

# 胶体铜催化丙烯腈水合的高选择性及其活性中心结构的研究

孙道兴<sup>1,2</sup>, 夏树伟<sup>1</sup>, 夏少武<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266003; 2. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

**摘要** 研究了胶体铜催化丙烯腈水合制丙烯酰胺的高选择性与活性中心结构的关系. 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)保护下, 用肼和氢氧化钠混合液还原  $\text{CuCl}_2$  制得胶体铜, 用其催化丙烯腈水合反应, 选择性达到100%, 产生高选择性的原因如下: (1) 胶体铜的活性中心不是胶粒表面的点缺陷, 而是胶体铜颗粒表面的位错端点. (2) 由于胶体铜具有高硬度和高强度的力学特性, 保证了活性中心结构的稳定性; 胶体铜颗粒的平均粒径(45 nm)超过晶粒的特征长度, 进一步保证了活性中心的稳定性.

**关键词** 胶体铜; 催化剂; 高选择性; 丙烯腈

**中图分类号** O643

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)04-0716-05

丙烯腈水合制备丙烯酰胺的反应曾用硫酸、雷尼铜、悬浮铜或还原铜为催化剂, 其中以雷尼铜催化剂的活性最高. 20世纪80年代以来, 又出现了铜-镍合金<sup>[1]</sup>以及用HF浸滤的Cu-Ti和Cu-Zn合金制备的雷尼铜催化剂<sup>[2]</sup>, 它们当中有的选择性很高, 但催化活性却比雷尼铜低得多.

Hirai等<sup>[3]</sup>较早地采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, 由硼氢化钠还原  $\text{CuSO}_4$  制得胶体铜, 催化丙烯腈水合制丙烯酰胺. 赵斌等<sup>[4]</sup>采用PVP保护由肼与氢氧化钠溶液还原  $\text{CuCl}_2$  制得铜溶胶. 王策等<sup>[5]</sup>制备了PVA包覆的纳米铜.

本文在PVP保护下, 用肼与氢氧化钠混合液还原  $\text{CuCl}_2$  制得胶体铜, 并对其催化丙烯腈水合制丙烯酰胺的催化性能及其活性中心结构与高选择性的关系进行了研究. 结果表明, 胶体铜的活性优于雷尼铜, 但在较佳反应条件下胶体铜催化丙烯腈水合反应的转化率为34%左右, 而选择性却高达100%.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{CuCl}_2$  (分析纯, 济南试剂总厂生产); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 德国进口分装); 丙烯腈(化学纯, 上海试剂二厂); 水合肼(分析纯, 天津化学试剂一厂); 二次蒸馏水.

### 1.2 胶体铜催化剂的制备

将1.00 g PVP与0.034 g  $\text{CuCl}_2$  加入到装有电磁搅拌的反应器中, 再加入50 mL二次蒸馏水, 置于80℃的恒温水浴中, 搅拌1 h使PVP溶解, 然后加入  $\text{N}_2\text{H}_4$  和NaOH混合溶液, 调节pH值为7左右, 恒温1 h, 制得胶体铜催化剂.

### 1.3 催化水合反应

将0.8 mL丙烯腈( $2.4 \times 10^{-1}$  mol/L)在室温下注入到装有胶体铜催化剂的反应器中, 升温至90℃, 恒温搅拌2 h后停止反应, 将试样冷却至室温待分析.

丙烯酰胺含量用溴化法( $\text{KBr-KBrO}_3$ )测定; 丙烯腈含量用Shimadzu GC-9AM气相色谱仪测定, 用乙酰胺作内标物, 柱温180℃, 进样室和检测室温度220℃, 氮气流量为30 mL/min, 丙烯酰胺的浓度根据标准工作曲线计算:

收稿日期: 2005-04-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20203011)资助.

