

杂多酸盐在 Raney Ni 和 Raney Co 表面上的状态

刘百军 蔡天锡¹

(石油大学(北京)中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 北京 102249;

¹ 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要 采用 XPS 表面分析技术研究了 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 改性 Raney Ni 和 Raney Co 的表面状态, 结果表明, Raney Ni 和 Raney Co 表面上的 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分子中的 Cu^{2+} 和 Mo^{6+} 发生了很大变化, Cu^{2+} 被还原为 Cu^0 , 而 Mo^{6+} 被部分还原为 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} . 这些变化可归因于 Raney Ni 和 Raney Co 在制备过程中表面吸附的活泼氢所致. 由于 Raney Ni 表面吸附的氢比 Raney Co 表面吸附的氢的活性高, 使得 Raney Ni 表面的 Mo^{6+} 被还原到 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} 的量多. 混合价态 Mo 的存在提高了羰基在催化剂表面吸附和活化的能力, 同时 Cu^0 的存在有助于羰基的加氢反应. 所以, 混合价态的 Mo 和 Cu^0 对羰基加氢起着协同的作用.

关键词: Raney Ni, Raney Co, 杂多酸盐, XPS, 表面状态

中图分类号: O643

Raney 型催化剂是被广泛使用的加氢催化剂, 自 1925 年发明至今已发展成为一类用途广泛的催化剂. Raney Ni 催化剂既可用于不饱和的烯、炔、芳烃、硝基、氰基、羰基等的催化加氢, 也可用于饱和烃的氢解、异构和环化等反应. Raney Co 及改性 Raney Co 催化剂在不饱和羰基化合物加氢制饱和醇的反应中表现出非常高的活性和选择性^[1-2]. 通过在制备合金及催化剂表面改性方法可以提高催化剂的活性和选择性, 如 Noller 等^[3]报道了在 Raney Ni 催化剂中加入 Cu^{2+} 可提高巴豆醛中羰基加氢的选择性, 而未改性的 Raney Ni 催化剂在巴豆醛加氢反应中没有选择性. Mo 改性的 Raney Ni 催化剂在葡萄糖加氢制山梨醇反应中具有非常高的活性^[4-6]. 因此, Raney 型催化剂的改性工作一直在不断进行中. 杂多酸及其盐 (HPA) 具有酸性和氧化还原性能, 有着广泛的应用前景^[7], 目前用作催化剂的主要是分子式为 $\text{X}_n\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}$, 具有 Keggin 型结构的一类杂多酸及其盐. 杂多酸盐的特点是大部分盐类是水溶性的, 可以使所需要的改性组分一次性地负载到催化剂表面. 由于 Cu 和 Mo 盐都对活性羰基有利, 所以, 我们以杂多酸盐 (尤其是含 Cu 和 Mo 的杂多酸盐) 为表面修饰剂, 对 Raney Ni 和 Raney Co 进行表面修饰, 结果发现经杂多酸盐表面

改性的 Raney Ni 催化剂在糠醛加氢制糠醇的反应中表现了非常高的催化活性和生成糠醇的选择性^[8], 改性的 Raney Co 催化剂可提高肉桂醛加氢生成肉桂醇的选择性^[2], 在一系列杂多酸盐中, $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 表现了最好的修饰效果, 而单纯的 Cu 盐和 Mo 盐的改性效果均低于 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的改性效果, 这可能与 Cu 和 Mo 在 Raney Ni 和 Raney Co 表面的状态有关. 本文对 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 在 Raney Ni 和 Raney Co 催化剂表面的结构和状态进行了研究.

