

文章编号: 1001-3555(2016)01-0001-09

La 修饰的 Co-B 非晶态催化剂用于乳酸乙酯 选择性加氢制 1,2-丙二醇

沈美玉, 王晓月, 孙 德, 赵凤伟, 杜长海*
(长春工业大学 化学工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 用化学还原法制备了 La 修饰的 Co-B 非晶态合金催化剂 (Co-La-B), 并考察了其在乳酸乙酯液相加氢制 1, 2-丙二醇 (1,2-PDO) 反应中的催化性能. 通过 X 射线粉末衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、比表面积测定 (BET)、差示扫描量热 (DSC)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)、X 射线光电子能谱 (XPS)、氢气化学吸附、氢气程序升温脱附 (H_2 -TPD) 等手段对催化剂进行表征, 研究了稀土助剂 La 对 Co-B 催化剂催化性能的影响. 结果表明, 活性组分 Co 以元素态和氧化态两种形式存在于 Co-La-B 非晶态合金催化剂中, 催化剂中存在 B 向 Co 的电子转移, 富电子的 Co 用于活化氢, 氧化态形式存在的 La^{3+} 促进了 B 向 Co 的电子转移; 适量的 La 能提高催化剂的热稳定性, 显著减小催化剂粒径, 使催化剂形成更加单一的 Co 吸附活性位, 有利于吸附活化的氢促进加氢反应进行. 在氢气压力 6 MPa, 反应温度 433 K, 反应时间 9 h 的条件下, 0.5% Co-La-B 催化剂表现出最优的催化加氢性能, 乳酸乙酯的转化率达到 99.7%, 1,2-丙二醇的选择性达到 98.5%.

关键词: 非晶态合金; 助剂 La; 催化加氢; 乳酸乙酯; Co-La-B; 1,2-丙二醇

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

1,2-丙二醇广泛应用于医药、化工和食品生产等行业中, 可以用作生产不饱和聚酯树脂的溶剂, 除冰液和防冻剂等. 1,2-丙二醇传统的生产方法主要是通过化石原料丙烯的氧化水合作用, 该过程涉及氢过氧化和氯代醇两个过程^[1]. 随着化石原料的价格上涨和全球变暖的影响, 以生物质资源派生的平台化合物作为原料生产燃料、化学品引起越来越多的社会关注^[2-3]. 乳酸作为容易获取的可再生资源, 使乳酸及其酯直接加氢生产丙二醇成为可以替代以石油为原料的绿色环保可持续发展路线^[4].

Broadbent 等^[5]首次用无负载的铼黑 (Re) 催化剂催化乳酸加氢, 在 423 K、27 MPa 下反应 8 h, 得到了 84% 的 1,2-PDO 收率. Adkins 等^[6]用 Raney Ni 在 25 MPa 和高的催化剂用量 (催化剂质量是原料质量 1.5 倍) 下得到的 1,2-PDO 收率大于 80%. 早期的研究证明乳酸及其酯加氢要在非常苛刻的条件下进行, 为实现较温和条件下的加氢反应, 研究者们探索了负载型 Ru 基催化剂. 如 Jang 等^[7]用浸渍法制备的 Ru/ketjen black 催化剂催化乳酸加氢,

在 8 MPa、403 K 下获得 70% 的 1,2-PDO 收率. Feng 等^[8]研究了 Ru/SiO₂ 催化剂, 在 433 K、5 MPa 下得到 82.1% 的 1,2-PDO 收率. 但是由于 Ru 属于贵金属, 稀缺且价格昂贵, 使其大规模生产受到限制. 过渡金属 (如 Cu、Co 等) 在加氢反应中也表现出接近或高于贵金属的催化性能, 实现了以廉价金属取代贵金属的高效催化加氢路线^[7b,c]. 但 Cu 基催化剂多数需要较高的负载量, 黄志威等^[9]将沉淀凝胶 (PG)、尿素水解沉积沉淀 (UHDP) 等方法制备的 Cu-SiO₂ 催化剂用于生物基木糖醇氢解制乙二醇和 1,2-丙二醇的反应中, 研究表明 Cu 负载量需达到 90% 才能获得较高的转化率和选择性. Kasinathan 等^[10]报道了 453 K、2.5 MPa 条件下乳酸乙酯在 Cu/SiO₂ 上的气相加氢反应, 1,2-PDO 收率达到 99%, 但 Cu 的负载量高达 80%. 负载型 Co 基^[11]催化剂在乳酸酯加氢反应中表现出良好的效果, Huang 等^[12]将 10% Co/SiO₂ 用于乳酸乙酯气相条件下加氢, 使 1,2-丙二醇选择性达到 98%, 收率为 90%. Xue 等^[13]将沉淀-凝胶 (PG) 法制备的 Co/

收稿日期: 2015-12-04; 修回日期: 2016-01-10.

基金项目: 吉林省科技厅自然科学基金(201215117)资助项目(Supported by the Natural Science Foundation of Jilin Provincial Science & Technology Department, China (201215117)).

作者简介: 沈美玉(1991-), 女, 硕士生. 主要从事非晶态催化剂催化生物质加氢. (Shen Mei-yu (1991-), female, Master. research interest is a-morphous catalyst for catalytic hydrogenation of biomass).

* 通讯联系人, E-mail: du661123@163.com; Tel: +86-431-85717215.

SiO₂ 催化剂用于乳酸乙酯液相加氢, 获得了 86.6% 的 1,2-丙二醇收率. 由于 Co 基催化剂优良的催化加氢性能, 引起了众多研究者的关注.

