活性越好. 我们课题组^[18] 采用沉淀

凝胶法合成的 Co/SiO₂ 催化材料在乳酸酯液相合成 1,2-PDO 反应中取得了 90.4% 的乳酸乙酯转化率和 95.8% 的 1,2-PDO 选择性. 同时对制备过程中分子间的相互作用模式以及乳酸酯反应机理进行了推测. 由于在材料制备过程中多采用 NaOH 为沉淀剂, 据文献报道, 材料中残留钠离子对其结构和催化性能都有很大影响. Jun^[19] 等系统研究了残留钠对共沉法制备 Cu/ZnO/Al₂O₃ 甲醇合成催化剂的结构和催化性能影响. 结果表明催化剂中残留的 NaNO₃ 抑制了 CuO 与 ZnO 之间的接触, 导致催化剂的分散度下降, 以及表面铜原子面积的降低; 同时残留钠使得催化剂中 CuO 的还原难度增大, 并且还原过程中 NaNO₃ 转化为钠的碱性化合物, 使得催化剂对 CO₂ 的化学吸附增强. CO₂ 加氢活性显示随着钠含量的增加催化剂的甲醇和 CO 生成活性显著降低. Mirzaei^[20] 等发现残留钠对共沉法制备 CuMn 催化剂 CO 氧化活性具有毒副作用, 而通过延长熟化时间可以降低催化剂中表面 Na 离子含量而提高活性. 黄志威^[21] 等发现残留钠离子是沉淀凝胶法制备 Cu/SiO₂ 材料的结构抑制剂. 残留 NaNO₃ 不仅堵塞样品中的小孔导致样品的比表面下降, 平均孔径增大, 而且造成样品的分散度下

收稿日期: 2012-12-07; 修回日期: 2013-01-31.

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划(2011BAE05B02).

作者简介: 薛晶晶(1985-), 女, 博士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: chenj@lzb.ac.cn; cgxia@lzb.ac.cn.

降,铜颗粒尺寸迅速增大.同时残留钠强烈抑制催化剂中 CuO 的还原,造成样品的还原难度增大.催化剂中残留钠离子在甘油氢解反应中导致分解产物增加,不利于 1,2-PDO 的选择生成.

我们通过控制材料的洗涤次数采用沉淀凝胶法制备不同钠离子含量的 Co/SiO₂ 材料,以乳酸酯加氢为探针反应,结合 XRD、N₂ 吸脱附、XPS、H₂-TPR、TEM 和 AAS 等多种表征手段系统研究了材料中残留钠离子对 Co/SiO₂ 材料结构、分散性、氧化还原性和形貌的影响,进而探讨钠离子对 Co/SiO₂ 材料在乳酸酯液相加氢反应中催化活性和 1,2-PDO 选择性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

室温下将一定量 Co(NO₃)₂ · 3H₂O 溶于去离子水配 0.55 mol/L 硝酸钴溶液,剧烈搅拌下滴加 4 mol/L NaOH 进行沉淀,沉淀至 pH > 11 后加入计量胶态硅溶胶(40%,广州市人民化工厂,pH = 9.0~9.5)分散沉淀微粒,同时硅溶胶凝胶析出;升温于 80 ℃ 老化 4 h,离心分离得高钠残留滤饼,对滤饼进行不同次数洗涤然后干燥焙烧得不同钠含量样品.根据洗涤次数和样品中钠离子含量不同,分别命名为 PG-NaX. X 为洗涤次数.样品中 Co₃O₄ 的含量为 30%.

1.2 催化剂的表征

(1)X 射线粉末衍射(XRD)

样品的 X 射线粉末衍射实验(XRD)在荷兰 PANalytical 公司 X'pert Pro 多功能衍射仪上进行,辐射源为 CuKα(λ = 0.15406 nm),采用石墨单色器滤光,常规测试时管电压为 40 kV,管电流为 30 mA.

