

文章编号: 1001-3555(2017)04-0325-09

# AlCo 金属间催化剂的合成及炔烃选择加氢性能

修景海, 陈霄\*, 杨宗翰, 曹鹤, 白宗宣, 梁长海\*

(先进材料与催化工程实验室, 化工与环境生命学部, 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 以  $\text{CoCl}_2$  与  $\text{LiAlH}_4$  为原料, 通过化学合成法经过  $160\text{ }^\circ\text{C}$  下 12 h 的化学反应与  $650\text{ }^\circ\text{C}$  的退火热解制备了 Al-Co 金属间化合物纳米粒子. 通过改变原料中钴和铝的摩尔比, 可调变 Al-Co 金属间化合物的组成. 采用 XRD、SEM、EDX、TEM、XPS 等技术对催化剂进行系统表征. 并以苯乙炔和二苯乙炔的选择加氢为探针反应, 结果显示 Al-Co 金属间化合物对炔烃表现出高选择性, 且 AlCo 的催化活性明显高于其他物相的催化剂. 在苯乙炔和二苯乙炔加氢反应中, 中间产物苯乙烯和顺-1,2-二苯乙烯的选择性分别高达 80% 和 90%.

**关键词:** 金属间化合物; 选择加氢; 苯乙炔; 二苯乙炔; 化学合成

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

炔烃的催化选择加氢是有机合成工业转型的关键<sup>[1]</sup>. 特别是苯乙炔选择加氢制备苯乙烯以及二苯乙炔催化选择加氢制备二苯乙烯, 前者用于净化苯乙烯原料生产聚苯乙烯, 后者所得中间产物是一种很重要的工业原料, 广泛用于染料, 荧光制剂, 液晶, 有机发光二极管等领域<sup>[2-3]</sup>. Lindlar 催化剂(喹啉修饰 Pd-Pb/ $\text{CaCO}_3$ )已被证实在选择性加氢反应中具有通用性和有效性. 然而, 铅的毒性和贵金属昂贵的价格限制了其广泛应用<sup>[4-5]</sup>. 因此, 研究和开发能使炔烃加氢催化剂在较高的操作空速和温度下具有较高的催化活性和选择性以及更好的原料耐受能力的新型催化材料依然是一个挑战.

纵观选择加氢催化剂的发展可以看出通过对催化剂的电子结构、化学组成以及动力学等调变可实现对目标产物的单一选择性. 引入非金属组分是调变金属催化活性和选择性的重要方法之一. 近期研究发现含有 Si、Ga、Sn、Al 等的金属间化合物(IMCs)在加氢反应中呈现出高催化活性、选择性和稳定性<sup>[6-11]</sup>. 在元素周期表中, 铝接近于非金属, 可与不同的金属之间成键, 所形成的 Al 基金属间化合物(Al-M IMCs)介于金属合金和离子化合物之间, 从而具有特殊的理化性质(高熔点、低密度、强耐腐蚀性等). 由于铝与金属之间电子转移和杂化, Al-

M IMCs 具有特殊的几何和电子结构, 在催化领域也具有较高的潜能. 早在 1926 年, Raney 使用镍/铝为 1:1 的合金制造 NiAl 催化剂, 发现其催化加氢的活性是金属镍的 5 倍以上. 随后, Raney Ni 在不饱和化合物, 如烯烃, 炔烃, 腈, 二烯烃, 芳香烃, 羰基化合物的氢化反应和脱硫反应中因其具有高催化活性而被广泛应用<sup>[12-13]</sup>. Ganem 等<sup>[14]</sup>综述了金属铝化物催化剂在典型有机反应中的可能应用, 为理性设计高效金属铝化物催化新材料奠定了基础. Armbrüster 等<sup>[15]</sup>利用活性位点孤立和化学成键方式改变电子结构, 通过高温熔融法合成了低成本  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  金属间化合物, 在乙炔选择加氢中反应可有效替代 Pd 基催化剂, 并表现高稳定性. 近期, 理论计算也证实了  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$  表面结构在乙炔选择加氢反应中作为表面活性中心<sup>[16-17]</sup>. 由于金属铝化物特殊的物理化学性能和潜在的应用价值, 寻求合适的技术制备金属铝化物催化新材料成为研究热点. 截至目前为止, 过渡金属铝化物普遍采用高能固态和/或界面反应制备, 所得材料粒径大、比表面积小, 大大限制了其催化活性. 可控合成单一相态的 Al 基金属间化合物依然是一大挑战. 因此, 在 Al 基金属间化合物作为催化材料方面有必要展开系统深入研究, 以期在温和条件下可控制备高分散性纳米催化新材料, 丰富催

**收稿日期:** 2017-07-17; **修回日期:** 2017-08-10.

**基金项目:** 国家自然科学基金(21373038, 21403026), 辽宁省自然科学基金-沈阳材料科学国家(联合)实验室联合开放基金(2015021014)和中央高校基本科研业务费专项资金(DUT16RC(4)03)(The National Natural Science Foundation of China (21373038, 21403026), the Natural Science Foundation of Liaoning Province in China (2015021014), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT16RC(4)03)).

**作者简介:** 修景海(1964-), 男, 高级工程师(Jing-hai Xiu (1964-), Male, Senior engineer).

\* 通讯联系人, E-mail: xiaochen@dlut.edu.cn; changhai@dlut.edu.cn.

化科学的内容.

基于前期理论计算和实验证实,在炔烃选择加氢反应体系中 Al 基金属间化合物具有可替代 Pd 基催化剂的潜能.我们以化学合成法制备钴铝系金属间化合物并作为催化剂,考察其对苯乙炔<sup>[18]</sup>和二苯乙炔选择性加氢的催化性能,同时对合成的催化剂进行系统的表征.通过改变氯化钴和氢化铝锂的配比,探究形成不同铝化钴相态所需要的反应条件,从而研究不同相态 Co-Al 化合物的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂合成

Al-Co 金属间化合物采用化学合成法制备<sup>[19-20]</sup>.