非晶态合金催化剂又称金属玻璃, 具有长程无序短程有序的特点, 独特的电子特性和结构特性使其催化加氢性能优于晶态催化剂^[14-16]. Fan 等^[17] 将还原浸渍法制备的非晶态催化剂 Ru-B/TiO₂ 用于水溶液中的乳酸乙酯加氢, 反应 12 h 后转化率达到 98%, 选择性为 95%. Luo 等^[18-20] 研究了 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化的乳酸乙酯加氢, 转化率达到 79%, 丙二醇的选择性为 51%; 而助剂改性的 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂中 Sn/Ru 摩尔比为 7% 时, 乳酸乙酯转化率超过 90%, 丙二醇的选择性达到 91%, 表明助剂改性有助于提高非晶态合金的催化性能^[19]. 有研究表明 Co-B^[21-22] 和助剂改性的 Co-B 催化剂^[23-24] 在醛类加氢制备醇的应用中较为广泛, 但 Co 基非晶态催化剂用于乳酸乙酯加氢的研究报道尚少^[25-26]. 我们重点研究了稀土助剂 La 对 Co-B 非晶态催化剂催化乳酸乙酯选择性加氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 2.0 g Co(COOH)₂ · 4H₂O (AR, 西陇化工股份有限公司), 适量的 La(NO₃)₃ · nH₂O (AR, 国药集团化学试剂有限公司), 以及 10.7 mL 去离子水, 形成 Co²⁺ 浓度为 0.75 mol/L 的先驱溶液. 通入高纯 N₂ 排除空气, 在一定转速下搅拌 30 min. 室温下, 将适量的溶解在 0.2 mol/L NaOH 溶液中的 NaBH₄ (≥96%, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液以 0.3 mL/min 的速率滴加到圆底烧瓶中开始还原反应, NaBH₄ 溶液的浓度为 2 mol/L, (Co²⁺+La³⁺) 与 NaBH₄ 的摩尔比为 1:3. 还原反应结束后, 继续在 N₂ 氛围中搅拌 30 min, 然后静置 30 min. 离心分离所得到的黑色固体与溶液的混合物, 将黑色固体催化剂经去离子水多次离心洗涤至中性, 再用无水乙醇 (AR, 北京化工厂) 洗涤 3 次后保存在无水乙醇中备用. 最终, 样品在 323 K 下真空干燥 9 h. 制备出的非晶态催化剂样品标记为 x% Co-La-B, 其中, x% 代表掺杂助剂 La 的摩尔分数, 计算方式为 $x = n_{La} / (n_{Co} + n_{La})$.

1.2 催化剂表征

催化剂的物相分析在 Rigaku RINT-2000 X 射线

粉末衍射仪 (XRD) 上进行, Cu K α ($\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$) 为射线源, 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 以 10 (°)/min 的扫描速率在 10° ~ 80° 范围内进行扫描. 采用 JEOL JEM-2000EX 透射电子显微镜 (TEM) 观察催化剂的表面形貌, 选区电子衍射 (SAED) 确定晶化状态, 点分辨率 0.23 nm, 晶格分辨率 0.14 nm. 样品孔性质及比表面 (S_{BET}) 用 Micromeritics ASAP 2020M 型物理吸附仪测定, 样品首先在高纯 N₂ 中脱气, 然后在液氮温度下测定吸附等温线, 以此计算比表面积和孔结构参数. 催化剂样品体相组成通过美国 PerkinElmer Optima8000 型电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES) 测定. 活性表面积 (S_{Co}) 用化学吸附仪 (Micromeritics AUTO-CHEM 2920) 测定, 样品在高纯 N₂ 气流中 433 K 下吹扫 1.5 h, 然后室温下 H₂ 脉冲进样, 直至样品不再吸附氢达到吸附平衡. H₂-TPD 在同样的装置上进行, 吸脱附过程中各种气体的变化采用热导检测器 (TCD) 检测, 催化剂在 H₂ 中 473 K 下还原 1 h, 降到室温后用氮气吹扫至基线平稳, 然后程序升温至 973 K 脱附, 升温速率为 10 K/min, 气体流速为 20 mL/min, 记录催化剂的 H₂-TPD 谱图. 非晶态合金的热稳定性采用差示扫描量热仪 (DSC, NETZSCH 200 F3 Maia) 测定, 氩气为保护气, 测试温度为 323 ~ 823 K, 升温速率 10 K/min. X 射线光电子能谱 (XPS) 在 VG Microtech 3000 Multilab 型能谱仪上测试, 以 Al K α ($h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$) 为激发光源, 电子结合能均用碳 C 1s (284.6 eV) 校正.

1.3 催化剂性能评价

在带有磁力搅拌的 50 mL 洁净不锈钢高压反应釜中进行乳酸乙酯 (C₅H₁₀O₃, AR, 天津市光复精细化工研究所) 催化加氢反应, 加入 7 mL 溶剂正庚烷 (C₇H₁₆, AR, 北京化工厂), 2 mL 乳酸乙酯和 0.2 g 真空干燥的新鲜非晶态催化剂后, 将反应釜固定密封, 首先向釜内充入高纯度的氢气 3 次排净杂质气体后, 将反应釜内氢气压力充至反应压力 6 MPa. 待油浴温度加热至 433 K 时将反应釜放入油浴中, 待温度再次稳定后, 调整搅拌转速至 1 000 r/min, 开始磁力搅拌并开始计时. 用 SP-2100 气相色谱仪对反应产物用进行分析, 色谱分析条件为: 氢火焰离子检测器 (FID), Rtx-Wax (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 毛细管柱, H₂ 作载气. 内标法分析产物含量, 邻二甲苯 (C₈H₁₀, AR, 天津市光复精细化工研究所) 为内标物.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1 给出了新鲜的以及在不同温度下 N_2 保护热处理 2 h 的 Co-B 与 0.5% Co-La-B 催化剂样品的

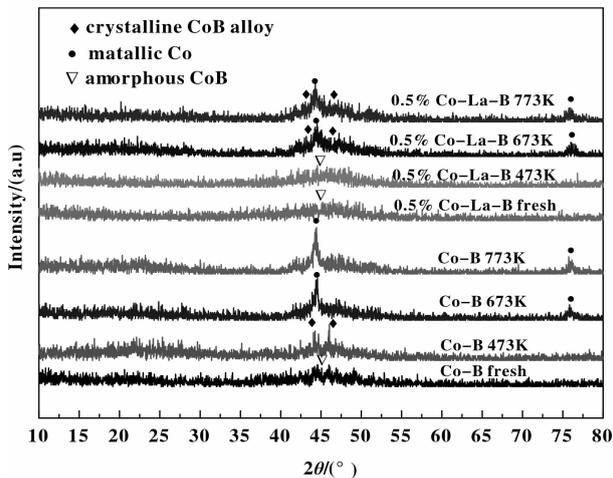


图 1 不同温度下催化剂样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Co-B and 0.5% Co-La-B catalyst sample treated at different temperatures