联系人简介: 夏少武(1938年出生), 男, 教授, 从事催化反应动力学研究. E-mail: qdxsw@qingdaonews.com

$$c_{AM} = 0.056 + 0.677c_s \times \frac{A_{AM}}{A_s}$$

式中  $c_{AM}$ ,  $c_s$  和  $A_{AM}$ ,  $A_s$  分别为丙烯酰胺、乙酰胺的质量浓度(g/L)和气相色谱峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶体铜催化剂的高选择性

本文制备的胶体铜与 Hirai<sup>[3]</sup> 制备的胶体铜以及雷尼铜<sup>[6]</sup> 催化丙烯腈水合反应的催化活性与选择性见表 1。

**Table 1 Catalytic activity and selectivity of various copper catalysts under the optimum hydration reaction conditions\***

Catalyst	Poly-degree of PVP	Hydration reaction conditions		Conversion of acrylonitrile per mole Cu (mol)	Selectivity of acrylamide (%)
		t/h	Temperature/°C		
Raney copper <sup>[6]</sup>	Common cooled Rapidly quenched Spray	2	70 ± 0.5	0.410	<99.95
				0.456	
				0.464	
Colloidal copper prepared by Hirai <sup>[3]</sup>	6 340 3 240 1 440	2	80	12.48	100.00
				15.24	
				16.38	
Colloidal copper prepared by the method in this paper*	360 90 270	2	40	14.58	100.00
				4.50	
				9.06	
				11.82	
				14.88	
				17.76	
				20.52	
				23.94	

\* Reaction conditions:  $c(\text{Cu}^{2+}) = 4 \times 10^{-3}$  mol/L,  $c(\text{NaOH}) = 8 \times 10^{-3}$  mol/L,  $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 4 \times 10^{-3}$  mol/L,  $n(\text{PVP monomer})/n(\text{Cu}) = 40$ .

由表 1 中数据可以看出, 胶体铜的催化活性远高于雷尼铜, 而且制备方法不同对胶体铜的催化活性也有影响, 本文制备的胶体铜的催化活性高于 Hirai 等<sup>[3]</sup> 制备的胶体铜, 但两者的选择性均为 100%, 这一点也得到赵斌等<sup>[4]</sup> 工作的支持, 其制备胶体铜的选择性也是 100%。由此可见, 胶体铜催化丙烯腈水合制丙烯酰胺反应最突出的特点是高选择性, 我们研究的其它胶体催化剂也有该特性<sup>[7,8]</sup>。

### 2.2 胶体铜催化剂的活性中心

2.2.1 活性中心的类型 (1) 点缺陷不是活性中心. 金属晶体的点缺陷类型有空位、间隙原子等, 由于间隙原子形成能较大, 所以在相同温度下, 间隙原子较空位平衡浓度小得多, 通常可以忽略不计. 因此, 在一般情况下, 金属晶体的点缺陷主要是空位。

在某一温度下, 空位数  $n_e$  与构成晶体的原子总数  $N$  之比, 称为晶体在该温度下空位的平衡浓度, 用  $c_e$  表示, 其表达式为<sup>[9]</sup>

$$c_e = A \exp(-E_v/kT) \quad (1)$$

式中  $E_v$  为空位的形成能. 从式(1)看出, 随着  $E_v$  的增加  $c_e$  减少, 随着温度  $T$  上升,  $c_e$  增大. 表 2 给出了相应结果。

**Table 2 The influence of  $E_v$  on  $c_e$  of several metals<sup>[9]</sup>**

Metal	$10^8 E_v/\text{J}$	$c_e$
Cu	0.17	$2.0 \times 10^{-11}$
Au	0.15	$3.6 \times 10^{-10}$
Pt	0.24	$7.8 \times 10^{-16}$

从表 2 可以看出, 因为 Au 点缺陷的平衡浓度 ( $3.6 \times 10^{-10}$ ) 大于 Cu ( $2.0 \times 10^{-11}$ ), 假若金属表面的点缺陷是活性中心, 那么 Au 的活性应该比 Cu 高. 实际上, Au 对于丙烯腈水合反应无活性. 这表

明,点缺陷可能不是铜催化丙烯腈水合的活性中心.

(2) 活性中心是铜颗粒表面位错端点. 通常认为,活性中心位于固体表面的缺陷部位,金属晶体表面缺陷类型主要有点缺陷和线缺陷(位错)等. 实验证实活性中心位于金属表面的位错部位.