将无水  $\text{CoCl}_2$  (1.0 g, 7.7 mmol) 和  $\text{LiAlH}_4$  (0.5 g, 13.1 mmol) 在 30 mL 均三甲苯溶剂中 160 °C 下搅拌回流反应 12 h, 通过离心分离获取灰黑色沉淀物并在 70 °C 下真空干燥 12 h. 为得到不同相态的 Al-Co 金属间化合物, 我们分别控制  $\text{CoCl}_2$  和  $\text{LiAlH}_4$  的化学计量比为 1 : 1.7、1 : 2.7、1 : 3.7、1 : 4.7. 为提高 Al-Co 金属间化合物的结晶度和除去化学沉淀中的杂质 LiCl, 称取干燥后的灰黑色沉淀物 0.5 g, 平铺在石英舟中, 在 650 °C 氩气气氛下对其进行退火热解处理, 升温速率为 5 °C/min (合成路线简图如图 1 所示). 所得固体粉末样品分别定义为  $\text{CoAl}_{1.7}$ 、 $\text{CoAl}_{2.7}$ 、 $\text{CoAl}_{3.7}$ 、 $\text{CoAl}_{4.7}$ .

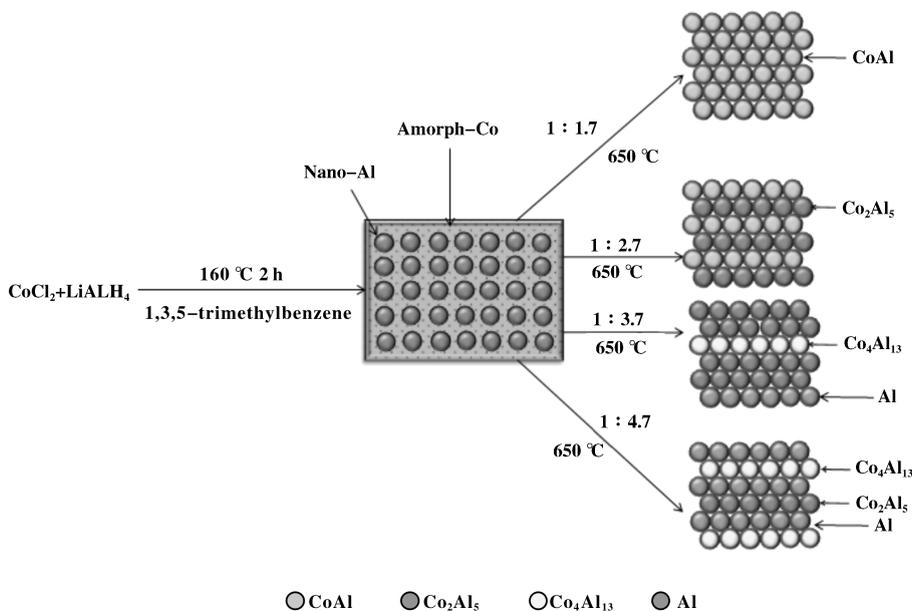


图 1 化学合成-程序升温热解法制备 Al-Co 金属间化合物的示意图

Fig. 1 Simplified schematic representation of the reaction pathways

### 1.2 表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 分析: D/MAX-2400 衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 作为单色辐射源, 操作电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $20^\circ \sim 90^\circ$ .

采用谢乐公式计算粒径:

$$D = \frac{0.89\lambda_{K\alpha}}{B_{(2\theta)} \cos\theta_{\max}}$$

其中  $\lambda_{K\alpha}$  为  $1.54178 \text{ \AA}$ ,  $B_{(2\theta)}$  是  $2\theta$  最强衍射峰的半峰宽,  $\theta_{\max}$  为最强衍射峰的衍射角.

物理吸附-脱附等温线测试: Micromeritics 2020 物理吸附仪 (美国麦克公司), 样品在 300 °C,

0.133 Pa 脱气 3 h.

粒子大小以及分散度分析: Tecnai F30 电子显微镜, 加速电压为 200 kV. 粉末样品分散在无水乙醇中, 超声分散 2~3 min. 之后使用带有碳膜的铜网取样品分析. 组成分析应用 X 射线电子能谱 (EDX).

表面组成分析: ESCALAB250 X 射线光电谱 (美国 Thermo VG 公司), 溅射源为  $\text{Al K}\alpha$  (1486.6 eV), 功率为 150 W. 在能量 50 eV 下记录总谱和  $\text{Al } 2p$ 、 $\text{Co } 2p$  等高分辨能谱. 所有能谱以 C 1s 在 284.6 eV 为参照峰进行分峰校准.