XRD 谱图. 图中, 新鲜的 Co-B 与 0.5% Co-La-B 样

品均在 $2\theta=45^\circ$ 出现较宽的弥散衍射峰, 说明 La 修饰后的样品与 Co-B 均表现出明显的非晶态特征^[24,27]. 在 473 K 下热处理 2 h 后, Co-B 样品在 $2\theta=43^\circ, 47^\circ$ 出现的两个肩峰为晶态 CoB 的衍射峰, 说明 Co-B 样品开始晶化^[21]. 673 K 时 Co-B 的非晶态特征峰消失, 在 $2\theta=45^\circ, 77^\circ$ 出现了较强的金属 Co 的特征衍射峰, 表明 Co-B 样品趋于完全晶化, 且高温晶化过程伴随着 Co-B 合金的分解. 而对于 0.5% Co-La-B 样品, 在 473 K 时仍保持非晶态特征; 673 K 出现晶态 CoB 的衍射峰以及极弱的金属 Co ($2\theta=45^\circ, 77^\circ$) 的特征峰; 即使热处理温度增加到 773 K, 0.5% Co-La-B 样品晶化仍然不明显. XRD 表征结果表明, 0.5% Co-La-B 样品可以在较高的温度下保持非晶态特征, 热稳定性高于 Co-B 催化剂^[28]. 另外, 温度增加到 773 K 仍未出现助剂 La 的峰, 可能是由于 La 组分在催化剂样品中高度分散所致^[23].

样品的非晶态结构也可以由图 2 中的 SAED 图证实, 所有样品都清楚地显示出非晶态结构特有的衍射环. 由于非晶态合金表面能较高^[29], 催化剂较容易聚集, 如图 2(a) 中 Co-B 催化剂的 TEM 照片所

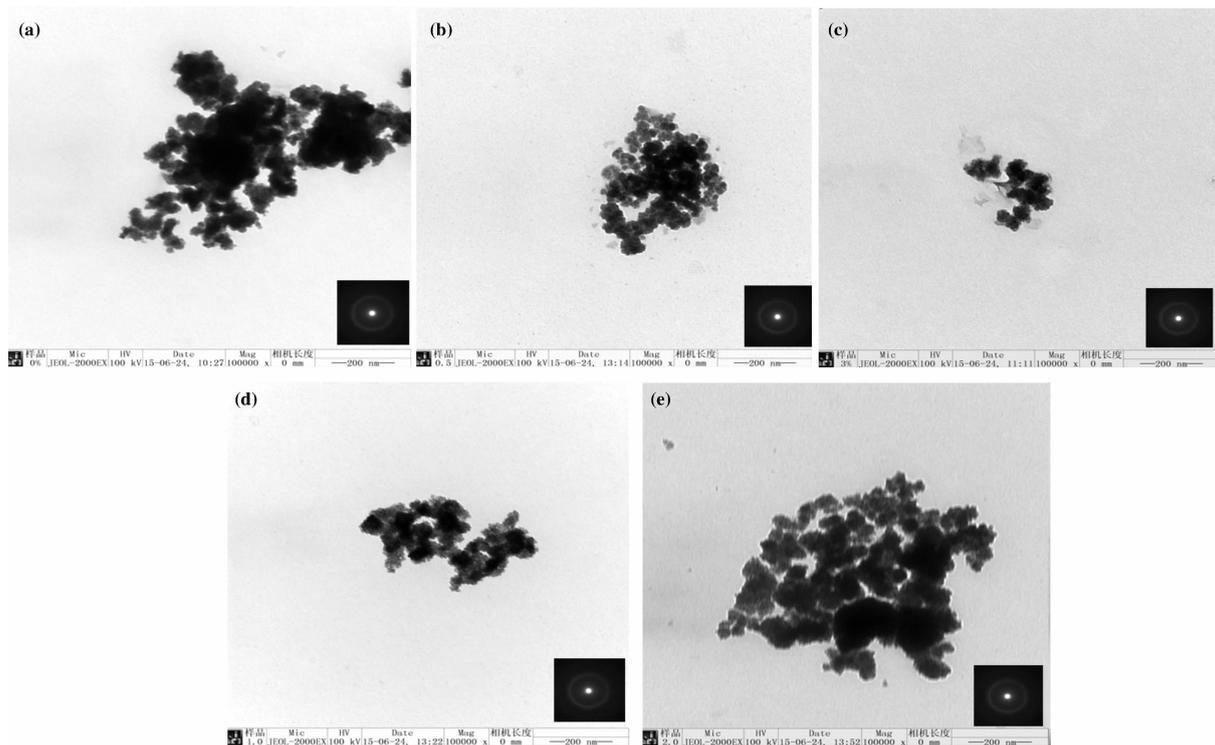


图 2 样品的 TEM 图和 SAED 图

Fig. 2 TEM images of (a) Co-B; (b) 0.5% Co-La-B; (c) 3% Co-La-B; (d) 0.5% Co-La-B used 6 times; (e) Co-B used 3 times

示, Co-B 催化剂的平均粒径大于 45 nm, 且聚集现象较明显. 而图 2(b) 所示的 0.5% Co-La-B 催化剂的粒径 (<30 nm) 小于 Co-B 样品, 催化剂颗粒呈球状且分布均匀. 图 2(c) 中 3% Co-La-B 催化剂发生团聚, 形成了粒径较大(约 50 nm) 的催化剂颗粒. 图 2(d) 显示 0.5% Co-La-B 使用 6 次后聚集成粒径约 45 nm 的催化剂颗粒, 图 2(e) 可以看出 Co-B 催化剂使用 3 次后即发生聚集, 形成粒径大小不均匀(50 ~ 120 nm) 的颗粒. TEM 分析表明, 添加助剂 La 可以有效抑制非晶态催化剂的聚集, 提高催化剂颗粒的分散度^[19]. 但掺杂过量的 La 使修饰效果降低, 使催化剂团聚形成粒径较大的催化剂颗粒, 可能由于氧化态的助剂覆盖在催化剂表面阻止 Co 氧化物的还原所致, 这可以由后面的 XPS 分析说明. 另外, 催化剂重复使用后发生聚集, 是导致其出现失活的主要原因.