Uhara 等<sup>[10]</sup>对金属铜丝催化剂活性中心类型的研究结果如图 1 所示. 对金属铜丝扭转变形(冷加工方法之一)使缺陷密度增加,退火使缺陷密度降低. 从图 1 中硬度( $H$ )随退火温度的变化曲线可以看出,在 300 °C 以前,硬度( $H$ )随温度变化微小,在 350 °C 附近退火, $H$  突然降低. 同样,温差电势( $S$ )随温度的变化曲线也有相似的结果<sup>[11]</sup>. 实验证明,金属铜由轻微冷加工或辐射产生的点缺陷在低于室温下退火消失,所以认为  $H$  和  $S$  的突然降低是由位错消失引起的. 由于铜(胶体或块体)催化丙烯腈水合反应,较佳反应温度为 90 °C,远高于室温,因此可认为铜催化剂的活性中心处于位错部位,这也证明了点缺陷不是活性中心的分析.

Ravindranathan 等<sup>[12]</sup>报道了铜催化丙烯腈水合制丙烯酰胺具有区域选择性,活性中心为金属铜表面的零价铜原子. 鉴于不同制备方法所得铜催化剂的活性不同,表明活性中心不是铜颗粒表面的任意原子,而是铜颗粒表面位错端点的铜原子.

以上结果虽然是从块体铜的实验得出的,但就位错本身来说,位错中心附近严重畸变的宽度大约为几个原子的距离,属于微观尺寸的范围.

最近有人就纳米级颗粒有关位错问题进行了研究: Siegel 等<sup>[13]</sup>认为,纳米颗粒的晶界结构类似于一般宏观多晶材料中的晶界,晶界处有一定的畸变,其畸变宽度为 0.2 nm. 李斗星等<sup>[14]</sup>的研究结果表明,大多数晶界具有有序的结构,但在晶界上还存在一些局部不完整或无序的区域,而且晶界上存在大量的位错.

这些研究结果都说明,纳米级颗粒的晶界结构类似于块体,不过纳米级颗粒位错中心的畸变程度、位错数量较块体大得多,因此认为块体铜的实验结果对胶体铜也是适用的.

通过以上分析可知,胶体铜催化剂的活性中心是位错端点铜原子,其活性中心具有单一性. 一般认为,不同类型的活性中心生成不同的产物,单一的活性中心在相同的条件下,只生成单一产物,这是胶体催化剂具有 100% 选择性的根本原因. 而雷尼铜催化剂,由于其颗粒尺寸在宏观范围内具有生成不同活性中心的空间条件,因而具有多种类型的活性中心,生成不同的产物,故选择性小于 100%. 这表明活性中心的形成需要一定的空间条件. 由于胶体催化剂的颗粒很小,且粒径比较均一,因而有助于形成单一的活性中心.

2.2.2 胶体铜活性中心结构的稳定性 在催化反应过程中,要求活性中心的构型具有一定的稳定性,这样才有可能生成单一产物,达到 100% 的选择性. 相反,活性中心构型易发生变化,变成不同类型的活性中心,选择性就会降低.

金属铜的物理性质见表 3,从表 3 可以看出,金属铜密度较大,熔、沸点较高,它的硬度高于银和金. 高熔点、沸点和高硬度表明铜的金属键作用很强<sup>[15]</sup>. 同时,金属铜颗粒像其它金属颗粒一样,随着粒径变小,硬度和强度都会提高. 周宇松等<sup>[16]</sup>对纳米级铜颗粒测量结果表明,对于平均粒度为 36 nm 的铜颗粒的显微硬度是多晶粗晶铜的 6 倍;纳米级铜的屈服强度和断裂强度分别为多晶粗晶铜的 1.42 和 1.82 倍. 这表明胶体铜的硬度和强度都高于大颗粒铜. 因此,胶体颗粒表面的活性中

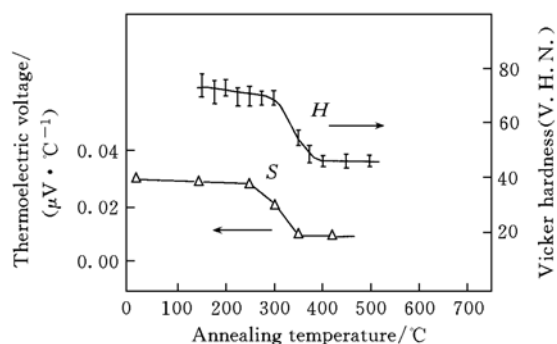


Fig. 1 The relationship between annealing temperature and thermoelectric voltage ( $S$ ), vickers hardness of copper wire ( $H$ )