样品中氧化钴和金属钴的平均晶粒尺寸分别根据 Co₃O₄ 晶面衍射峰和 Co 晶面衍射峰采用 Scherrer 方程进行计算,方程如下:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \times \cos\theta}$$

其中, D_{hkl} 为晶面(hkl)垂直方向的体平均厚度,单位 nm; k 为常数,取 0.89; λ 为入射波长,取 0.15406 nm; β 为晶粒因子函数的半高宽,单位为幅度; θ 为衍射角度.

(2)X-射线能谱仪(XPS)

采用英国 VG 公司 ESCALAB 210 型光电子能

谱仪对样品进行表面分析, Mg Kα 射线为激发源($h\nu = 1253.6\text{ eV}$),以 Si2p(103.4 eV)结合能作荷电校正,扫描通能为 20 eV.

(3)低温 N₂ 物理吸附(BET)

采用美国 Micromeritics 公司的 Tristar II 3020 自动吸附仪在液氮温度下测定样品的吸附等温线,据此计算比表面积和孔结构参数.实验前,将样品在 250 ℃ 真空条件下预处理 4 h.

(4)原子吸收(AAS)

不同钠含量样品中钠离子的含量采用日立 180/80 型电子吸收光谱测定.

(5)H₂-程序升温还原(H₂-TPR)

样品的 H₂-TPR 表征在国产催化剂评价装置上进行,于 U 形管中装填样品 20 mg,还原前样品先在 He 气氛中 200 ℃ 脱气 1 h.待样品降至室温后切换成 5% H₂/Ar 混合气,以 50 mL/min, 10 ℃/min 进行程序升温还原,测量温度范围为室温至 700 ℃.氢气的消耗采用热导检测器(TCD)检测.

(6)透射电镜(TEM)

透射电镜测试在日本电子株式会社的 JEM-2010 型透射电镜上进行,加速电压为 200 kV.测试前,样品在乙醇溶液超声分散 30 min,用喷有碳膜的铜网捞取溶液中的悬浮颗粒.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

不同钠离子含量的 XRD 图谱如图 1 所示.从图中可以清楚地看到所有样品在衍射角 21.7° 处的无定形鼓包峰即为载体 SiO₂ 宽而弥散的衍射峰.同时位于衍射角 31.6°、36.8° 处的 Co₃O₄ 尖晶石的特征衍射峰的强度随着洗涤次数的增加和样品中钠离子含量的减小不断增强,Co₃O₄ 尖晶石粒径尺寸变大(表 2),表明在洗涤过程中晶化程度在不断增强.对于未洗涤样品 PG0,可以观察到位于衍射角 29.4° 处的 NaNO₃ 物相的特征衍射峰(JCPDS 01-0840).

2.2 XPS 表征

为了研究残留钠离子对不同样品中钴的氧化价态和化学组成的影响,我们分别对所有样品进行了 XPS 表征.表 1 给出了不同样品的 XPS 分析结果,包括 Co2p_{3/2} 结合能、Co2p_{1/2} 结合能、Δ2p 和表面原子比.从表中可以看到所有样品的 Co2p 光电子主峰都在 780.3 eV 以上,均在高结合能 795~797

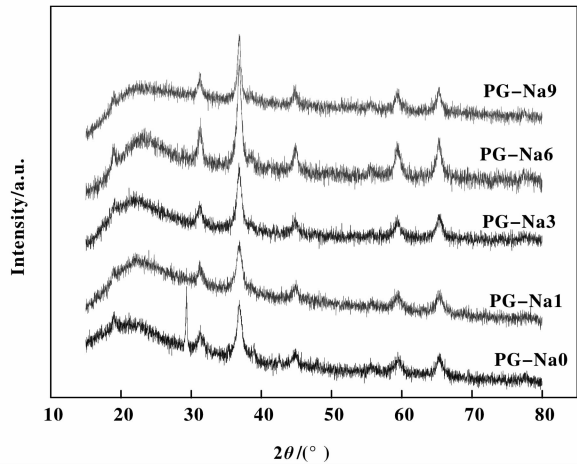


图 1 不同钠含量样品的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the samples with different sodium contents

eV 出现了 Co_3O_4 物种相对应的特征卫星峰. 从图 2 中可以看出, 各样品的 $\text{Co}2\text{p}$ 光电主峰的强度随着钠离子含量的降低而降低, 即表面钴含量随着残留钠含量的降低而降低, 我们推测这可能是由于在

洗涤过程中随着钠离子的洗脱表面 Co_3O_4 被载体 SiO_2 覆盖而造成的. 从表 1 中可以看出表面 Co/Si 比随着洗涤钠离子含量的降低先增加, 在 PG-Na3 时最大, 最后不断降低. 因而样品的表面性质有可能随着洗涤次数的增加而发生变化.

