

文章编号: 1001-3555(2007)01-0043-05

# Co-B/SBA-15 非晶态催化剂应用于肉桂醛选择性加氢的研究

杨海霞, 李 辉, 李和兴<sup>1)</sup>

(上海师范大学 化学系, 上海 200234)

**摘 要:**以介孔材料 SBA-15 作为载体, 采用浸渍法制备 Co-B/SBA-15 非晶态催化剂, 该样品仍然保持 SBA-15 特有的有序规整孔道结构, Co-B 非晶态合金颗粒均匀分布在孔道内壁, 采用普通 SiO<sub>2</sub> 载体制备的 Co-B/SiO<sub>2</sub>, Co-B 颗粒主要分布在外表面. 在肉桂醛选择性加氢制肉桂醇中, Co-B/SBA-15 的催化活性和对肉桂醇的最佳得率显著高于 Co-B/SiO<sub>2</sub>, 主要归因于活性位的高分散, 规整的孔道结构, 以及独特的活性位团簇结构和电子态.

**关 键 词:**Co-B/SBA-15 非晶态催化剂; 介孔结构; 催化加氢; 肉桂醛; 肉桂醇

**中国分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

肉桂醇(CMO)是香料、药物以及其他精细化工产品生产的重要原料和中间体, 在有机合成方面也有广泛应用. 工业上目前主要通过异丙基铝或苯亚甲基铝还原肉桂醛(简称 CMA)生产 CMO<sup>[1]</sup>, 不仅生产成本低, 而且污染环境. 采用肉桂醛(CMA)选择性加氢制备 CMO 不仅有利于降低成本, 而且有利于清洁环境. 但由于 CMA 分子中同时存在 C=C 和 C=O 两种官能团, 而且前者加氢活性通常高于后者, 因此, 大多数催化剂在 CMA 加氢反应中对 CMO 的选择性并不理想. Co-基金属催化剂虽然对 CMO 的选择性高, 但活性却比较差<sup>[2]</sup>. 前文报道<sup>[3]</sup>, 采用 Co-基非晶态合金能够有效提高催化活性和选择性, 但超细催化剂与反应产物分离困难, 而且可能导致反应器堵塞, 因此负载型催化剂更加适合于工业化应用. 采用传统 SiO<sub>2</sub> 作为载体负载 Co-B 非晶态合金, 存在分散度差和反应物在孔道内传质效率低等缺陷<sup>[4]</sup>. 介孔 SiO<sub>2</sub> 具有大比表面积和规整孔道结构, 为设计高效负载型非晶态合金催化剂提供了新途径<sup>[5]</sup>. 我们以典型的介孔材料 SBA-15 为载体, 设计 Co-B/SBA-15 非晶态催化剂, 考察其在 CMA 加氢反应中的催化活性和选择性并与 Co-B/SiO<sub>2</sub> 进行比较, 通过表征, 初步讨论催化性能与催化剂结构的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

用含 Co 0.05 g/mL 的 CoCl<sub>2</sub> 溶液 3 mL, 1.0 g SBA-15 等体积浸渍 24 h, 于 373 K 恒温烘箱中烘干后再在 473 K 下焙烧 2 h, 在 273 K 下边搅拌边逐滴加入 1 mol/L KBH<sub>4</sub> 溶液, 此时发生 Co<sup>2+</sup> 被 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 还原, 产生黑色颗粒并伴随气体释放, 使 KBH<sub>4</sub>/CoCl<sub>2</sub> 摩尔比为 4:1 并保证足够长反应时间以保证 Co<sup>2+</sup> 被充分还原. 所得 Co-B 样品先用去离子水洗至中性后再用无水乙醇洗 4 次, 最后保存在无水乙醇中待用. 以市售 SiO<sub>2</sub> 为载体, 采用上述相同方法制备 Co-B/SiO<sub>2</sub>.

### 1.2 催化剂表征

采用等离子光谱(ICP, Jarrel-AsmAtom Scan 2000)测定催化剂组成和负载量, 非晶态合金结构由 X-射线衍射确定(XRD, D/max-RB, Rigaku), BET 法(ASAP 2010, Micrometrics)测定 N<sub>2</sub> 吸-脱附等温线并根据 BJH 法计算比表面积(S<sub>BET</sub>)、孔容(V<sub>p</sub>)和孔径(D<sub>p</sub>), 由氢吸附(CHEMBET-3000, Quantachrome)测定金属比表面积(S<sub>act</sub>)并获得催化剂前躯体的 TPR 曲线, 透射电子显微镜(TEM 2011, JEOL)观察表面形貌和孔道结构.