催化剂的晶化过程也可以通过 DSC 曲线得出, 图 3 中 Co-B 和 $x\%$ Co-La-B 催化剂的 DSC 曲线都出现两个放热峰, 表明两者均分为两个过程晶化. 在 450 ~ 600 K 之间较弱的放热峰归因于低温下非晶态结构的重排, 而高温下出现的较强放热峰是由于非晶态合金催化剂发生晶化, Co-B 和 $x\%$ Co-La-B 催化剂开始分解^[21]. 但 La 修饰的催化剂的高温放热峰温度比 Co-B 的高温放热峰更高, 如曲线(b) 和(c) 表示, 0.5% Co-La-B 和 3% Co-La-B 催化剂的晶

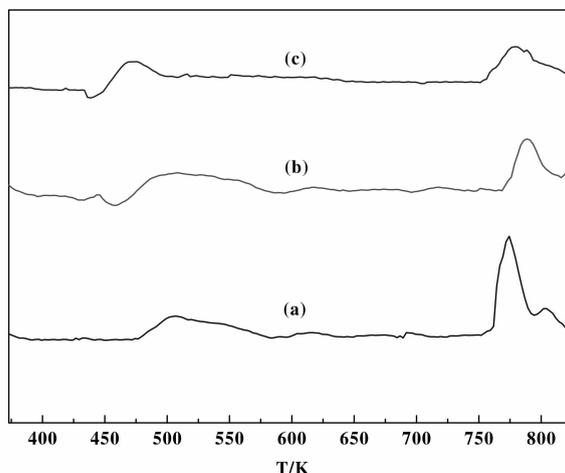


图 3 样品的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of (a) Co-B; (b) 0.5% Co-La-B; (c) 3% Co-La-B

化温度分别在 790 和 780 K, 分别比 Co-B 样品的晶化温度(770 K) 提高了 20 和 10 K. 催化剂的 DSC 曲线分析表明掺杂助剂 La 可以提高催化剂的热稳定性, 这与 XRD 分析结果一致.

表 1 列出了 $x\%$ Co-La-B 样品以及使用后催化剂的组成、比表面积 $S_{(\text{BET})}$ 、平均粒径、孔容和活性表面积 $S_{(\text{Co})}$. 表 1 由 ICP 测得的催化剂体相组成中, Co/B 原子比随着助剂 La 掺杂量的增加而增大, 表明掺杂 La 之后催化剂体相中 Co 含量增加.

表 1 催化剂的体相组成和物理性质

Table 1 Bulk compositions and Textural properties of the Co-B and $x\%$ Co-La-B catalysts

Catalyst		Bulk composition ^a /(at. %)	Co/B ^a (atomic ratio)	$S_{(\text{BET})}$ ^b /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Particle diameter ^c /(nm)	Pore volume ^b /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{(\text{Co})}$ ^d /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) Co)	R^m /(mmol/h g Co)	R^s /(mmol/h m^2 Co)
Co-B	Fresh	Co _{27.16} B _{72.84}	0.37	13.2	> 45	0.065	6.8	8.9	1.3
	3 cycles	Co _{25.92} B _{74.08}	0.35	8.1	(50-120)	0.032	3.1	2.8	0.9
0.5% Co-La-B	Fresh	Co _{31.85} La _{0.2} B _{67.95}	0.47	31.4	< 30	0.162	15.3	27.5	1.8
	6 cycles	Co _{31.57} La _{0.22} B _{68.21}	0.46	16.5	> 45	0.078	7.5	9.1	1.2
3% Co-La-B	Fresh	Co _{36.32} La _{0.93} B _{62.75}	0.58	21.1	> 50	0.097	9.4	13.7	1.5

a. Determined by ICP-OES; b. Determined by BET; c. Determined by TEM; d. Calculated from the amount of H_2 desorbed after saturated adsorption of H_2 .

这可能归因于 NaBH_4 还原金属先驱体的体系里有几个独立反应发生, 而独立反应对总反应的贡献不同, 加入 La 影响到整个化学反应体系^[16,30], 最终

影响催化剂中 Co/B 原子比. 另外, 当 La 含量为 0.5% 时, 催化剂的比表面积和孔容都增大, 平均粒径约为 30 nm. 0.5% Co-La-B 催化剂的活性比表

面积 $S_{(\text{Co})}$ 和本征活性 R^0 均大于 Co-B 催化剂, 这与适量的助剂 La 有助于催化剂颗粒的均匀分散有关. La 的掺杂量增大到 3% 时, 催化剂的比表面积及 $S_{(\text{Co})}$ 均较 0.5% Co-La-B 减小, 但仍大于 Co-B. 说明掺入适量助剂 La 有助于减小催化剂粒径, 增加催化剂的比表面积和活性表面积 $S_{(\text{Co})}$, 但是助剂 La 掺杂量过多会降低其修饰效果. 由表 1 数据还可以看出, 重复使用后的 Co-B 与 0.5% Co-La-B 催化剂组成均无明显变化. 但 Co-B 使用 3 次后粒径明显

增加, 比表面积、孔容、质量比活性均减小, 催化剂经多次重复使用后失活的主要原因可能为颗粒团聚及加氢反应产物在催化剂孔道中残留, 使反应物与活性中心的接触受到阻碍^[31]. 另外, 使用 6 次后的 0.5% Co-La-B 的质量比活性仍大于新鲜的 Co-B 催化剂, 这也与 La 提高了催化剂的分散性和热稳定性有关.