Table 3 Crystal structure and physical properties of copper

Crystal type	Solid density(293 K)/(kg · dm <sup>-3</sup> )	Melting point/K	Boiling point/K	Mohs hardness(hardness of diamond is 10)
Face-centered cubic	8.93	1 357	2 868	3

心——位错端点的铜原子与周围原子的作用很强。所以, 纳米晶粒中的位错以及位错端点的铜原子应具有稳定的结构。

Gryaznov 等<sup>[17]</sup>首先从理论上分析了胶体晶粒的小尺寸效应对位错稳定性的影响。当晶粒小于某尺寸时, 位错不稳定, 即位错消失; 当晶粒大于此尺寸时, 位错稳定存在于晶体中, 该尺寸被称为晶粒的特征长度, 用符号  $l_p$  表示。对于单个小晶体, 曾建议用下式计算特征长度  $l_p$  (nm):

$$l_p \approx Gb/\sigma_p \approx 10^1 \sim 10^2 \quad (2)$$

式中  $l_p$  表示晶粒的特征长度,  $G$  是剪切模量,  $b$  是位错的柏格斯矢量,  $\sigma_p$  是点阵摩擦力。

Gryaznov 等<sup>[17]</sup>认为, 影响晶粒特征长度  $l_p$  的因素有晶面类型(共格晶界或滑移晶界)和晶粒的形状等。对于具有滑移晶界的纳米晶粒, 当晶粒尺寸  $l$  略小于  $l_p$  时, 位错的稳定性发生突变, 出现了影响位错稳定性的尺寸效应, 表现为位错密度显著降低。

Gryaznov 等<sup>[17]</sup>给出几种具有滑移晶界的金属胶体晶粒特征长度的理论预测值(表4)。由表4可以

**Table 4 Feature length of nanometal crystal particles with slip grain boundary<sup>[17]</sup>**

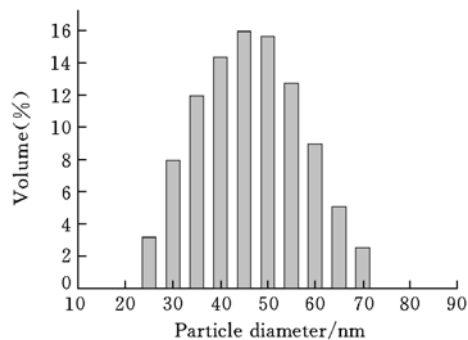
Parameter	$G^{(1)}/\text{GPa}$	$b/\text{nm}$	$10^2 \sigma_p/\text{GPa}$	$l/\text{nm}$ (Sphere)	$l/\text{nm}$ (Cylinder)
Cu	33	0.256	1.67	38	24
Al	28	0.286	6.56	18	11
Ni	95	0.249	8.7	16	10
$\alpha$ -Fe	85	0.248	45.5	3	2

看出, 不同金属的特征长度值不同; 对于同一金属, 其颗粒的形状不同, 特征长度也不同。其中铜的特征长度最大, 球形晶粒 38 nm, 圆柱形晶粒 24 nm。

本文在较佳条件下制备的胶体铜的平均粒径为 45 nm, 大于铜的特征长度(见图2)。

通过以上分析可以看出, 由于铜原子间金属键很强, 胶体铜晶粒中的位错具有一定的刚性, 应该是稳定的。但是, 因为小尺寸效应, 只有胶体颗粒大于某一特征尺寸, 位错才能稳定, 对于球形铜晶粒, 要大于 38 nm, 对于圆柱形晶粒要大于 24 nm。胶体颗粒的尺寸只有大于特征长度, 位错才能稳定的事实表明, 某些胶体催化剂活性中心稳定存在需

要一定大小的空间范围, 小于这一范围, 活性中心难以形成。这就解释了某些胶体催化剂并不是颗粒越小活性越高, 而是当小于某一尺寸时活性反而降低的现象<sup>[18]</sup>, 只有在大于某特征尺寸的前提下, 胶体催化剂颗粒越小活性越高。通过电镜观察本文制备的胶体铜催化剂可近似为球型, 平均粒径满足大于特征尺寸的要求, 所以位错能够稳定存在, 保证了活性中心的稳定性。