### 1.3 催化性能测试

以苯乙炔和二苯乙炔选择加氢为探针反应, 在

50 mL 釜式反应器中检测所合成 Al-Co 金属间化合物的催化性能, 反应网络如图2和图3所示. 反应

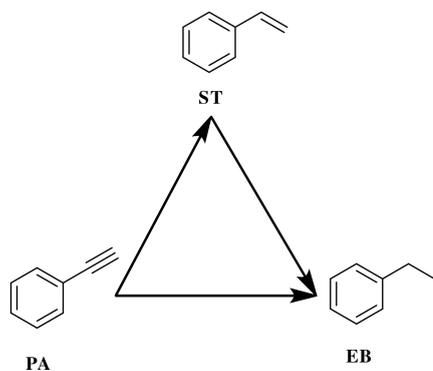


图2 苯乙炔选择加氢反应网络

Fig. 2 Reaction Network of Phenylacetylene Hydrogenation

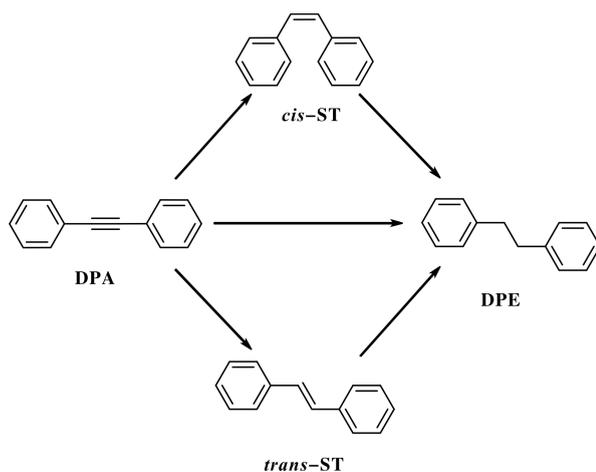


图3 二苯乙炔选择加氢反应网络

Fig. 3 Reaction Network of Diphenylacetylene Hydrogenation

前, 催化剂在纯氢气 400 °C 下活化 3 h 后降至室温. 具体反应条件如下: Al-Co 金属间化合物催化剂的用量 0.2 g, 反应压力为 1 MPa, 反应温度为 100 °C. 其中苯乙炔加氢反应是将浓度为 4.67% 苯乙炔的乙醇溶液 (20 mL) 作为反应底物. 二苯乙炔加氢反应是将浓度为 4.24% 二苯乙炔的乙醇溶液 (20 mL) 作为反应底物. 以正辛烷为内标物, 苯乙炔加氢产品经 Agilent GC7890F 气相色谱分析 (SE-54/52 色谱柱, 氢火焰检测器). 由于二苯乙烯存在顺反

异构, 二苯乙炔加氢产品经 BRUKER 450GC 气相色谱分析 (FFAP 色谱柱, 氢火焰检测器).

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al-Co 金属间化合物催化剂的表征

图4显示经 650 °C 退火热解后 Al-Co 金属间化合物的 XRD 谱图. 参照 AlCo 29-0021 标准谱图, 可看到  $\text{CoAl}_{1.7}$  样品分别在  $2\theta=31.2^\circ, 44.7^\circ, 65.1^\circ, 82.5^\circ$  处出现 AlCo (100)、(110)、(200)、(211) 晶

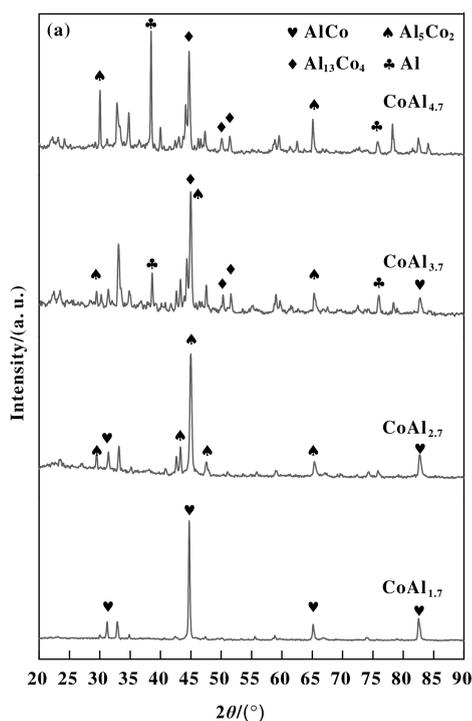


图4 化学合成 Al-Co 金属间化合物的 XRD 谱图及晶体结构图

Fig. 4 XRD patterns and crystal structures of Al-Co IMCs with different molar ratios annealed at 650 °C

面的衍射峰. 调整钴铝比至 1 : 2.7, 在  $2\theta=29.4^\circ$ ,  $42.5^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $45.0^\circ$  处出现  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  IMC (021)、(031)、(122)、(023) 晶面的衍射峰 (标准谱图  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  50-0784). 同时也有少量  $\text{AlCo}$  金属间化合物存在. 进一步调整钴铝比至 1 : 3.7, 参照  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  金属间化合物 50-0784 标准谱图, 可看到  $\text{CoAl}_{3.7}$  催化剂存在  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  相, 同时在  $2\theta = 44.9^\circ$ ,  $50.4^\circ$ ,  $51.6^\circ$  处出现  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  (423)、(242)、(440) 晶面的衍射峰 (参照  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  44-1304 标准谱图), 此外, 参照金属 Al 单质 04-0787 标准谱图, XRD 谱图中在  $2\theta=38.5^\circ$ ,  $65.2^\circ$ ,  $78.3^\circ$  处出现 (111)、(220)、(311) 晶面的衍射峰. 因此,  $\text{CoAl}_{3.7}$  样品中同时存在金属间化合物  $\text{Al}_5\text{Co}_2$ ,  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  以及金属单质 Al

这 3 种相态. 随着 Al 含量的增加,  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  以及金属单质 Al 的衍射峰强度增加 (如  $\text{CoAl}_{4.7}$  样品的 XRD 谱图所示), 说明 Al-Co 金属间化合物存在一个相变过程: 由  $\text{AlCo}$  向  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  转变, 进一步转变成  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ . Al 含量的进一步提高会导致产物中出现单质 Al. 同时在高 Al 含量的样品中, 有少量  $\text{LiCl}$  存在.  $\text{LiCl}$  的升华温度为  $550^\circ\text{C}$ , 说明粒径较大的前体在焙烧时表面生成了一层保护壳, 使得内部的  $\text{LiCl}$  无法升华挥发. 表 1 显示了所合成样品中不同相态的 Al-Co 金属间化合物的百分含量, 进一步证实了该相变过程.