收稿日期: 2006-04-07; 修回日期: 2006-05-26.

基金项目: 国家科技部, 上海市科委, 上海市教委资助项目(2005CCA01100, 05QMX1442, 0552nm036, 5DZ20, T0402).

作者简介: 杨海霞, 女, 生于 1982 年, 硕士生.

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

### 1.3 活性测试

催化性能评价在 200 mL 高压釜中进行,反应条件:1.0 g 催化剂、3.0 mL CMA 和 45 mL EtOH,用  $H_2$  置换釜中空气 4 次,然后充  $H_2$  至 1.0 MPa. 反应温度恒定为 353 K,记录前 30 min 内下降的  $H_2$  压力,通过理想气体方程式计算单位质量 Co 上的吸氢速率( $R^m$ ,质量比活性)作为催化剂初始活性,也可根据氢吸附测得的  $S_{act}$  计算单位活性比表面积上的吸氢速率( $R^s$ ,面积比活性). 反应过程中每隔 1 h 取样一次,由 GC102 M 气相色谱仪进行产物分析以确定转化率和选择性,色谱条件为:色谱柱以 6201 红色硅藻土( $d = 0.2 \sim 0.3$  mm)为载体,阿匹松树脂 L 为固定液,载气为氮气,以 FID 检测.

## 2 结果与讨论

图 1 的 SAED 显示,新鲜 Co-B/SBA-15 样品呈

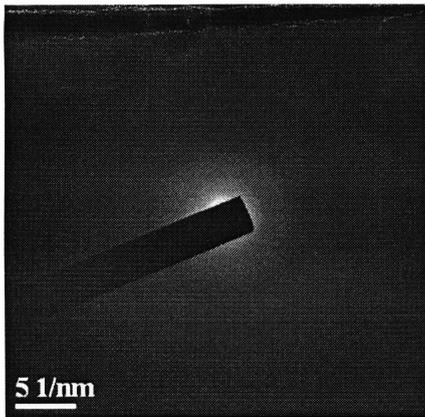


图 1 新鲜 Co-B/SBA-15 样品的 SAED 照片

Fig. 1 SAED photo of the fresh Co-B/SBA-15 sample

现非晶态合金的特征弥散环<sup>[6]</sup>. XRD 图谱也显示(如图 2),扣除  $2\theta \approx 25^\circ$  处由载体 SBA-15 产生的

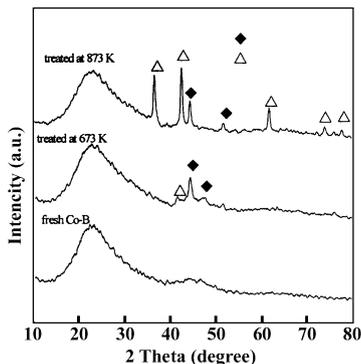


图 2 Co-B/SBA-15 不同温度处理的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Co-B/SBA-15 catalyst treated at different temperature

弥散峰外,新鲜 Co-B/SBA-15 样品在  $2\theta \approx 45^\circ$  处出现一个非晶态结构的特征弥散峰<sup>[7-10]</sup>. 样品经 673 K 热处理 2 h 后,原有的弥散峰逐渐转化为晶相峰,即此时开始发生晶化,晶相峰的数目和强度随着温度的升高均增加<sup>[11]</sup>. 经 873 K 处理后,原有的弥散峰完全消失,样品趋于完全晶化,此时在 XRD 图谱上同时观察到金属 Co 和晶态 Co-B 合金的衍射峰,说明高温热处理不仅使 Co-B 非晶态合金晶化,同时导致其分解.