图 4 为催化剂中元素 B 1s、Co 2p_{3/2} 以及 La 3d_{5/3} 的 XPS 谱图, 由图 4(a) 中 B 1s 的谱图发现,

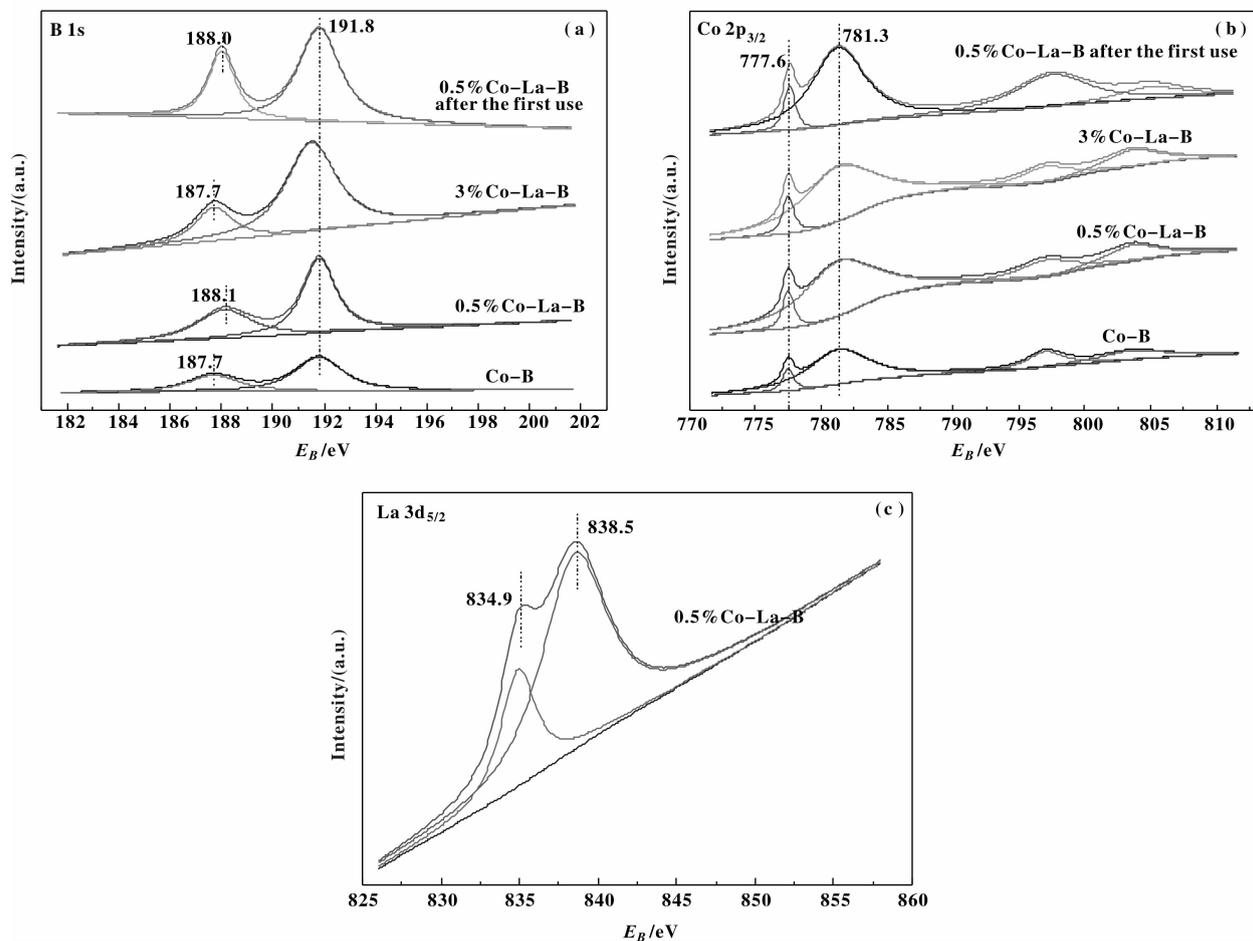


图 4 样品的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of (a) B; (b) Co; (c) La; E_B : binding energy

所有样品中元素 B 1s 均出现两个峰, 说明 B 1s 元素均以两种状态存在, 结合能在 187.7 ~ 188.1 eV 对应的是 B 1s 的元素态 B⁰, 结合能在 191.8 eV 附近的为 B 1s 的氧化态 B₂O₃^[18]. 元素态的 B⁰ 结合能比 B⁰ 的标准结合能 (187.2 eV) 高 0.5 ~ 0.9 eV, 表明非晶态催化剂中存在由 B 向 Co 的电子转移, 使 B 呈现缺电子态^[16]. 而 0.5% Co-La-B 中元素态 B⁰

的结合能比 3% Co-La-B 和 Co-B 高 0.4 eV, 说明掺杂 0.5% 助剂 La 促进了 B 向 Co 的电子转移, 使 Co 富集更多电子. 图 4(b) 显示所有催化剂样品中 Co 2p_{3/2} 也以两种形式存在, 结合能 781.3 eV 附近的为氧化态的 Co, 结合能 777.6 eV 对应的是元素态 Co⁰^[21], 比 Co⁰ 标准结合能 (778.1 eV) 低 0.5 eV, 表明 Co 接受 B 转移出的电子呈现富电子态. 但在

所有样品中,元素态 Co^0 结合能几乎不变,可能由于 Co 元素的原子量大于 B 元素的原子量所致^[32]. 由于催化剂的制备与保存过程隔绝空气,所以推测 B_2O_3 来源于 BH_4^- 的水解^[29],而氧化态 Co 的存在可能是由于 NaBH_4 在碱性环境中还原 Co^{2+} 先驱体的过程中形成了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[34],并非催化剂表面元素的氧化所致.图 4(c)中 $\text{La } 3d_{5/2}$ 谱图中 834.9 和 838.5 eV 出现两个不同的峰均为 La^{3+} ^[35],但不存在元素态的 La ,这说明 NaBH_4 还原 Co^{2+} 和 La^{3+} 先驱体的过程中只形成了 Co-B 非晶态合金^[23].另外,图 4(a)、4(b)中显示了反应后的 0.5% Co-La-B 催化剂中元素 $\text{B } 1s$ 和 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 的结合能几乎不变,表明加氢反应后催化剂中的元素状态不受影响,为催化剂的稳定性实验提供了有效依据.