为了解 Co-Al 金属间化合物的形貌结构, 我们对  $\text{CoAl}_{1.7}$  样品进行了 SEM 表征, 如图 5 所示. 研

表 1 基于 XRD 谱图计算所合成样品中不同相态的 Al-Co 金属间化合物的百分比含量和粒径

Table 1 the weight fraction of Al-Co intermetallic compounds with different phases calculated from XRD patterns

Sample	Weight fraction/%				Particle size/nm
	AlCo	$\text{Al}_5\text{Co}_2$	$\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	Al	
$\text{CoAl}_{1.7}$	100	—	—	—	35
$\text{CoAl}_{2.7}$	79	21	—	—	24
$\text{CoAl}_{3.7}$	—	28	40	32	22
$\text{CoAl}_{4.7}$	—	10	26	64	21

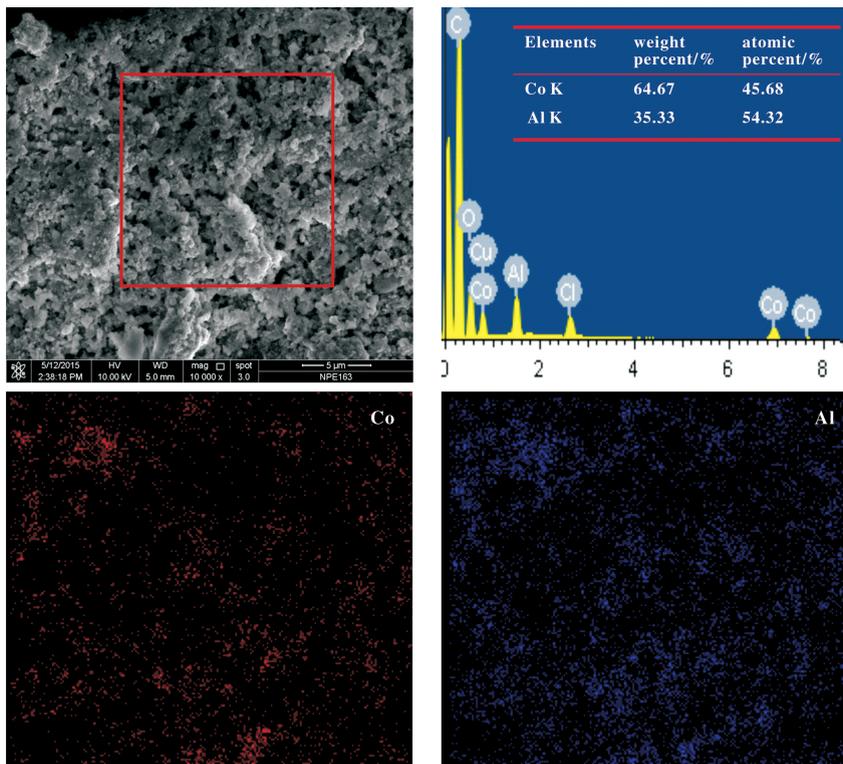


图 5 a)  $\text{CoAl}_{1.7}$  金属间化合物 SEM 图; b)  $\text{CoAl}_{1.7}$  金属间化合物 EDX 能谱; c)  $\text{CoAl}_{1.7}$  金属间化合物中 Co、Al 元素分布图  
Fig. 5 a) The SEM image and b) the EDX spectrum of  $\text{CoAl}_{1.7}$  IMC; c) the distribution of Co and Al elements in the  $\text{CoAl}_{1.7}$  IMC

究发现所合成的 Co-Al 金属间化合物由较小球形颗粒堆积而成, 呈现多孔结构, 且孔道清晰明显. 经 EDX 能谱分析, Co 和 Al 元素在样品中均匀分布, 实际钴铝比基本和理论计算值一致, 且主要成分为

AlCo 金属间化合物. TEM 图片进一步揭示了 Co-Al 金属间化合物纳米颗粒的晶体结构和组成分布. 图 6a-b 显示了  $\text{CoAl}_{1.7}$  样品的 HRTEM 图片及相应的电子衍射图. 如图 6a 所示, 测量的晶格间距为

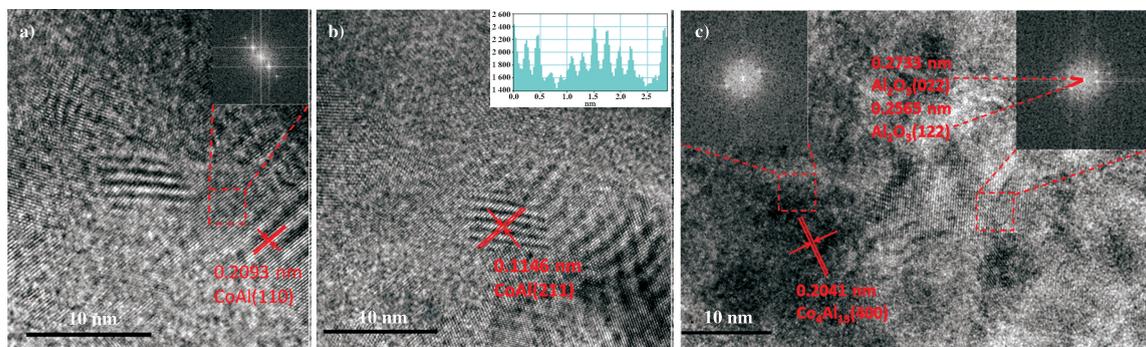


图 6 a, b)  $\text{CoAl}_{1.7}$  和 c)  $\text{CoAl}_{4.7}$  金属间化合物的 HRTEM 图片及相应的 FFT 图

Fig. 6 The HRTEM images of a, b)  $\text{CoAl}_{1.7}$  and c)  $\text{CoAl}_{4.7}$  IMCs and the responding FFT images