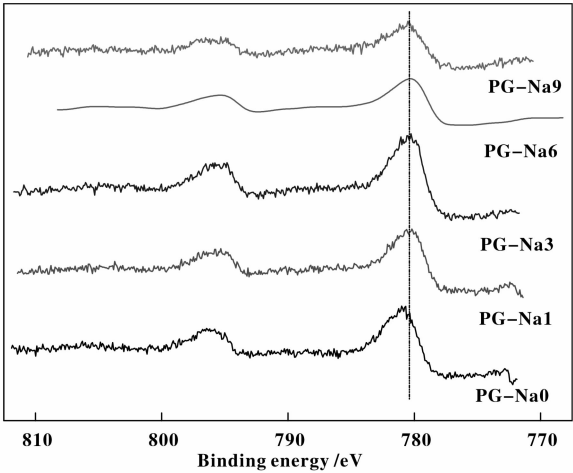


图 2 不同钠含量样品的 XPS 图
Fig.2 XPS spectra of the samples with different sodium contents

表 1 不同钠含量 Co/SiO_2 材料的 XPS 分析结果

Table 1 XPS determined composition and BEs for the Co/SiO_2 catalysts with different sodium content

Sample	BE ($\text{Co}2\text{p}_{3/2}$)	BE ($\text{Co}2\text{p}_{1/2}$)	$\Delta \text{Co}2\text{p}$ (eV)	Co/Si	Na/Si
PG-Na0	780.9	796.1	15.2	0.68	1.05
PG-Na1	780.3	795.7	15.4	0.73	0.40
PG-Na3	780.4	795.6	15.2	0.79	0.19
PG-Na6	780.3	795.4	15.1	0.61	0.13
PG-Na 9	780.5	796.2	15.7	0.35	0.11

2.3 BET 表征

表 2 为不同钠离子含量 Co/SiO_2 材料的织构结构表征. 随着钠离子含量从 7.5% 降低至接近 0.2% 时, 材料的 BET 比表面积从 $26 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $125 \text{ m}^2/\text{g}$, 随后降低至 $117 \text{ m}^2/\text{g}$, 这一方面可能是由于样品中的 NaNO_3 晶粒堵塞了样品的孔道所致, 因而随着钠离子含量的降低样品的 BET 比表面积不断增加; 另一方面样品的比表面积会随着 Co_3O_4 晶粒不断增大而减小. 从前面的 XRD 表征可知, 随

着钠离子含量的降低样品中 Co_3O_4 颗粒尺寸不断增大. 同时, 样品的孔容随着钠离子含量的降低而增大, 我们推测样品中残留的 NaNO_3 晶粒有可能占据着一部分孔的位置.

2.4 TPR 表征

图 3 是不同钠离子含量样品的 H_2 -TPR 图谱. 从图中可以看出, 残留在样品中的钠离子的含量对 Co_3O_4 的还原有着明显的影响. 未洗涤样品 PG-Na0 和其他样品的 TPR 图谱有着明显的不同, 在 $350 \sim$

表 2 不同钠含量 Co/SiO₂ 材料的织构结构表征

Table 2 Characterization of Co/SiO₂ samples with different Na contents

Sample	Na ⁺	S _{BET}	V _p	dp	Particle size
	/(mg · g ⁻¹) ^a	/(m ² · g ⁻¹) ^b	/(cm ³ · g ⁻¹) ^b	/(nm) ^b	/(nm) ^c
PG-Na0	7.5	26	0.23	23.3	9.7
PG-Na1	1.9	86	0.59	6.9	8.6
PG-Na3	0.5	98	0.67	6.1	10.3
PG-Na6	0.3	125	0.65	10.4	12.1
PG-Na9	0.2	117	0.66	5.1	14.7

- a. Obtained from atomic absorption spectrometry (AAS) analysis.
b. BET method.
c. Determined by X-ray diffraction method using Scherrer equation.