图 5 列出了催化剂样品的 H_2 -TPD 图谱,不同脱附峰对应着不同吸附态的氢,图 5(a)的两个脱

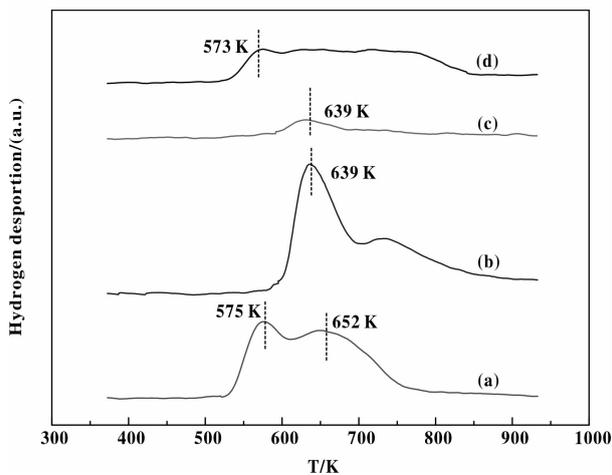


图 5 样品的 H_2 -TPD 曲线

Fig. 5 H_2 -TPD curves of (a) Co-B ; (b) 0.5% Co-La-B ; (c) 0.5% Co-La-B after 6 cycles; (d) 3% Co-La-B

附峰代表 Co-B 样品有两种吸附活性位.由图 5(b)可知,新鲜的 0.5% Co-La-B 催化剂以 639 K 附近的脱附峰为主,即具有更单一的 Co 活性位,且脱附峰的面积增大表明 Co 活性位的数量有所增加;另外,加入适量助剂 La 后催化剂的脱附温度降低,说明 Co 和 H 之间的结合能降低,使催化剂表面吸附的 H 更容易脱附下来^[29,30].图 5(c)显示,0.5% Co-La-B 催化剂使用 6 次后的氢气脱附峰温度不变,但脱附峰的面积降低,说明多次使用后的催化剂活性位上脱附的氢气量减少.这可能由于重复使用 6 次后,催化剂颗粒出现聚集导致活性位被覆盖

所致.当助剂 La 的掺杂量增加到 3% 时脱附温度高于 800 K,表明氢与催化剂结合力太强,需要很高的温度才能脱附下来,所以导致脱附峰合并成跨度宽且峰型矮的平头峰^[36],如图 5(d)所示.

2.2 助剂 La 对催化剂性能的影响

Co-B 以及不同 La 掺杂量的 Co-La-B 催化剂催化乳酸乙酯加氢反应的性能如图 6 所示,随着催化

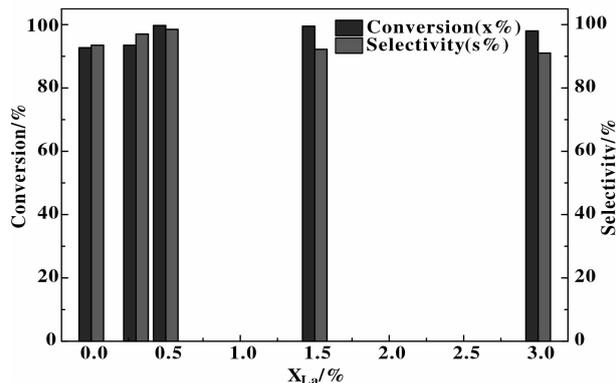


图 6 乳酸乙酯在 Co-B 与 $x\%$ Co-La-B 非晶态催化剂上的加氢反应性能

Fig. 6 Properties of hydrogenation reaction of ethyl lactate on Co-B and $x\%$ Co-La-B amorphous catalysts

Reaction conditions: 2 mL ethyl lactate, 7 mL n -Heptane, 0.2 g catalyst, $p_{\text{H}_2}=6$ MPa, $T=433$ K, Reaction time=9 h

剂中 La 掺杂量的增加,乳酸乙酯的转化率和 1,2-丙二醇的选择性逐渐增加,在 La 掺杂量为 0.5% 时达到最大值,此时乳酸乙酯的转化率达到 99.7%,1,2-丙二醇的选择性达到 98.5%.当 La 掺杂量为 3% 时乳酸乙酯的转化率和选择性分别降低到为 98% 和 91%.这主要归因于两方面,其一,由 TEM 和 BET 表征结果得出,掺杂适量的助剂 La 有助于提高催化剂的分散性,可能使较多活性组分 Co 裸露在催化剂表面^[33],增大了乳酸乙酯与活性组分的接触面积.其二,富电子的 Co 能够活化氢^[18],XPS 分析表明元素态的 Co 呈富电子态,以 La^{3+} 的形式存在的助剂 La 促进了 B 向 Co 的电子转移.另外, H_2 -TPD 数据表明适量的助剂 La 使催化剂的 Co 活性位数量有所增加,并且催化剂表面吸附的 H 更容易脱附,从而促进乳酸乙酯加氢反应进行.助剂 La 的掺杂量过多会降低催化性能可能是因为 La_2O_3 覆盖催化剂表面的部分 Co 活性位,或者 La^{3+} 对 $\text{C}=\text{O}$ 的吸附太强形成了与氢的竞争吸附^[23,36].

图 7 显示了重复使用的 Co-B 与 0.5% Co-La-B

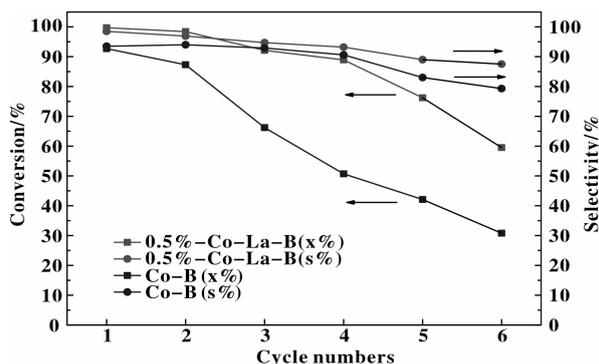


图 7 重复使用的 Co-B 与 0.5% Co-La-B 催化剂的催化性能

Fig. 7 Catalytic performance of recycled Co-B and

0.5% Co-La-B catalyst

Reaction conditions: 2 mL ethyl lactate, 7 mL n-Heptane,

0.2 g catalyst, $p_{H_2}=6$ MPa, $T=433$ K, Reaction time=9 h

催化剂的催化性能,可以看出 Co-B 催化剂 2 次重复使用时,乳酸乙酯的转化率降低到 87.3%,使用第 3 次时转化率急剧下降至 66.2%。而 0.5% Co-La-B 催化剂重复使用第 5 次,乳酸乙酯转化率降到 75%,但重复使用 5 次时 1,2-丙二醇选择性仍保持在 90%。这主要归因于稀土助剂 La 有利于增强 Co 和 B 之间的作用力^[9],增强催化剂的热稳定性和分散性,使 0.5% Co-La-B 催化剂在使用过程中非晶态结构不易破坏,能够保持良好的催化活性,延长使用寿命。Co-B 和 0.5% Co-La-B 多次重复使用后出现一定程度的失活,原因可能为催化剂颗粒聚集及乳酸乙酯加氢的副产物残留于催化剂的孔道中,引起催化剂表面活性位被覆盖、比表面和孔容减小,所以氢及反应物分子难以接触催化剂的活性中心,从而导致催化加氢性能降低。

