

# Co/MgAlO 催化剂的表面重构及在硝基苯催化加氢反应中的性能研究

高良军<sup>1</sup>, 钱伟赛<sup>2</sup>, 王泽哲<sup>3</sup>, 魏勤洪<sup>3\*</sup>

(1. 浙江国际海运职业技术学院石油化工学院, 浙江 舟山 316022;  
2. 浙江海洋大学船舶与海运学院, 浙江 舟山 316022;  
3. 浙江海洋大学石油化工与环境学院, 浙江 舟山 316022)

**摘要:**通过水热合成与高温碳化两步法制备了碳表面修饰的 Co/MgAlO 催化剂,并研究了其在硝基苯加氢反应中的催化性能。结果表明,Co/MgAlO@C<sub>x</sub> 催化剂在加氢反应中表现出对硝基苯的高转化率和对苯胺的高选择性。通过多种表征技术分析催化剂的结构,探讨了碳引入对催化剂比表面积及催化性能的影响。研究发现,Co/MgAlO@C<sub>x</sub> 催化剂外层石墨壳层与金属 Co 之间形成了强的电子相互作用,即莫特-肖特基效应,显著提升了催化剂的催化活性。在 80°C、1 MPa H<sub>2</sub> 的反应条件下,Co/MgAlO@C<sub>2-800</sub> 催化剂在 2 h 内的转化率达到 88.6%,显著高于其他对比催化剂。

**关键词:**Co/MgAlO 催化剂;碳修饰;硝基苯;催化加氢

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0141-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.025

## Surface reconstruction of Co/MgAlO catalyst and study on its performance in catalytic hydrogenation of nitrobenzene

GAO Liang-jun<sup>1</sup>, QIAN Wei-sai<sup>2</sup>, WANG Ze-zhe<sup>3</sup>, WEI Qin-hong<sup>3\*</sup>

(1. School of Petrochemical Technology, Zhejiang International Maritime College, Zhoushan 316022, China;  
2. School of Naval Architecture and Maritime, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;  
3. School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

**Abstract:**Co/MgAlO catalysts that are modified by carbon on their surface are prepared via a two-step hydrothermal synthesis and high-temperature carbonization methods, and their catalytic performances are evaluated in the hydrogenation of nitrobenzene. Study results show that the prepared Co/MgAlO@C<sub>x</sub> catalysts lead to a high conversion rate for nitrobenzene and a high selectivity for aniline in the catalytic hydrogenation reaction. Various characterization techniques are utilized to analyze the structure of the catalysts, and the influence of carbon modification on the specific surface area and catalytic performance of the catalysts is further explored. It is found from the study that the graphene shell layer on the surface of Co/MgAlO@C<sub>x</sub> catalysts forms a strong electronic interaction with Co, resulting in the Mott-Schottky effect, which significantly enhances the catalytic activity of the catalysts. Under the reaction conditions of 80°C and 1 MPa H<sub>2</sub>, Co/MgAlO@C<sub>2-800</sub> catalyst delivers a conversion rate of 88.6% for nitrobenzene in 2 hours, significantly higher than that of other comparative catalysts.

**Key words:**Co/MgAlO catalyst; carbon modifying; nitrobenzene; catalytic hydrogenation

硝基苯作为一种重要的有机合成中间体,广泛应用于染料、药物和农药的合成过程中。而苯胺是最重要的工业化学品之一<sup>[1]</sup>,用作生产塑料、医药、除草剂、染料和颜料以及橡胶的中间体,具有重要价值。工业生产中,苯胺通常由硝基苯的氢化反应来合成,而硝基苯的液相加氢法生产苯胺得到了广泛的应用<sup>[2]</sup>。到目前为止,硝基芳烃催化加氢体系的主要催化剂分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类。其中,贵金属催化剂主要包括 Au<sup>[3]</sup>、Pt<sup>[4-5]</sup>和 Pd<sup>[6-7]</sup>基催化剂,在硝基苯催化加氢制苯胺反应中表现出高的催化活性和选择性。在非贵金属催化

剂方面,尽管通过过渡金属和添加剂的引入可以提高催化反应的选择性,但通常以降低反应效率为代价。此外 Co<sup>[8]</sup>、Ni<sup>[9]</sup>、Fe<sup>[10]</sup>等过渡金属催化剂已被用于加氢反应。尽管这些催化剂成本较低,但反应条件相比贵金属较为苛刻。同时这些金属活性位点容易被再氧化,导致催化活性丧失。因此,开发具有更高选择性和稳定性的催化体系,尤其是高效的非贵金属催化剂,仍然是加氢催化研究中的一个关键挑战。