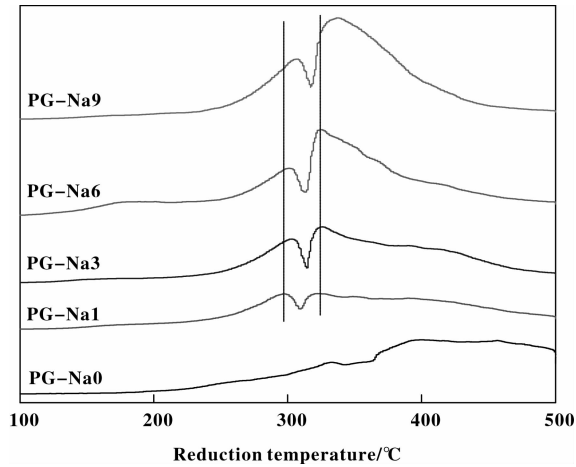


图 3 不同钠含量样品的 H₂-TPR 图

Fig.3 TPR profiles of the samples with different sodium contents

500 ℃ 之间有宽泛的还原峰,说明样品中残留的 NaNO₃ 使得 Co₃O₄ 的起始还原温度增加,使得该样品的还原难度增加. 这一结果说明钠离子对 Co₃O₄ 还原有抑制作用. 随着钠离子含量的降低,可以观察到 Co₃O₄ 的还原峰形和峰强度不断增强,同时还还原温度向高温方向稍稍移动,即样品中颗粒较大的 Co₃O₄ 的还原. 这一现象和 XRD 结果相一致.

2.5 TEM 表征

图 4 为不同钠离子含量样品的 TEM 图片. 从图中可以看出,随着钠离子含量的降低,样品的晶化程度不断增强,同时样品的颗粒大小在不断增大. 说明洗涤过程是进一步晶化和晶粒不断增长的过程,这些发现与 XRD 结果相一致.

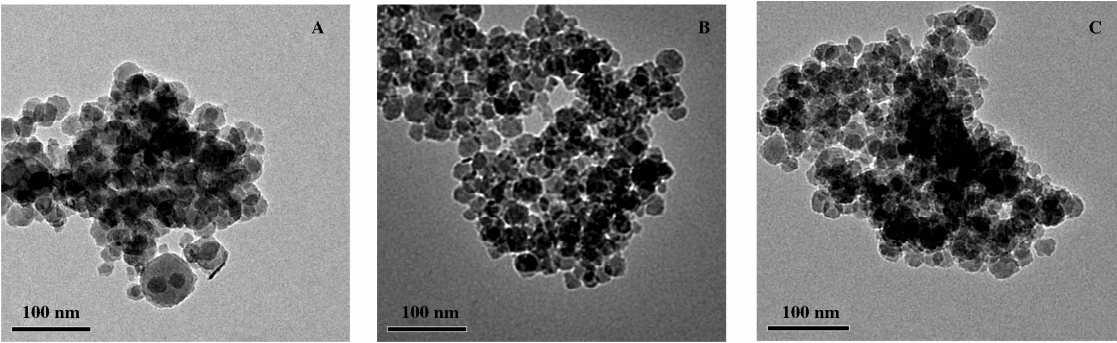


图 4 不同钠含量样品的 TEM 图片

Fig.4 TEM photographs of the samples with different sodium contents

(A)PG-Na1; (B) PG-Na6; (C) PG-Na9

2.6 钠离子含量对 Co/SiO₂ 乳酸酯加氢反应的影响

不同钠离子含量的 Co/SiO₂ 催化剂的乳酸酯加氢反应性能如表 3 所示,乳酸酯加氢活性随着催化剂中钠离子含量的降低而不断提高. 当钠离子含量

为 0.2 mg Na⁺/g 时,催化剂的活性达到最大值(转化率为 99.8%). 这一结果表明残留钠离子对催化剂的活性有强烈的抑制作用. 1,2-PDO 的选择性随着钠离子含量的降低而不断增加,PG-Na6 催化