图 3 的小角 XRD 图谱显示,SBA-15 负载 Co-B

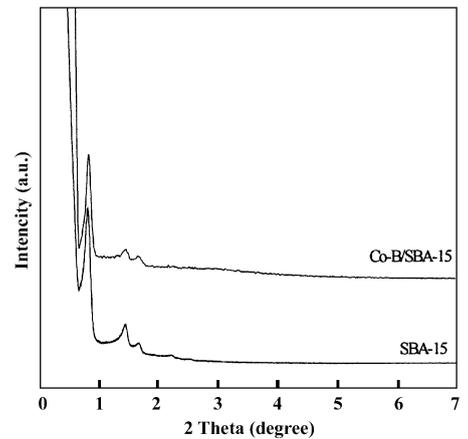


图 3 SBA-15 和 Co-B/SBA-15 的小角 XRD 图谱

Fig. 3 Small-angle XRD of SBA-15 and Co-B/SBA-15 samples

后,在  $2\theta \approx 0.8^\circ$  左右存在一个具有六方中孔结构的(100)面的特征衍射峰<sup>[12]</sup>,但衍射峰的强度比 SBA-15 有所减弱,表明 Co-B/SBA-15 仍保持 SBA-15 原有的规整孔道结构,但有序度有所降低.

由图 4 可见,SBA-15 呈现介孔特征的 IV 型吸

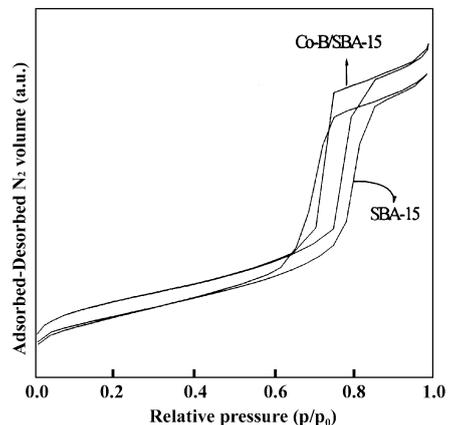


图 4 SBA-15 和 Co-B/SBA-15 的  $N_2$  吸-脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption - desorption isotherms of SBA-15 and Co-B/SBA-15 samples

附等温线<sup>[13]</sup>, 负载 Co-B 后并没有改变介孔结构的特征. 根据 BJH 法计算得到 SBA-15 和 SiO<sub>2</sub> 负载 Co-

B 前后的织构参数如表 1. 显然 SBA-15 的比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ) 和孔容 ( $V_p$ ) 远远大于传统的 SiO<sub>2</sub>, 但 SiO<sub>2</sub> 存

表 1 不同样品的织构参数

Table 1 Physicochemical properties of different samples

Sample	Bulk composition	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)	$S_{\text{act}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
SiO <sub>2</sub>	-	196.9	0.80	16.3	-
Co-B/SiO <sub>2</sub>	Co <sub>72.1</sub> B <sub>27.9</sub>	164.6	0.66	16.1	2.7
SBA-15	-	777.2	1.56	8.0	-
Co-B/SBA-15	Co <sub>65.4</sub> B <sub>34.6</sub>	385.0	0.88	7.2	7.9

在不规整的大孔结构, 因此孔径 ( $D_p$ ) 大于 SBA-15 的  $D_p$ . 负载 Co-B 颗粒后, Co-B/SBA-15 的  $S_{\text{BET}}$  和  $V_p$