0.209 3 nm, 与 AlCo 的 (110) 晶面的  $d$  值 (0.202 3 nm) 一致. 此外, 图 6b 也显示了样品的晶格间距为 0.114 6 nm, 该值与 AlCo(211) 晶面的  $d$  值 (0.116 8 nm) 一致, 进一步证实了 AlCo 金属间化合物的形成.  $\text{CoAl}_{1.7}$  不同位置的选区电子衍射图基本相同, 证明样品的纯度较高, 杂质少, 基本上为 AlCo 金属间化合物, 与 XRD 结果一致. 通过对  $\text{CoAl}_{4.7}$  样品的 HRTEM 进行分析 (如图 6c 所示), 发现左侧红色框测量的晶格间距为 0.204 1 nm, 与  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  的 (400) 晶面的  $d$  值 (0.204 0 nm) 一致. 右侧红色框

测量的衍射峰, 条纹间距为 0.273 3 nm, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 (022) 晶面的  $d$  值 (0.272 8 nm) 一致, 另一个条纹间距为 0.256 5 nm, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 (122) 晶面的  $d$  值 (0.257 7 nm) 一致. 不同区域的电子衍射图也证实了该比例下的金属间化合物属于多物相物质. 由于高铝金属间化合物非常活泼, 在产物干燥的状态下极易自燃, 且易吸收空气中的水分并氧化生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相.

图 7 显示了不同化学计量比的 Al-Co 金属间化合物样品的 XPS 谱图. Co 2p 的 XPS 谱图通过 XPS

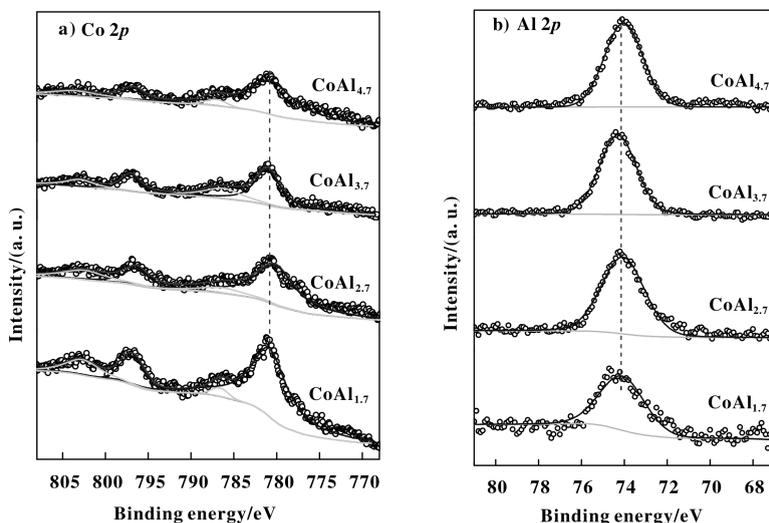


图 7 Al-Co 金属间化合物催化剂的 XPS 谱图

Fig. 7 The XPS spectra of Al-Co intermetallic compounds catalysts

a) Co 2p and b) Al 2p

peak 软件进行分峰处理. 由于暴露在空气中, 样品表面均发生了不同程度的氧化, 并未观测到 Al-Co 金属间化合物的特征键能峰. Co 2p 谱图在 780.8 和 797.0 eV 处出峰, 可分别归属于 CoO 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ , 较单质 Co 的键能峰向高键能发生偏移(单质 Co  $2p_{3/2}$  778.3 eV)<sup>[21]</sup>. 在 Al 2p 谱图中在 74.1 eV 附近出现一个宽峰, 可归属于 Al-Co 金属间化合物样品中表面 Al 被氧化成氧化铝. 理论计算预测在金属间化合物中具有低升华能的金属容易在表面发生偏析并与空气中的氧气反应形成钝化层. 此外, 随着 Al-Co 金属间化合物样品中铝钴比率的增加, Co 2p 的键能峰强度减弱, 而 Al 2p 的键能峰强度增加, 进一步证实了 Al-Co 金属间化合物由贫 Al 物相向富 Al 物相发生转移.

## 2.2 Al-Co 金属间化合物催化剂的炔烃选择加氢性能

为了研究不同物相 Al-Co 金属间化合物催化剂加氢催化性能, 我们以苯乙炔和二苯乙炔加氢反应为探针反应, 考察了所得 Al-Co 金属间化合物催化剂的加氢性能, 反应结果如图 8 和图 9 所示.

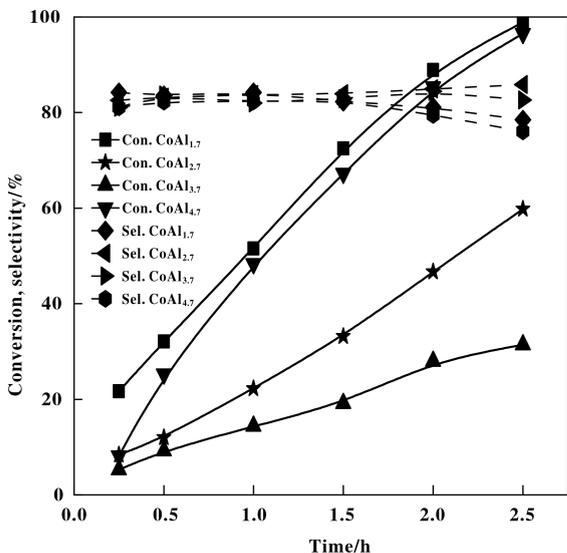


图 8 Al-Co 金属间化合物催化苯乙炔选择加氢反应的转化率(C)和对苯乙烯的选择性(S)

Fig. 8 Conversion of phenylacetylene and selectivity to styrene on the Al-Co IMCs samples with different mole ratio of Co: Al

对主要为 AlCo 物相的 CoAl<sub>1.7</sub> 催化剂而言, 在加氢反应中, 反应时间为 0.5 h 时苯乙炔的转化率为 32%, 苯乙烯的选择性为 84%. 随着反应时间延长至 2.5 h, 苯乙炔的转化率达到 99%, 而对苯乙