3 结论

用化学还原法制备了不同 La 含量的 Co-La-B 非晶态合金催化剂,La 掺杂量为 0.5% 时催化剂在乳酸乙酯液相加氢制备 1,2-丙二醇的反应中表现出最佳的催化性能,乳酸乙酯转化率达到 99.7%,1,2-丙二醇的选择性为 98.5%,且催化剂可以重复使用 5 次保持良好催化效果。这主要归因于以下几点:一方面,非晶态合金中 Co 接受 B 的电子转移成为富电子体,元素态的 Co 可以活化氢;以氧化态(La^{3+})形式存在的 La 可以促进 B 向 Co 的电子转移。其次,掺杂助剂 La 有助于催化剂颗粒的分散,使催化剂表面形成更单一的 Co 活性位,从而增大

乳酸乙酯与催化剂表面活性组分的接触机会。并且助剂 La 的添加提高了催化剂的热稳定性,使催化剂在较高温度下保持非晶态特征。

参考文献:

- [1] a. Marinas A, Buijninx P, Ftouni J, *et al.* Sustainability metrics for a fossil- and renewable-based route for 1,2-propanediol production: A comparison [J]. *Catal Today*, 2015, **239**: 31-37.
b. Shi Guo-jun(石国军), Jin Kai(金凯), Su Li-jun(苏丽君), *et al.* Synthesis of Ni/SiO₂ catalysts and their performances in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol(Ni/SiO₂ 催化剂的合成及其甘油氢解制 1,2-丙二醇性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(5): 403-413.
- [2] De S, Saha B, Luque R. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels [J]. *Biore Technol*, 2015, **178**: 108-118.
- [3] Bozell J J, Petersen G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates- the US Department of Energy's "Top 10" revisited[J]. *Green Chem*, 2010, **12**(4): 539-554.
- [4] Fan Y X, Zhou C H, Zhu X H. Selective Catalysis of Lactic Acid to Produce Commodity Chemicals[J]. *Catal Rev*, 2009, **51**(3): 293-324.
- [5] Broadbent H S, Campbell G C, Bartley W J, *et al.* Rhenium and its compounds as hydrogenation catalysts. III. Rhenium Heptoxide^{1,2,3} [J]. *J Org Chem*, 1959, **24**(12): 1847-1854.
- [6] Adkins H, Billica H R. The Hydrogenation of esters to alcohols at 25-150° [J]. *J Am Chem Soc*, 1948, **70**(9): 3121-3125.
- [7] a. Jang H, Kim S-H, Lee D, *et al.* Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over a carbon-supported ruthenium catalyst [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2013, **380**: 57-60.
b. Zhang Yu(张宇), Wang Kang-jun(王康军), Zhang Ya-jing(张雅静), *et al.* Synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 catalysts (CO₂ 加氢制二甲醚 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(6): 525-533.
c. Fang Chuan-yan(方传艳), Wei Jian(位健), Wang Rui(王锐), *et al.* Catalytic conversion of syngas to light olefins over Cu-Fe based catalyst(Cu-Fe 基催化剂