急剧下降, 而 Co-B/SiO<sub>2</sub> 样品的下降幅度较小, 上述现象可通过 TEM 进行说明. 如图 5, Co-B/SBA-15 样

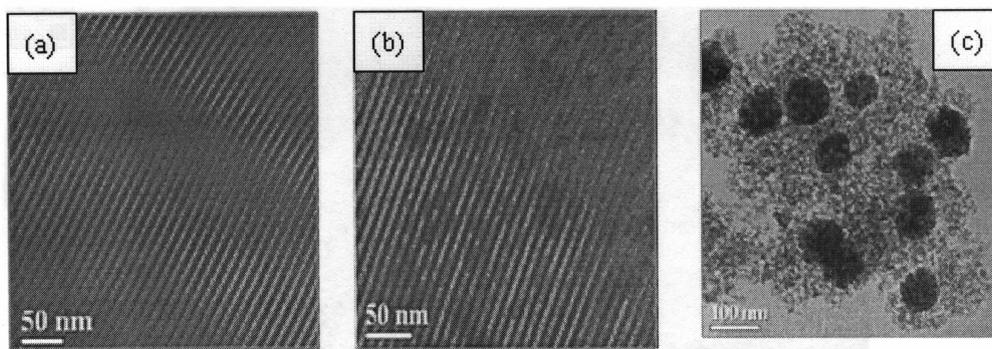


图 5 样品的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of samples

(a) SBA-15, (b) Co-B/SBA-15, (c) Co-B/SiO<sub>2</sub>

品中大部分 Co-B 颗粒进入孔道, 导致  $S_{\text{BET}}$ 、 $V_p$  和  $D_p$  显著下降, 而 Co-B/SiO<sub>2</sub> 样品中, Co-B 颗粒主要分布在外表面, 因而  $S_{\text{BET}}$ 、 $V_p$  和  $D_p$  下降较少. 显然, Co-B/SBA-15 样品中 Co 的分布更加均匀, 因此其活性比表面积 ( $S_{\text{act}}$ ) 远远高于 Co-B/SiO<sub>2</sub> 样品的  $S_{\text{act}}$ .

图 6 的 TPR 图谱表明, 在 SiO<sub>2</sub> 浸渍 Co(II) 后观

察到二个还原峰, 在 761 K 左右观察到的肩峰为吸附在外表面的 Co(II) 的还原峰, 而在 817 K 左右的还原峰主要归因于孔道内表面吸附的 Co(II) 还原峰. 在 SBA-15 上浸渍 Co(II) 后只在 804 K 左右出现一个还原峰, 表明大多数 Co(II) 离子进入孔道, 这些结果进一步证明, 在 Co-B/SBA-15 样品中 Co-B 粒子均匀分布在载体的孔道中, 因此分散度大, 导致其活性比表面积 ( $S_{\text{act}}$ ) 较高.

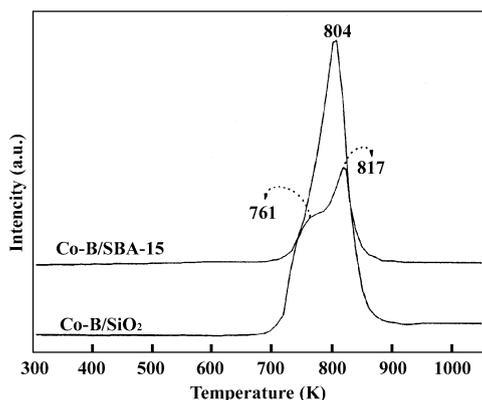


图 6 Co-B/SBA-15 和 Co-B/SiO<sub>2</sub> 前躯体的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Fig. 6 H<sub>2</sub>-TPR profiles of Co-B/SBA-15 and Co-B/SiO<sub>2</sub> precursors

图 7 分别为在 Co-B/SBA-15 和 Co-B/SiO<sub>2</sub> 催化下, 肉桂醛 (CMA) 加氢反应的历程图. 根据文献报道<sup>[14]</sup>, 肉桂醛 (CMA) 加氢反应比较复杂, 取决于催化剂和反应条件, 可能的路线见图示 1.

从图 7(a) 可见, 在本实验条件下, Co-B/SiO<sub>2</sub> 催化 CMA 加氢过程中, 当 CMA 转化率较低时, 只有主产物肉桂醇 (CMO) 生成, 当体系中有少量 CMO 积累后 (57%), 观察到副产物苯丙醇 (HCMO), 主要来自于 CMO 分子中 C=C 的加氢, 此后 HCMO 的含量急剧上升, 导致对 CMO 的选择性迅速下降, 因此 CMO 的最佳得率仅为 74.6%. 从图 7(b) 可见, 与 Co-B/SiO<sub>2</sub> 不同, Co-B/SBA-15 催化 CMA 加氢中,