近年来,碳负载过渡金属催化材料因其在电催化反应、催化加氢以及催化氧化等反应中的优异催

收稿日期:2024-12-01;修回日期:2025-02-01

基金项目:国家自然科学基金青年基金(22202180)

作者简介:高良军(1977-),男,硕士,副教授,研究方向为催化剂制备,34973975@qq.com;魏勤洪(1987-),男,博士,副教授,研究方向为碳一化学、多相催化、固体催化材料设计与合成、多孔炭催化材料制备,通讯联系人,weiqinhong@zjou.edu.cn。

化性能,利用碳材料作为过渡金属催化剂的载体,已成为催化剂设计和性能优化的一个重要方向<sup>[11]</sup>。Ma 等<sup>[12]</sup>报道了氮掺杂多孔碳负载钴(Co)催化剂,应用于氨硼烷脱氢和硝基化合物加氢的串联催化反应。在该反应中,该反应对苯胺具有很高的化学选择性。目前,采用碳负载金属催化剂已经成为一种流行的策略,这种方法能够调节金属纳米颗粒的电子性能。通过这种方式,金属的电子结构得到了优化,从而改善了催化反应的效率和选择性。

本课题组的前期实验研究发现,碳修饰可以调节金属的电子结构,以此影响催化剂的活性与选择<sup>[13-14]</sup>,为了考察碳修饰材料对 Co 基催化剂在加氢反应性能中的影响,笔者用碳修饰的方式调整活性金属 Co 的催化活性。以葡萄糖、六次甲基四胺和硝酸钴为原料,通过水热合成和 800℃ 高温碳化两步法工艺制备了碳修饰的金属 Co 催化剂。并采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)、热重分析-质谱(TG-MS)等多种表征方法对催化剂的结构、组成及催化性能进行测试分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与试剂

九水硝酸铝[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]、六水硝酸镁[Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、六水硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、六次甲基四胺(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)、葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>,均为分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

称取 1.50 g 硝酸铝、2.10 g 硝酸镁、0.58 g 硝酸钴、5.10 g 六次甲基四胺,加入到 70 mL 去离子水中搅拌 0.5 h 至完全溶解,然后加入一定量的葡萄糖(0.5、2、4 g)继续搅拌 0.5 h,将溶液放入水热合成反应釜中 140℃ 下水热合成 24 h,最后将水热沉淀物离心、洗涤后放入 100℃ 干燥箱中干燥 12 h,随后将其充分研磨,放入管式炉中,在氮气气氛下以 5℃/min 速率升温至目标温度(700、800℃)保持 2 h,最终得到碳表面修饰的钴基催化剂,经不同量的葡萄糖制备的催化剂分别命名为 Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800、Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800、Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800、Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-700。对于无碳修饰的 Co/MgAlO 催化剂,制备中没有加入葡萄糖,干燥后的样品在马弗炉中以 5℃/min 速率升温至 500℃ 并保持 2 h,最终制备 Co/MgAlO 催化剂。

利用初湿浸渍法制备了 Co/MgO、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂。具体方法为:称量 2 g 载体(MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>),将事先配置好的与载体等体积的硝酸钴溶液在超声辅助下缓慢滴加到载体中,室温陈化 12 h 后,样品经 100℃ 干燥 12 h 后,在马弗炉中以 5℃/min 速率升温至 500℃ 并保持 2 h,最终制备得到 Co/MgO、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

利用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司生产的 ASAP 2020 比表面及孔隙分析仪分析样品的气体吸附特性,采用 N<sub>2</sub> 物理吸附法在 -196℃ 下测量样品的比表面积和孔径。

利用日本 Rigaku Corporation 生产的 Rigaku MiniFlex II X 射线衍射仪分析样品的物相组成。用 Cu Kα 作为辐射源,在 40 kV 和 40 mA 的工作条件下采集样品的 XRD 谱图,扫描速度为 2°/min。

利用 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Thermo Scientific DXR3 拉曼光谱仪并在 532 nm 的波长下表征分析样品的结构和化学成分。

催化剂样品表面元素化合价态及结合能在配备有单色 Al ka 射线源(1 486.8 eV)的 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi)上测量。测试在真空环境下进行,测试样品质量为 10 mg。

利用岛津 DTG-60 分析仪进行催化剂样品的热重(TG)和热重微分曲线(DTG)分析,测试温度范围为室温至 900℃,升温速率为 10℃/min,空气流速设定为 30 mL/min,催化剂样品质量为 10~20 mg。