1 实验部分

1.1 杂多酸盐的制备

杂多酸盐的制备参见文献 [9], 将一定量的 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (分析纯) 溶于去离子水中, 按定量的摩尔比加入 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ (分析纯), 完全溶解后, 在 110 °C 下干燥, 300 °C 焙烧 2 ~ 3 h 即得 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

1.2 Raney Ni 的制备

Ni-Al 合金粉末由大连油脂化学厂提供, Ni: Al = 50: 50 (质量比), 粒度为 200 ~ 300 mesh. 将 Ni-Al 合金粉末按 1: 7 (质量比) 的比例逐渐加到 20% (w) 的 NaOH 水溶液中, 并使体系的温度保持

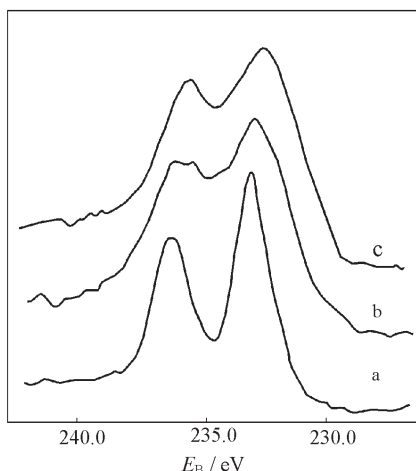


图1 不同样品中 Mo 3d 的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra of Mo 3d for different samples

- (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Ni,
(c) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Co

在 50 °C 左右, 加完 Ni-Al 合金粉末后, 在 90 °C 下保持 1 ~ 2 h, 用去离子水洗至水的 pH 值为中性. 得到 Raney Ni 的比表面积为 $74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Raney Co 催化剂由日本 NIKKO RICA Company 提供, 型号为 R-400, 比表面积为 $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

1.3 改性 Raney Ni 和 Raney Co 催化剂的制备

改性 Raney Ni 和 Raney Co 催化剂的制备方法在文献 [2, 8] 中已有报道. 本文是以 7.1% (w) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Ni 和 2.8% (w) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Co 为代表, 研究 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 在 Raney Ni 和 Raney Co 表面的结构和状态. 改性后的 Raney Ni 催化剂的比表面积为 $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 改性后的

Raney Co 的比表面积为 $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

1.4 催化剂的表征

XPS 在 VG ESCALAB MK II 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Al K_{α} X 射线激发源 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), 实验分辨率高于 0.1 eV, 电子结合能 (E_B) 数据利用污染碳 (C 1s, 284.6 eV) 为内标进行校正, 在 $1.33 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 真空度下录谱.

2 结果与讨论

Raney Ni 是具有多孔性的海绵状金属, 在制备过程中由于 Al 与 NaOH 反应生成氢分子, 被吸附于 Raney Ni 表面的氢具有很高的活性. 制备好的催化剂还含有一定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和未反应的 Al.

采用浸渍法将 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 浸渍附着于 Raney Ni 和 Raney Co 的表面, 对 Raney Ni 和 Raney Co 表面上组成 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的四种元素中的 Mo 和 Cu 进行了 XPS 分析, 同时也测定了 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分子中 Mo 和 Cu 的 XPS 谱以进行对比. 结果如图 1 ~ 图 4 所示.

首先对杂多酸盐中的配位离子 Mo 进行了分析, XPS 结果如图 1 所示. 从图 1(a) 可见, $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分子中的 Mo 是典型的 Mo^{6+} 状态, 图 1(b) 是 Mo 在 Raney Ni 表面上的 XPS 谱图, (c) 为 Mo 在 Raney Co 表面上的 XPS 谱图. 相互对比可发现三条谱线有很大的区别, 曲线 (a) 是 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分子中 Mo 的 XPS 谱线, (b)、(c) 与 (a) 的谱线明显不同之处在于 (b) 和 (c) 的 XPS 谱线表明 Mo 的价态发生了变化. 对曲线 (b) 和 (c) 进行拟合, 结果如图 2(A) 和