的选择性最高. 当钠离子含量为 0.2 mg Na⁺/g 时反而造成 1,2-PDO 的选择性小幅下降, 表明残留钠离子对催化剂的选择性存在双重影响: 一方面高钠含量对乳酸酯选择加氢合成 1,2-PDO 有抑制作用, 而过低的钠离子含量也不利于 1,2-PDO 的选择生成.

同时, 可以看到丙酸乙酯的选择性和 1,2-PDO 的选择性恰恰相反: 先降低后增加. 这一现象表明钠离子含量对于催化剂表面酸碱性有着一定的影响, 继而影响氢化反应的选择性.

表 3 不同钠含量 Co/SiO₂ 催化剂的乳酸酯加氢反应活性和 1,2-PDO 选择性

Table 3 Catalytic activity and selectivity of Co/SiO₂ catalysts with different sodium contents in the hydrogenolysis of lactate^a

Sample	Conversion /%	Selectivity /%			
		1,2-PDO	ethyl propionate	1-proponal	methanol
PG-Na0	33.1	45.0	44.7	6.5	0.8
PG-Na1	66.6	76.1	7.7	15.7	0.5
PG-Na3	84.1	79.9	4.0	14.1	2.0
PG-Na6	90.4	95.8	0.4	3.1	0.7
PG-Na9	99.8	88.1	0.9	10.5	0.4

a. Reaction conditions: 2 g ethyl lactate, 18 g ethanol, 160 ℃, total pressure 8.0MPa, 1 g of reduced catalyst, 10 h

3 结 论

以乳酸酯氢化为探针反应, 结合多种表征手段系统研究了制备过程中的残留钠离子对 Co/SiO₂ 材料的结构以及催化性能的影响. 钠离子不仅堵塞样品的孔道导致样品的比表面积下降, 平均孔径增大, 导致样品中 Co₃O₄ 的颗粒尺寸迅速增大. 同时样品中残留的钠离子对 Co₃O₄ 的还原具有一定的抑制作用, 随着残留钠离子含量的增加, 样品的还原难度增大. 材料中残留的钠离子降低了 Co/SiO₂ 催化剂在乳酸酯加氢反应的活性, 同时造成丙酸乙酯副产物增加, 对 1,2-PDO 选择不利.

参考文献:

[1] Coombs J, Hall K. Chemical and polymers form biomass [J]. *Renewable Energy*, 1998, **15** (1/4): 54–59.

[2] Varadarajan S, Miller D J. Catalytic upgrading of fermentation-derived organic acids [J]. *Biotechnol. Prog.*, 1999, **15** (5): 845–854.

[3] Kwon S, Yoo I K, Lee W G, *et al.* High-rate continuous production of lactic acid by lactobacillus rhamnosus in a two-stage membrane cell-recycle bioreactor [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2001, **73** (1): 25–34.

[4] Monteagudo J M, Rodriguez L, Rincon J, Fuertes J. Optimization of the conditions of the fermentation of beet molasses to lactic acid by lactobacillus delbrueckii [J]. *Ac-*

ta Biotechnol., 1994, **14** (3): 251–260.

[5] Milt V G, Ulla M A, Lombardo E A. Zirconia-supported-cobalt as a catalyst for methanecombustion [J], *J. Catal.*, 2001, **200** (2): 241–249.

[6] Liotta L F, Carlo G D, Pantaleo G, Deganello G. Catalytic performance of Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂ – ZrO₂ composite oxides for methane combustion: Influence of catalyst pretreatment temperature and oxygen concentration in the reaction mixture [J]. *Appl. Catal. B.*, 2007, **70** (1/4): 314–322.