### 1.4 催化剂在加氢反应中的性能测试

催化剂的催化加氢反应性能测试在高温高压反应釜中进行,称取 20 mg 催化剂、10 mL 乙醇、0.24 mmol 硝基苯装入容量为 30 mL 的石英内衬中,拧紧反应釜。反应前,用氢气对反应釜进行 5 次充放气,以置换反应釜中残留的空气,然后充一定量的氢气,压力为 1 MPa。为考察催化剂在不同环境下的催化活性,在 60、80、100℃ 的温度下各反应 2 h。反应结束后,反应后的混合物经过离心分离得到上层清液。利用配备 HP-5 色谱柱、氢离子火焰检测器的 GC-65 色谱仪对液体样品进行检测分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 SEM 分析

Co/MgAlO 和 Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,Co/MgAlO

催化剂前驱体为具有一定厚度的圆盘特征,厚度和层状结构分布相对均匀。从图 1(b)和图 1(c)可以看出,Co/MgAlO 表面经碳修饰后,表面形貌发生显著变化,从原来清晰可见的圆盘形貌变为表面的凹凸褶皱,且碳化前和碳化后的形貌相似。通过比较可知,经水热合成和高温碳化后,Co/MgAlO 表面成功引入了碳修饰物。

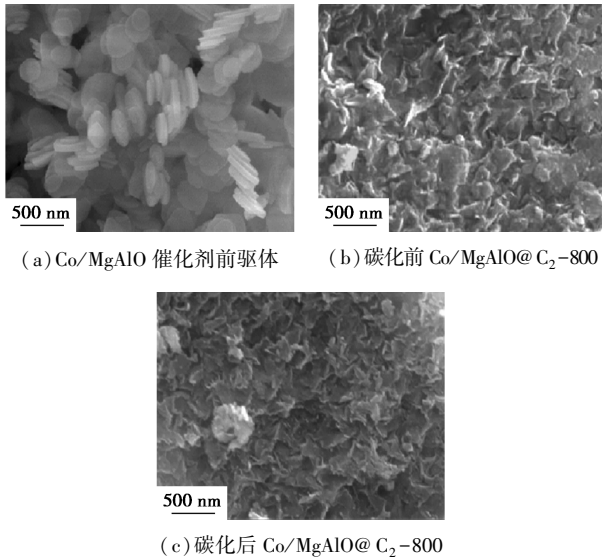


图 1 Co/MgAlO 和 Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂 SEM 图

Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂的元素分布如图 2 所示。从图 2 中可以看出,C、O、Co、Mg、Al 元素均匀地分布在 Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂中,没有出现明显的元素缺失和金属 Co 聚集现象。特别是碳元素的均匀分布,表明碳均匀沉积在 MgAlO 表面,同时金属 Co 在 MgAlO 载体上良好的分散。这种均匀的元素分布源于在催化剂制备过程中金属钴源与

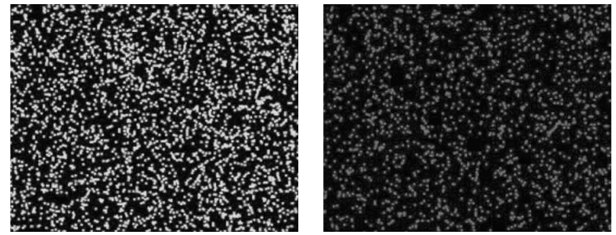
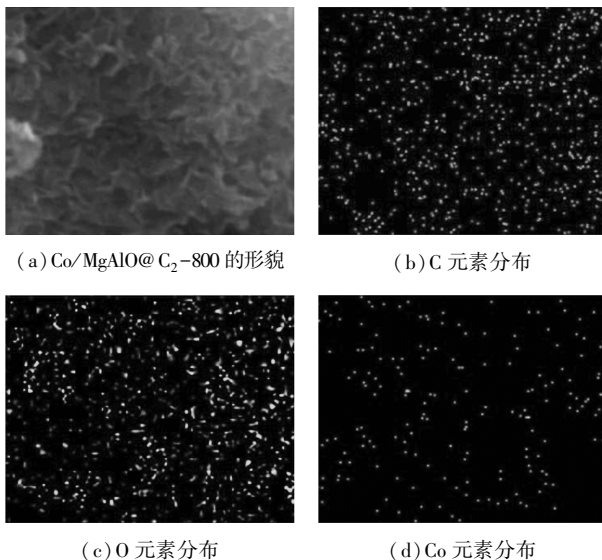
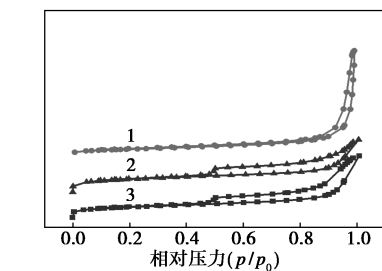