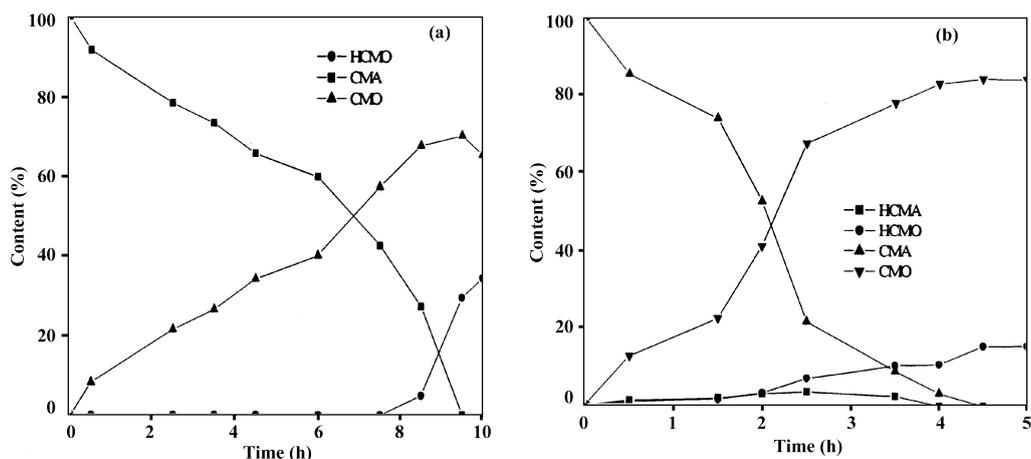
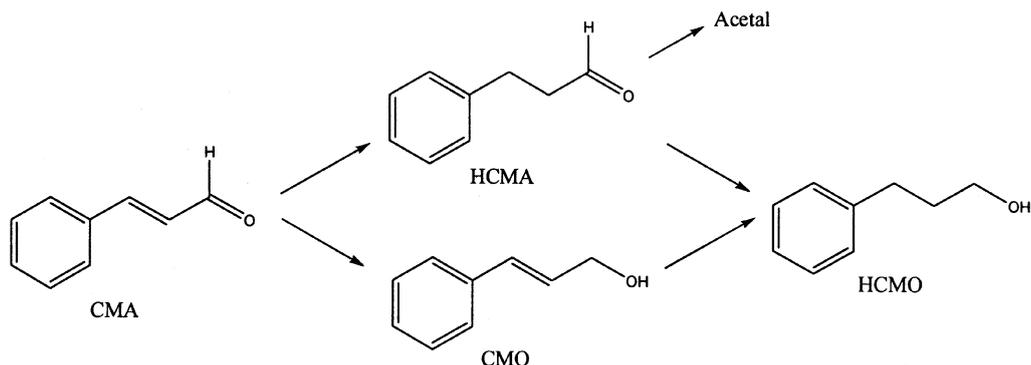


图7 (a) Co-B/SiO<sub>2</sub>和(b) Co-B/SBA-15 催化肉桂醛加氢反应历程

Fig. 7 Reaction profiles of CMA hydrogenation over (a) Co-B/SiO<sub>2</sub> and (b) Co-B/SBA-15

Reaction conditions: 3 mL CMA + 45 mL EtOH + 1.0 g catalyst, T = 353 K, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1.0 MPa



图示1 肉桂醛催化氢化路径

Scheme 1 Reaction pathways in the hydrogenation of cinnamaldehyde

除主产物 CMO 外,一开始就观察到少量 HCMA 和 HCMO 副产物. 其中,HCMO 的含量随反应时间逐渐增加,而 HCMA 的含量先增加后下降,在 4.0 h 完全消失. 反应 4.5 h 后, CMA 全部转化,此时得最佳 CMO 得率 84.6%;若继续增加反应时间, CMO 和 HCMO 的含量均基本保持不变,表明 CMO 加氢变为

HCMO 的可能性较小, HCMO 主要来自于 HCMA 中醛基的加氢还原. 由于 Co-B/SBA-15 催化剂上不发生 CMO 转化为 HCMO,因此获得 CMO 的最佳得率显著高于 Co-B/SiO<sub>2</sub> 催化剂,这可归因于 Co-B 颗粒在 SBA-15 孔道内的均匀分布.

表 2 列出的质量比活性 ( $R^m$ ) 显示 Co-B/SBA-

表 2 不同非晶态催化剂的催化性能比较<sup>a</sup>

[Table 2 Catalytic behaviors of different amorphous catalysts

Catalyst	$R^m$ mol/(h · g Co)	$R^S$ mol/(h · m <sup>2</sup> Co)	Reaction Time <sup>b</sup> (h)	Conv. <sup>b</sup> (%)	Yield <sup>b</sup> (%)
12.5% Co-B/SiO <sub>2</sub>	15.9	5.8	9.5	80.1	74.6
13.2% Co-B/SBA-15	71.6	9.1	4.5	100	84.6