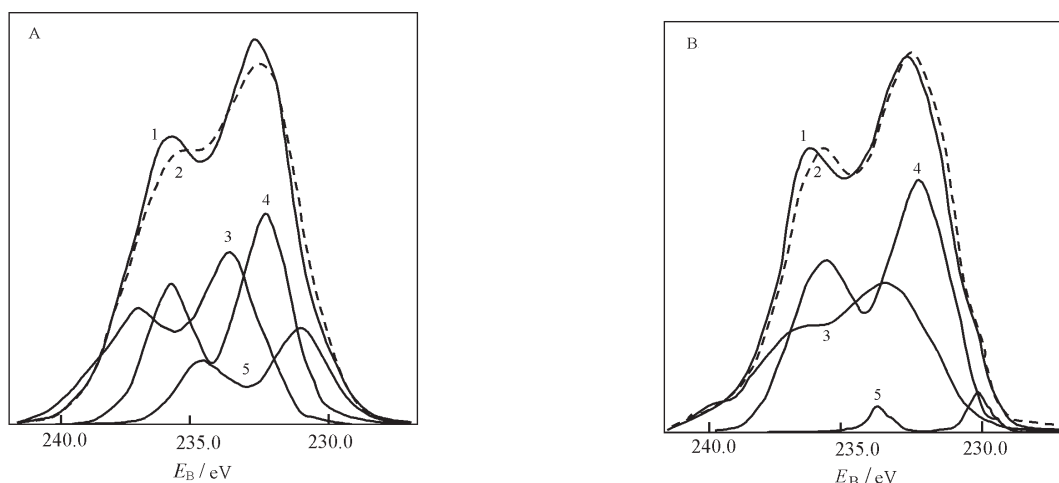


图2 Mo 3d XPS 谱图的拟合结果

Fig. 2 Fit peaks of Mo 3d in $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Ni (A) and $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Co (B)

- 1) testing curve, 2) fitting curve, 3) Mo^{6+} , 4) Mo^{5+} , 5) Mo^{4+}

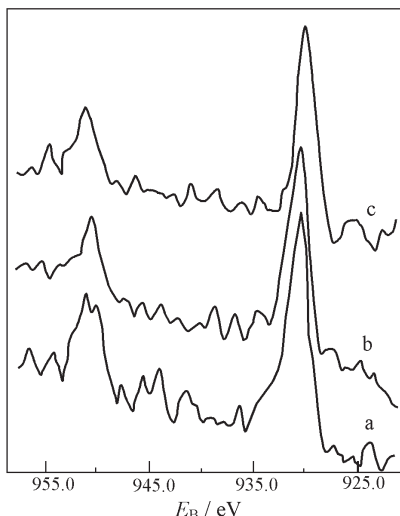
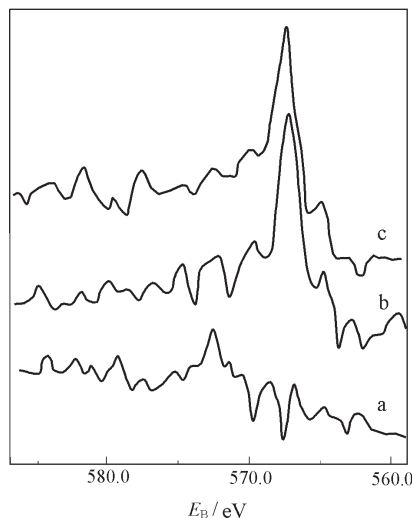


图3 不同样品中 Cu 2p 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Cu 2p for different samples

(a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Ni,
(c) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Co

图4 不同样品中 Cu 的 L₃VV 俄歇谱图Fig. 4 X-ray excited Cu L₃VV Auger spectra for different samples

(a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Ni,
(c) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Raney Co

2(B)所示,拟合结果表明 Raney Ni 和 Raney Co 表面上的 Mo 是以混合价态的形式存在,主要以 Mo^{6+} 、 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} 价态存在。 Mo^{6+} 被还原为 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} 是 Raney Ni 和 Raney Co 表面吸附的活泼氢所为,由于活泼氢还原能力的限制, Mo^{6+} 只能被还原到 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} ,从而以混合价态的形式存在。

另外,从图 2(A)和 2(B)拟合曲线看,Raney Ni 表面上低价态 Mo 的量要高于 Raney Co 表面上低价态 Mo 的含量,这是由于 Raney Ni 和 Raney Co 表面吸附的活泼氢的活性不同造成的,Raney Ni 表面吸附的活泼氢的活性比 Raney Co 表面吸附的活泼氢的活性高,所以 Raney Ni 表面 Mo^{6+} 被还原到 Mo^{4+} 的量较多。