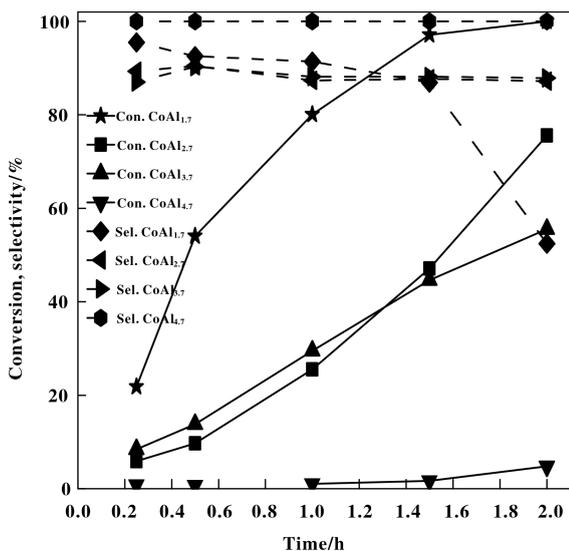


图 9 Al-Co 金属间化合物催化二苯乙炔选择加氢反应的转化率(C)和对顺式二苯乙烯的选择性(S)

Fig. 9 Conversion of diphenylacetylene and selectivity to *cis*-stilbene on the Al-Co IMCs samples with different mole ratio of Co: Al

烯的选择性基本维持在 80%, 说明在苯乙炔没有被完全转化时, AlCo 催化剂对于苯乙烯有很高的选择性. 随着 Al 含量的增加, Al-Co 金属间化合物催化剂的催化活性呈现先下降再上升的趋势(图 8), 说明不同物相的 Al-Co 金属间化合物的催化性能存在差异, 其活性顺序如下: AlCo > Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> > Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>, 而 Al-Co 金属间化合物均表现出对苯乙烯的高选择性. 由于 Al-Co 金属间化合物的形成, Co 活性位点被 Al 原子孤立化, Al-Co 之间形成强化学键, 从而调变 Co 的外层电子结构, 在一定程度上改变了对底物分子苯乙炔和产物苯乙烯的吸附性能, 促进了生成的苯乙烯在催化剂表面快速脱附, 而不被进一步加氢<sup>[11,22]</sup>.

在二苯乙炔选择加氢反应中, 我们进一步考察了 Al-Co 金属间化合物催化剂的催化性能. 通常二苯乙炔第一步加氢会生成两种构型的 1,2-二苯乙烯, 其中生成的顺式-1,2-二苯乙烯构型不稳定, 会发生构型转化, 变为更为稳定的反式-1,2-二苯乙烯, 两种烯烃物质经再次加氢后生成 1,2-二苯乙烷最终产物. 因此, 设计能够选择加氢生成顺式-1,2-二苯乙烯的催化剂成为研究难点. 图 9 显示了制备的 Al-Co 金属间化合物催化二苯乙炔选择加氢的转化率和对顺式二苯乙烯的选择性. 对比不同钴铝比的金属间化合物催化剂, 发现富 Co 的 Al-Co 金属

间化合物催化剂与富 Al 金属间化合物在二苯乙炔加氢反应中均具有较高的催化活性. 由图 9 所示, 在  $\text{CoAl}_{1.7}$  催化剂的作用下, 反应时间为 0.5 h 时, 二苯乙炔的转化率为 55%, 对顺式二苯乙烯的选择性达 92%. 随着反应时间的延长至 1.5 h, 二苯乙炔的转化率达 98%, 对顺式二苯乙烯的选择性保持在 90%. 由于顺式烯烃向反式烯烃构型转化, 随反应时间进一步延长至 2.0 h, 顺式二苯乙烯选择性下降至 52%, 反式二苯乙烯选择性为 23%, 整体二苯乙烯的选择的选择性为 75%, 过度加氢产物二苯乙烷的选择性达到 25%. 与苯乙炔选择加氢反应相比, 二苯乙炔选择加氢反应的底物分子具有更高的空间位阻效应. 然而, 由于 AlCo 金属间化合物的形成使得 Co 活性位点孤立化, 空间位阻效应在该催化体系中并不明显<sup>[3]</sup>.

在炔烃选择加氢反应中, 催化剂寿命是一个关键因素. 因此, 对 Al-Co 金属间化合物催化剂在苯乙炔和二苯乙炔选择加氢反应中的稳定性进行了进一步测试. 如图 10 所示, 我们设计了  $\text{CoAl}_{1.7}$  催化

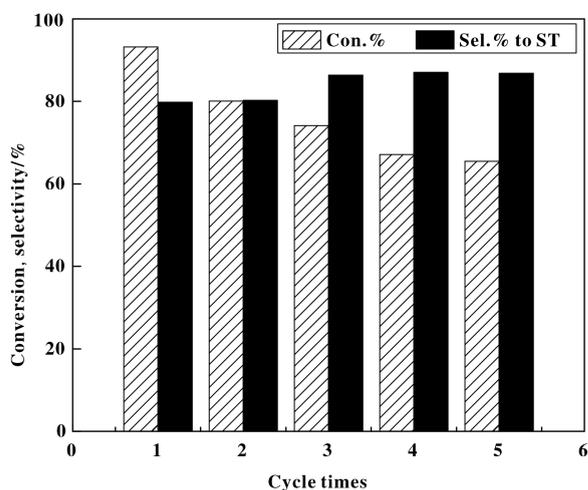


图 10 Al-Co 金属间化合物 ( $\text{CoAl}_{1.7}$ ) 催化苯乙炔选择加氢反应稳定性测试

Fig. 10 Catalytic conversion and corresponding selectivity versus recycling times in hydrogenation of phenylacetylene over  $\text{CoAl}_{1.7}$  catalyst