**Fig. 2 Normal distribution of the size of colloidal copper**

## 参 考 文 献

- [1] Sugiyama K., Miara H., Watanabe Y. *et al.*. Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1987, **60**: 1579—1583
- [2] Funabiki T., Yamashita H., Yase M. *et al.*. Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1993, **66**: 2133—2135
- [3] Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M. Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1986, **59**: 367—372
- [4] ZHAO Bin(赵斌), GAO Zong-Ming(高宗明), BAO Jing(鲍京). Petrochemical Technology(石油化工)[J], 1993, **22**(3): 159—163
- [5] HAO Xiu-Feng(郝秀峰), LI Zhen-Yu(李振宇), LI Dong-Mei(李冬妹) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(2): 385—387
- [6] WU Jian-Wei(吴健伟), WANG Jing(王静), WANG De-Cheng(王得成). Fine Chemical Technology(精细化工)[J], 1997, **14**(5): 23—26
- [7] XIA Shao-Wu(夏少武), XIA Shu-Wei(夏树伟), ZHANG Ping(张平). Science in China, Series B(中国科学, B辑)[J], 1998, **28**(4): 378—384
- [8] XIA Shao-Wu(夏少武), WEI Qing-Li(魏庆莉), ZUO Xue-Yin(左雪银). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 1998, **56**: 1153—

1158

- [9] XU Heng-Jun(徐恒军). Basic of Material Science(材料科学基础)[M], Beijing: Beijing University of Technology Press(北京工业大学出版社), 2001: 94
- [10] Uhara I., Yanagimoto S., Tani K. *et al.*. J. Phys. Chem. [J], 1962, **66**: 2691—2694
- [11] Kishimoto S. J. Phys. Chem. [J], 1992, **66**: 2694—2696
- [12] Ravindranathan M., Kalyanam N. S. J. Org. Chem. [J], 1982, **47**: 4812—4813
- [13] Siegel R. W., Thomas G. J. Ultramicroscopy[J], 1992, **40**: 376—384
- [14] Li D. X., Ping D. H., Ye H. Q. *et al.*. Mater. Lett. [J], 1993, **18**: 29—34
- [15] MEI Chang-Song(梅长松), ZHONG Shun-He(钟顺和). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(6): 1093—1097
- [16] ZHOU Yu-Song(周宇松), WU Xi-Jun(吴希俊), XU Guo-Liang(许国良) *et al.*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China(中国有色金属学报)[J], 2000, **10**(4): 465—468
- [17] Gryaznov V. G., Polonsky I. A., Romanov A. E. *et al.*. Physical Review B[J], 1991, **44**(1): 42—46
- [18] QIAN Yan-Long(钱延龙), CHEN Xin-Zi(陈新滋). Organometallic Chemistry and Catalysis(金属有机化学与催化)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 708

## High Selectivity and Structure of Active Centre of Copper Colloidal Catalyst in Selective Hydration of Acrylonitrile to Acrylamide

SUN Dao-Xing<sup>1,2</sup>, XIA Shu-Wei<sup>1</sup>, XIA Shao-Wu<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract** The relationship between the high selectivity of catalysis and the structure of active centre of copper colloidal catalyst in selective hydration of acrylonitrile to acrylamide was studied. Colloidal copper particles were prepared by reducing copper(II) chloride solution with the mixed solution of hydrazine hydrate and sodium hydroxide in the presence of stabilizer polyvinyl pyrrolidone(PVP). The copper colloids stabilized by PVP were used as the catalyst in selective hydration of acrylonitrile to acrylamide with a selectivity of 100%. Therefore, the character of colloidal copper catalyst is its high selectivity. According to the properties of defects on the surface of colloidal copper particles, the reasons of the high selectivity are analyzed: (1) The type of the active centre is singled. According to the theories of defect and experimental results, it is shown that the active centre of metal copper is not point defect, but the end point of dislocation. (2) The structure of the active centre is stable. The experimental results show that the colloidal copper particle have mechanical properties of high hardness and high strength, which keep the structure of active centre stability. Meanwhile, the size of the colloidal particles is 45 nm longer than that of particles, dislocation of which can exist stably. So the dislocation can exist stably on the colloidal copper particles. This further ensures the stability of the structure active centre. We also propose the view point that a proper size space is needed for active centre existing stably on the surface of the catalyst. This explains the reason that colloidal catalyst particles under a certain size will lose its catalytic activity.

**Keywords** Colloidal copper; Catalyst; High selectivity; Acrylonitrile

(Ed.: V, X)