- 上合成气直接制取低碳烯烃的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 27-34.
- [8] Feng J, Xiong W, Jia Y, *et al.* Hydrogenation of ethyl lactate over ruthenium catalysts in an additive-free catalytic system[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2011, **104**(1): 89-97.
- [9] Huang Zhi-wei (黄志威), Liu Hai-long (刘海龙), Jia Yu-qing (贾玉庆), *et al.* Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of Cu-SiO₂ catalysts in the selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol (制备方法对 Cu-SiO₂ 催化剂结构及其生物基木糖醇选择氢解性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 207-217.
- [10] Kasinathan P, Yoon J W, Hwang D W, *et al.* Vapor-phase hydrogenation of ethyl lactate over copper-silica nanocomposites[J]. *Appl Catal A*, 2013, **451**: 236-242.
- [11] Xue Jing-jing (薛晶晶), Cui Fang (崔芳), Huang Zhi-wei (黄志威), *et al.* Characterization and catalytic properties of the Co₃O₄/SiO₂ catalysts in the hydrogenolysis of ethyl lactate to 1,2-propanediol; effect of residual sodium (残留钠离子对 Co/SiO₂ 材料结构及乳酸酯加氢反应的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 10-15.
- [12] Huang L, Zhu Y L, Zheng H Y, *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.
- [13] Xue J J, Cui F, Huang Z W, *et al.* Liquid phase hydrogenolysis of biomass-derived lactate to 1,2-propanediol over silica supported cobalt nanocatalyst [J]. *Chin J Chem*, 2011, **29**(7): 1319-1325.
- [14] Bai G Y, Shi L J, Zhao Z, *et al.* Preparation of a novel Fe₃O₄@SiO₂@Ni-La-B magnetic core-shell nanocomposite for catalytic hydrogenation [J]. *Mater Lett*, 2013, **96**: 93-96.
- [15] Pei Y, Wang J Q, Fu Q, *et al.* A non-noble amorphous Co-Fe-B catalyst highly selective in liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol[J]. *New J Chem*, 2005, **29**(8): 992-994.
- [16] Molnár Á. Catalytic applications of amorphous alloys: Expectations, achievements, and disappointments [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**(19): 8151-8164.
- [17] Fan G Y, Zhang Y, Zhou Y F, *et al.* Efficient hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol over Ru-B/TiO₂ in aqueous solution[J]. *Chem Lett*, 2008, **37**(8): 852-853.
- [18] Luo G, Yan S R, Qiao M H, *et al.* Effect of tin on Ru-B/ γ -Al₂O₃ catalyst for the hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol[J]. *Appl Catal A*, 2004, **275**(1/2): 95-102.
- [19] Luo G, Yan S R, Qiao M H, *et al.* Effect of promoters on the structures and properties of the RuB/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, **230**(1/2): 69-77.
- [20] Luo G, Yan S R, Qiao M H, *et al.* RuB/Sn-SBA-15 catalysts: Preparation, characterization, and catalytic performance in ethyl lactate hydrogenation [J]. *Appl Catal A*, 2007, **332**(1): 79-88.
- [21] Li H X, Chen X F, Wang M H, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over an ultrafine Co-B amorphous alloy catalyst[J]. *Appl Catal A*, 2002, **225**(1/2): 117-130.
- [22] Li H, Chai W M, Luo H S, *et al.* Hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Co-B amorphous catalyst prepared by chemical reduction in variable media[J]. *Chin J Chem*, 2006, **24**(12): 1704-1708.
- [23] Chen X F, Li H X, Dai W L, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over the Co-La-B/SiO₂ amorphous catalyst and the promoting effect of La-dopant[J]. *Appl Catal A*, 2003, **253**(2): 359-369.
- [24] Liaw B-J, Chiang S-J, Chen S-W, *et al.* Preparation and catalysis of amorphous CoNiB and polymer-stabilized CoNiB catalysts for hydrogenation of unsaturated aldehydes[J]. *Appl Catal A*, 2008, **346**(1/2): 179-188.
- [25] Ma X Y, Sun D, Zhao F W, *et al.* Liquid phase hydrogenation of biomass-derived ethyl lactate to propane-1,2-diol over a highly active CoB amorphous catalyst [J]. *Catal Commun*, 2015, **60**: 124-128.
- [26] Zhao Feng-wei (赵凤伟), Shen Mei-yu (沈美玉), Wang Lin (王琳), *et al.* Preparation of amorphous Co-B/ γ -Al₂O₃ catalyst and its performance in catalytic liquid phase hydrogenation of ethyl lactate (Co-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态催化剂的制备及其催化乳酸乙酯液相加氢性能) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2015, **31**(3): 527-532.
- [27] Liu X C, Wang S T, Dai Q G, *et al.* Liquid-phase dechlorination of chlorobenzenes over Pd-doped CoB amorphous catalysts[J]. *Catal Commun*, 2014, **48**: 33-37.
- [28] Wang W Y, Yang Y Q, Luo H A, *et al.* Preparation of Ni (Co)-W-B amorphous catalysts for cyclopentanone hydrodeoxygenation [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(14): 1275-1279.
- [29] Li H X, Li H, Zhang J, *et al.* Ultrasound-assisted pre-

- paration of a highly active and selective Co-B amorphous alloy catalyst in uniform spherical nanoparticles [J]. *J Catal*, 2007, **246**(2): 301–307.
- [30] Zhang R B, Li F Y, Shi Q J, *et al.* The effects of rare earths on supported amorphous NiB/Al₂O₃ catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2001, **205**(1/2): 279–284.
- [31] Liu Zi-li (刘自力), Qin Zu-zeng (秦祖赠), Zhang Jian-jie (张健杰), *et al.* Hydrogenation of nitrobenzene to aniline on amorphous Ni-Mo-P catalysts and mechanism of catalyst deactivation (非晶态 Ni-Mo-P 催化剂上硝基苯加氢为苯胺及催化剂失活机理) [J]. *CIESC J* (化工学报), **2012**, **63**(1): 121–126.
- [32] Li H, Liu J, Xie S H, *et al.* Highly active Co-B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion [J]. *J Catal*, 2008, **259**(1): 104–110.
- [33] Chen X F, Lia H X, Luo H S, *et al.* Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, **233**(1/2): 13–20.
- [34] Dai W L, Qiao M H, Deng J F. XPS studies on a novel amorphous Ni-Co-W-B alloy powder [J]. *Appl Surf Sci*, 1997, **120**(1/2): 119–124.
- [35] Wang Wei-yan (王威燕), Zhang Xiao-zhe (张小哲), Yang Yun-quan (杨运泉), *et al.* Preparation of La-Ni-Mo-B amorphous catalyst and its catalytic properties for hydrodeoxygenation of phenol (La-Ni-Mo-B 非晶态催化剂的制备及其苯酚加氢脱氧催化性能) [J]. *Acta Phys -Chim Sin* (物理化学学报), 2012, **28**(5): 1243–1251.
- [36] Liu Zi-li (刘自力), Liu Qi-hai (刘其海), Wang Peng-hua (汪鹏华), *et al.* Promotion effect of Zn on amorphous Co-B alloy and their catalytic performance for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol (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) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2007, **21**(2): 115–121.

Selective Hydrogenation of Ethyl Lactate to 1,2-Propanediol over the La-doped Co-B Amorphous Catalyst

SHEN Mei-yu, WANG Xiao-yue, SUN De, ZHAO Feng-wei, DU Chang-hai*

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The La-doped Co-B amorphous alloy catalyst (Co-La-B) was prepared by the chemical reduction method for liquid phase hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol (1,2-PDO). The Co-La-B catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), physical adsorption (BET), differential scanning calorimetry (DSC), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), hydrogen chemisorption and H₂ temperature-programmed desorption (H₂-TPD). The effects of the La content on the hydrogenation of ethyl lactate were investigated. At a suitable La content, the Co-La-B amorphous alloy catalyst exhibited higher activity and selectivity than the Co-B catalyst in the hydrogenation. With the increase of La, the activity first increased and then decreased. The optimum theoretical La content was 0.5% (mole ratio), at which the conversion of ethyl lactate could reach 99.7% and the selectivity of 1,2-propanediol could reach 98.5%. The promoting effect of the La-dopant could be attributed to the dispersing effect that resulted in the higher thermal stability and appropriate particle size, unique Co active sites and electron transfer effect between Co and B.

Key words: amorphous alloy; La-additives; catalytic hydrogenation; ethyl lactate; Co-La-B; 1,2-propanediol