The reaction was performed at 100 °C and 1.0 MPa  $\text{H}_2$  in 2.5 h

剂催化苯乙炔加氢的循环实验. 第一次循环实验后, 将固体催化剂滤出, 用溶剂乙醇洗涤 3 次后, 再在相同条件下重复使用. 苯乙炔的转化率从第 1 次 93% 下降至第 5 次循环的 66% 左右, 而苯乙烯

的选择性有所增加 (从 80% 增至 87%), 可能由于在循环实验中, 催化剂的回收过程中仅通过离心、洗涤处理, 催化剂的活性位点被强吸附物种覆盖、活性表面在分离过程中部分氧化以及催化剂的流失导致其催化活性有所下降. 经氢气气氛再次活化后去除表面强吸附物种以及表面氧化层, 有望恢复期催化活性. 在  $\text{CoAl}_{1.7}$  催化剂催化二苯乙炔加氢的循环实验中, 我们也观察到类似的现象. 如图 11 所示, 经 5 次循环实验后, 二苯乙炔的转化率由 99%

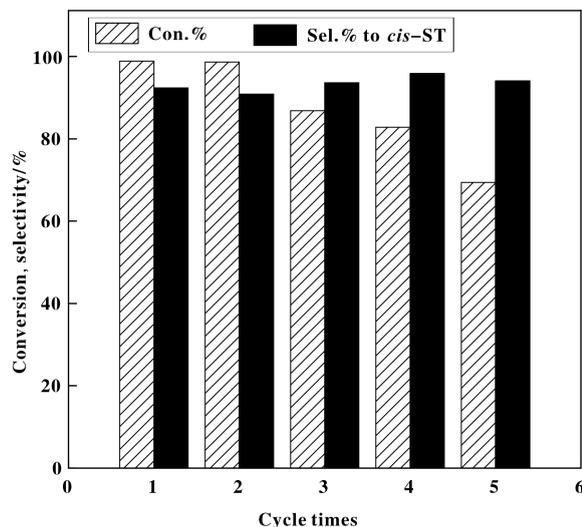


图 11 Al-Co 金属间化合物 ( $\text{CoAl}_{1.7}$ ) 催化二苯乙炔选择加氢反应稳定性测试

Fig. 11 Catalytic conversion and corresponding selectivity versus recycling times in hydrogenation of diphenylacetylene over  $\text{CoAl}_{1.7}$  catalyst

The reaction was performed at 100 °C and 1.0 MPa  $\text{H}_2$  in 1.5 h

降至 69% 左右, 但对顺式二苯乙烯的选择性始终保持在 91% 以上, 说明该催化剂对于催化二苯乙炔加氢反应具有一定的稳定性, 且对于顺式二苯乙烯具有很好的选择性, 进一步证实了该金属间化合物在炔烃选择加氢反应中的具有潜在应用.

### 3 结论

通过化学合成法, 以  $\text{LiAlH}_4$  为还原剂和铝源, 无水  $\text{CoCl}_2$  为 Co 源, 成功制备了 Al-Co 金属间化合物催化新材料, 并通过 XRD、SEM、TEM、XPS 等表征手段确定所制备的 Al-Co 金属间化合物催化材料的物相组成、几何和电子结构特能. 发现随着铝钴比的增加, Al-Co 系金属间化合物的相态由  $\text{CoAl}$

转变成  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ , 进一步生成  $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ . 将制备的 Al-Co 系金属间化合物催化材料应用于苯乙炔和二苯乙炔选择加氢反应中, 发现由于 Al-Co 金属间化合物的形成, Co 活性位点被 Al 原子孤立化, Al-Co 之间成键改变了 Co 外层电子结构, 从而表现出特殊的选择加氢性能. 其中 AlCo 相催化剂在两种反应中均表现出较其他相态  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  和  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  更高的催化活性. 在苯乙炔选择加氢反应中, 当苯乙炔几乎完全转化时, 对苯乙烯的选择性为 80%; 在二苯乙炔选择加氢反应中, 当二苯乙炔完全转化时, 对顺式二苯乙烯的选择性达 90%. 因此, Al-Co 金属间化合物催化剂在炔烃选择加氢制备烯烃的反应中具有潜在应用, 为设计一种可替代贵金属催化剂提供了可能性.