Cu 的 XPS 谱图和 L₃VV 俄歇谱图如图 3 和图 4 所示。从图 3 可以看出,Raney Ni 和 Raney Co 样品中的 Cu 已经变为 Cu^0 ,作为对比研究, $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分子中的 Cu 的 XPS 结果表明仍然为 Cu^{2+} 。从 Cu 的 L₃VV 俄歇谱(图 4)可以进一步判断 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分子中的 Cu 是 Cu^{2+} 的形式存在,而 Raney Ni 和 Raney Co 表面上的 Cu 是以 Cu^0 的形式存在。Raney Ni 中的 Ni 和 Raney Co 中的 Co 主要是以原子状态存在,都是比 Cu 活泼的金属,能将 Cu^{2+} 还原为 Cu^0 。在我们的实验中,制备催化剂的浸渍液中没有检测到 Ni^{2+} 和 Co^{2+} ,说明 Cu^{2+} 不是被 Ni 及 Co 还原为 Cu^0 ,而只能是被

Raney Ni 和 Raney Co 表面吸附的活泼氢所还原。

在糠醛加氢和肉桂醛加氢反应中, $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 改性的 Raney Ni 和 Raney Co 表现出非常好的催化效果,这与 $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 在 Raney Ni 和 Raney Co 表面的状态有直接关系。 Cu^0 的存在对提高羰基加氢活性是有利的,混合价态 Mo 的存在提高了羰基在催化剂表面的吸附与活化,因此, Cu^0 和混合价态 Mo 的存在对提高羰基加氢活性起着协同作用。

References

- 1 Yamagishi, K.; Hanada, S.; Arai, H.; Yokoo, H. *J. Syn. Org. Chem. (Japan)*, **1966**, *24*: 54
- 2 Liu, B.; Lu, L.; Cai, T.; Iwatani, K. *Appl. Catal. A*, **1999**, *180*: 105
- 3 Noller, H.; Lin, W. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1982**, *21*: 479
- 4 Gallezot, P.; Nicolaus, N.; Flèche, G.; Fuertes, P.; Perrard, A. *J. Catal.*, **1998**, *180*: 51
- 5 Hoffer, B. W.; Crezee, E.; Mooijman, P. R. M.; van Langeveld, A. D.; Kapteijn, F. J.; Moulijn, A. *Catal. Today*, **2003**, *79-80*: 35
- 6 Hoffer, B. W.; Crezee, E.; Devred, F.; Mooijmana, P. R. M.; Sloof, W. G.; Kooyman, P. J.; van Langeveld, A. D.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Appl. Catal. A*, **2003**, *253*: 437
- 7 Misono, M.; Nojiri, N. *Appl. Catal.*, **1990**, *64*: 11
- 8 Liu, B.; Lu, L.; Wang, B.; Cai, T.; Iwatani, K. *Appl. Catal. A*, **1998**, *171*: 117
- 9 Tsjigdinos, G. A. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **1974**, *13*: 267

Valence States of $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ on the Surface of Raney Nickel and Raney Cobalt Catalysts

Liu Bai-Jun Cai Tian-Xi¹

(The Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Corporation, University of Petroleum Beijing, Beijing 102249;

¹ State Key Laboratory of Fine Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract The states of $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, which was used as a modifier for Raney nickel and Raney cobalt, were investigated by XPS technique. It was found that valence states of Cu^{2+} and Mo^{6+} were greatly changed, i. e. Cu^{2+} was reduced to Cu^0 while Mo^{6+} was partially reduced to Mo^{5+} and Mo^4 . These changes were due to the presence of active hydrogen adsorbed onto the surface of Raney nickel and Raney cobalt catalysts. Raney nickel contained less low oxidation state Mo than Raney cobalt, which was probably due to the different activity of adsorbed hydrogen species on the Raney nickel surface and Raney cobalt surface. The presence of Cu was beneficial to the hydrogenation of carbonyl. The existence of Mo improved the adsorption and activation of carbonyl. In another word, the presence of Cu and Mo complemented each other in the hydrogenation of carbonyl.

Keywords: Raney nickel, Raney cobalt, $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, XPS, States of surface