<sup>a</sup>Reaction condition; 3 mL CMA + 45 mL EtOH + 1.0 g catalyst, T = 353 K, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1.0 MPa;

<sup>b</sup>the optimum yield and the corresponding reaction time and the conversion

15 的初活性远高于 Co-B/SiO<sub>2</sub>, 反应 4.5 h 后 CMA 转化率达到 100%, 而采用 Co-B/SiO<sub>2</sub> 催化剂反应

9.5 h 后转化率仍只有 80%, 进一步证明 Co-B/SBA-15 具有高活性, 主要原因是 (1) Co 活性位在 SBA-

15 上高分散,导致其具有较高的  $S_{\text{act}}$ ; (2) SBA-15 规整的大孔道结构,有利于反应物在内表面的扩散和吸附;(3) 由于 Co-B/SBA-15 的面积比活性( $R^S$ )显著高于 Co-B/SiO<sub>2</sub>的  $R^S$ ,同时图 7 显示加氢途径也有所不同,因此两种催化剂的活性中心也可能存在显著的差别,包括活性位的团簇结构、电子态等,这方面的研究工作还在进行之中。

#### 参考文献:

- [1] Zhang S G (章思规). Technology Handbook of Fine Organic Chemicals(精细有机化学品技术手册)[M], Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1991, 52 ~ 54
- [2] Nitta Y, Hiramatsu Y, Imanaka T. *J. Catal.* [J], 1990, **126**:235 ~ 245
- [3] Li H X, Chen X F, Wang M H, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2002, **225**:117 ~ 130
- [4] Chen X, Li H X, Dai W, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2003, **253**:359 ~ 369
- [5] Kuroki M, Asefa T, Whitnal W, *et al. J. Am. Chem. Soc.*

- [J], 2002, **124**:13 889
- [6] Klein S, Martens J A, Parton R, *et al. Catal. Lett.* [J], 1996, **38**:209 ~ 214
- [7] Li H X, Li H, Wang W. *Appl. Catal. A: General* [J], 2001, **207**:129 ~ 137
- [8] Yokoyama A, Komiyama H, Inoue H, *et al. J. Catal.* [J], 1981, **68**:355 ~ 361
- [9] Li H, Li H X, Wang W, *et al. Chem. Lett.* [J], 1999, 629 ~ 630
- [10] Wouterghem J V, Mørup S, Koch C J W, *et al. Nature* [J], 1986, **322**:622 ~ 623
- [11] Li H X, Wang W, Li H, *et al. J. Catal.* [J], 2000, **194**:211 ~ 221
- [12] Wang Y, Noguchi M, Takahashi Y, *et al. Catal. Today* [J], 2001, **68**:3 ~ 9
- [13] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al. Science*[J], 1998, **279**:548 ~ 552
- [14] Marinelli T B L W, Nabuurs S, Poncec V. *J. Catal.* [J], 1995, **151**:431 ~ 438

## Study on the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over the Co-B/SBA-15 Amorphous Catalyst

YANG Hai-xia, LI Hui, LI He-xing

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

**Abstract:** A supported Co-B amorphous alloy catalyst with mesoporous structure was prepared by impregnating the SBA-15 support with aqueous CoCl<sub>2</sub> solution, followed by reduction with KBH<sub>4</sub> solution. Unlike the Co-B/SiO<sub>2</sub> in which most Co-B alloy particles were dispersed on the outer surface, the Co-B particles in the Co-B/SBA-15 catalyst were mainly distributed homogeneously in the channels of the SBA-15 support. During liquid phase cinnamaldehyde (CMA) hydrogenation, the as-prepared Co-B/SBA-15 exhibited much higher activity and yield toward cinnamyl alcohol (CMO) than the conventional Co-B/SiO<sub>2</sub>, possibly owing to the high and homogeneous distribution of Co active sites on the support, and the regular and well-ordered large size pore channels which favored the diffusion and adsorption of CMA molecules. Perhaps, the difference in nature of the active centers of these two catalysts, such as the cluster structure and the electronic state of the active sites should also be considered in order to explain their different catalytic behaviors.

**Key words:** Co - B/SBA-15 amorphous catalyst; Mesoporous structure; Catalytic hydrogenation; Cinnamaldehyde; Cinnamyl alcohol