### 参考文献:

- [1] Studt F, Abild-Pedersen F, Bligaard T, *et al.* Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene [J]. *Science*, 2008, **320** (5881): 1320–1322.
- [2] Chan C, Mahadi A, Li J. Interstitial modification of palladium nanoparticles with boron atoms as a green catalyst for selective hydrogenation [J]. *Nat Commun*, 2014, **5**: 1–8.
- [3] Furukawa S, Yoneyama A, Komatsu T. Efficient catalytic system for synthesis of trans-stilbene from diphenylacetylene using Rh-based intermetallic compounds [J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(10): 3581–3585.
- [4] Li C, Chi J, Guo Y. Template effect of Pd-Pb/CaCO<sub>3</sub> catalyst for selective hydrogenation of phenylacetylene [J]. *Asi J Chem*, 2011, **23**(11): 4841–4844.
- [5] Vilé G, Almora-Barrios N, Mitchell S, *et al.* From the Lindlar catalyst to supported ligand-modified palladium nanoparticles: selectivity patterns and accessibility constraints in the continuous-flow three-phase hydrogenation of acetylenic compounds [J]. *Chem-Eur J*, 2014, **20** (20): 5926–5937.
- [6] a. Chen X, Li M, Guan J, *et al.* Nickel-silicon intermetallics with enhanced selectivity in hydrogenation reactions of cinnamaldehyde and phenylacetylene [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(9): 3604–3611.  
b. Du Jie(杜杰), Zhang Ya-jing(张雅静), Zhang Yu(张宇), *et al.* Effect of SiO<sub>2</sub> promoter on performance of CuO-ZnO/HZSM-5 catalysts for synthesis of DME from CO<sub>2</sub> hydrogenation(SiO<sub>2</sub> 助剂对 CuO-ZnO/HZSM-5 催化 CO<sub>2</sub> 加氢制 DME 性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2016, **30**(4): 346–353.
- [7] a. Armbrüster M, Kovnir K, Behrens M, *et al.* Pd-Ga intermetallic compounds as highly selective semihydrogenation catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(42): 14745–14747.  
b. Sun Hai-jie(孙海杰), Zhu Bing(朱冰), Huang Zhen-xu(黄振旭), *et al.* Effect of the concentration of the promoter precursor ZnSO<sub>4</sub> on the performance of the Ru-Zn catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene(助剂前体 ZnSO<sub>4</sub> 浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2016, **30**(2): 105–114.
- [8] a. Zhou J, Yang Y, Li C, *et al.* Synthesis of Co-Sn intermetallic nanocatalysts toward selective hydrogenation of citral [J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**: 12825–12832.  
b. Li Bo(李博), Zhen Wen-long(甄文龙), Lv Gong-xuan(吕功焯), *et al.* The adjustment of product distribution of CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu-Fe-Zn catalyst while maintaining its activity via potassium addition(K 助剂对催化剂 Cu-Fe-Zn 二氧化碳加氢反应产物分布的调整) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29** (2): 152–163.
- [9] Chen X, Ma Y, Wang L, *et al.* Nickel-aluminum intermetallic compounds as highly selective and stable catalysts for the hydrogenation of naphthalene to tetralin [J]. *Chem Cat Chem*, 2015, **7**(6): 978–983.
- [10] Liu Y, Liu X, Feng Q, *et al.* Intermetallic Ni<sub>x</sub>M<sub>y</sub>(M = Ga and Sn) manocrystals: A non-precious metal catalyst for semi-hydrogenation of alkynes [J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(23): 4747–4754.
- [11] Furukawa S, Komatsu T. Intermetallic compounds: promising inorganic materials for well-structured and electronically modified reaction environments for efficient catalysis [J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(1): 735–765.
- [12] Guo Jiang-yuan(郭江渊), Li Mei-tao(李海涛), Zhang Zhi-long(张智隆), *et al.* Effect of surface acidity on Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance for 1,4-butynediol hydrogenation(表面酸性对 Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化 1,4-丁炔二醇高压加氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化) [J]. 2016, **30**(1): 37–45.
- [13] Campbell K N, O'Connor M J. The hydrogenation of substituted acetylenes with raney nickel [J]. *J Am Chem Soc*, 1939, **61**(10): 2897–2900.
- [14] Ganem B, Osby J O. Synthetically useful reactions with metal boride and aluminide catalysts [J]. *Chem Rev*, 1986, **86**(5): 763–780.
- [15] Armbrüster M, Kovnir K, Friedrich M, *et al.* Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> as

- a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation [J]. *Nat Mater*, 2012, **11**: 690–693.
- [16] Krajčí M, Hafner J. Intermetallic compounds as selective heterogeneous catalysts: insights from DFT [J]. *ChemCatChem*, 2016, **8**(1): 34–48.
- [17] Meier M, Ledieu J, Fournée V, *et al.* Semihydrogenation of acetylene on Al<sub>3</sub>Co<sub>2</sub> surfaces [J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(9): 4958–4969.
- [18] Chen Yu-Di(陈宇迪). Preparation of Ni-based intermetallic compounds and their catalytic performance of selective hydrogenation of phenylacetylene (镍基金属间化合物的制备及其催化苯乙炔选择性加氢性能研究) [D]. Master Dissertation of Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学硕士论文). 2016.
- [19] Haber J A, Gunda N V, Balbach J J, *et al.* Chemical syntheses of nanocrystalline nickel aluminides [J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(4): 973–982.
- [20] Dutta D P, Sharma G, Rajarajan A K, *et al.* Study of magnetic FeAl nanoparticles synthesized using a chemical route [J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(6): 1221–1225.
- [21] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Chanhassan; Physical Electronics, 1995.
- [22] Yang K, Chen X, Wang L, *et al.* SBA-15-supported metal silicides prepared by chemical vapor deposition as efficient catalysts towards the semihydrogenation of phenylacetylene [J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(7): 1337–1342.

## Chemical Synthesis of Al-Co Intermetallic Compound Catalysts for Selective Hydrogenation of Alkyne

XIU Jing-hai, CHEN Xiao<sup>\*</sup>, YANG Zong-han, CAO He, BAI Zong-xuan, LIANG Chang-hai<sup>\*</sup>  
(Laboratory of Advanced Materials and Catalytic Engineering, School of Chemical Engineering,  
Dalian University of Technology, Dalian, 116012, China)

**Abstract:** Al-Co intermetallic nanoparticles are synthesized by chemical reactions of CoCl<sub>2</sub> and LiAlH<sub>4</sub> in 1,3,5-trimethylbenzene for 12 h under 160 °C, followed by annealing of the reaction products at 650 °C. The as-prepared samples have been characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. By varying the molar ratio of the elements cobalt and aluminum, the composition of Al-Co intermetallic compounds can be modulated. The hydrogenation of phenylacetylene and diphenylacetylene were selected as probe reactions. The results show that Al-Co intermetallic compounds exhibit high selectivity to olefins, and the catalytic activity of AlCo is obviously higher than that of other phase catalysts. In the hydrogenation reactions of phenylacetylene and diphenylacetylene, the selectivity of intermetallic products styrene and *cis*-1,2-stilbene is up to 80% and 90%, respectively.

**Key words:** intermetallic compounds; selectivity hydrogenation; phenylacetylene; diphenylacetylene; chemical synthesis