[7] Llorca J, Homs N, Sales J, Piscina de la P R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming [J]. *J. Catal.*, 2002, **209** (2): 306–317.

[8] Llorca J, Homs N, Sales J, *et al.* Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol [J]. *J. Catal.*, 2004, **222** (2): 470–480.

[9] Raróg-Pilecka W, Miskiewicz E, Matyszek M, *et al.* Carbon-supported cobalt catalyst for ammonia synthesis: Effect of preparation procedure [J]. *J. Catal.*, 2006, **237** (1): 207–210.

[10] Hadjiivanov K, Avreyska V, Tzvetkov G, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x by methane over Co/ZrO₂ catalysts [J]. *Surf. Intef. Anal.*, 2001, **32** (1): 175–178.

[11] Yung M M, Holmgreen E M, Ozkan U S. Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxida-

- tion of nitric oxide to nitrogen dioxide [J]. *J. Catal.*, 2007, **247** (2): 356–367.
- [12] Lick I D, Carrascull A, Ponzi M, *et al.* Structural aspects of the Co/ZrO₂ catalytic system: Effect of the chemical synthesis [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92** (2/3): 327–332.
- [13] Jansson J, Palmqvist A E C, Fridell E, *et al.* On the catalytic activity of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation [J]. *J. Catal.*, 2002, **211** (2): 387–397.
- [14] Schulz H, *et al.* Short history and present trends of Fischer – Tropsch synthesis [J]. *Appl. Catal. A*, 1999, **186** (1/2): 3–12.
- [15] Van Der Laan G P, Beenackers A A C M, *et al.* Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A literature review [J]. *Catal. Rev.*, 1999, **41** (3/4): 255–318.
- [16] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels [J]. *Chem. Rev.*, 2007, **107** (5): 1692–1744.
- [17] Huang Long (黄龙), Zhu Yu-lei (朱玉磊), Zheng Hong-yan (郑红艳), *et al.* Vapor-phase hydrogenolysis of biomass-derived lactate to 1,2-propanediol over supported metal catalysts [J]. *Appl. Catal. A*, 2008, **349** (1/2): 204–211.
- [18] Xue Jing-jing (薛晶晶), Cui Fang (崔芳), Huang Zhi-wei (黄志威), *et al.* Liquid phase hydrogenolysis of biomass-derived lactate to 1,2-propanediol over silica supported cobalt nanocatalyst [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2011, **29** (7): 1319–1325.
- [19] Jun K W, Shen W J, Rama Rao K S, Lee K W. Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Appl. Catal. A*, 1998, **174** (1/2): 231–238.
- [20] Mirzaei A A, Shaterian H R, Joyner R W *et al.* Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na⁺ acting as catalyst poison [J]. *Catal. Commun.*, 2003, **4** (1): 17–20.
- [21] Huang Zhi-wei (黄志威), Cui Fang (崔芳), Kang Hai-xiao (康海笑), *et al.* Characterization and catalytic properties of the CuO/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol: Effect of residual sodium [J]. *Appl. Catal. A*, 2009, **366** (2): 288–298.

Characterization and Catalytic Properties of the Co₃O₄/SiO₂ Catalysts in the Hydrogenolysis of Ethyl Lactate to 1,2-Propanediol: Effect of Residual Sodium

XUE Jing-jing^{1,2}, CUI Fang¹, HUANG Zhi-wei¹, CHEN Jing^{1,*}, XIA Chun-gu^{1,*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The effect of residual sodium on the Co₃O₄/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method has been investigated in correlation with the detailed characteristics of active component performance and catalytic performance in the hydrogenolysis of ethyl lactate. Characterization of the catalysts showed that the residual sodium had a negative effect on the chemical-physical properties of the catalysts, such as the BET surface area, the particle size of Co₃O₄, and the reducibility of Co species. As a consequence, the conversion and selectivity of the catalysts in the hydrogenolysis reaction generally decreased with increasing sodium content.

Key words: Co₃O₄/SiO₂ catalyst; sodium effect; ethyl lactate; hydrogenolysis; 1,2-PDO