图 2 Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂的形貌和元素分布图

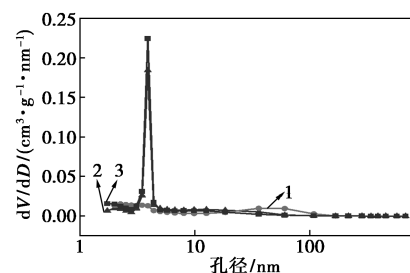
载体金属盐充分混合,经水热、碳化后形成均一的异质材料,避免了金属颗粒的聚集或团聚。此外,Co/MgAlO 表面的碳修饰物是经高温碳化所形成,具有高热稳定性。

### 2.1.2 N<sub>2</sub> 吸/脱附分析

通过 N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验得到不同催化剂的比表面积和孔结构信息,如图 3、表 1 所示。从图 3(a)和表 1 中可以看出,所有催化剂样品均出现了 H<sub>3</sub> 型回滞环<sup>[15]</sup>,表明形成了均为介孔结构。从 3(b)中可以看出,不同碳修饰的 Co/MgAlO 催化剂在结构上有所差异,但其总孔体积并未表现出显著变化。通过对比不同样品的数据发现,随着碳含量的增加,催化剂的比表面积逐渐增大,同时平均孔径逐渐减小。表明碳修饰能够有效提高催化剂的比表面积,并优化孔径分布。从表 1 中可以看出,Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂的比表面积为 253.31 m<sup>2</sup>/g,平均孔



(a) N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800; 2—Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800;  
3—Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800

图 3 催化剂的 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附曲线及孔径分布

表 1 不同催化剂的结构参数

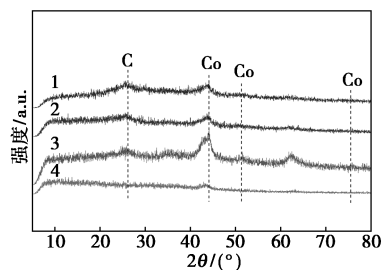
催化剂	结构参数		
	比表面积 <sup>①</sup> / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径 <sup>①</sup> / nm	总孔体积 <sup>①</sup> / ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Co/MgAlO@C <sub>2</sub> -800	253.31	7.17	0.45
Co/MgAlO@C <sub>0.5</sub> -800	132.31	23.98	0.79
Co/MgAlO@C <sub>4</sub> -800	294.53	5.49	0.40

注:①由 N<sub>2</sub> 吸/脱附测试获得。

径为 7.17 nm, 相较于 Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800, Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 的比表面积提高了 121 m<sup>2</sup>/g。结果表明, 碳的引入有效增加了催化剂的比表面积, 进而有利于暴露更多金属 Co 的活性位点, 从而提高催化剂的反应活性。

### 2.1.3 XRD 分析

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 不同催化剂具有相似的衍射峰, 在  $2\theta$  为 44.2、51.5° 和 75.8° 处的衍射峰归属于金属 Co 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面<sup>[16]</sup>, 表明葡萄糖作为碳源, 在高温碳化过程中可直接把金属 Co 物种还原为金属零价态。然而不同催化剂的峰强度有显著差别, 对于 Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800 催化剂而言, 其 Co<sup>0</sup> 的衍射峰远低于其他样品的 Co<sup>0</sup> 衍射峰, 这是由于低的碳含量不能够充分地将钴的氧化物种还原为金属态所致。此外, Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800、Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800 在 26.1° 处有明显的碳衍射峰, 对应于碳的 (002) 晶面。该衍射峰的出现进一步表明碳在高温处理过程中成功地修饰了 Co/MgAlO 催化剂表面。



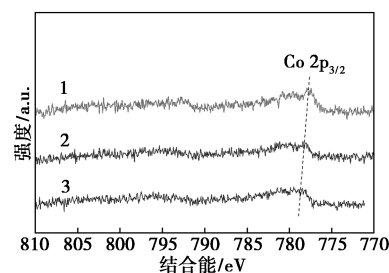
1—Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800; 2—Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800;  
3—Co/MgAlO; 4—Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800

图 4 催化剂的 XRD 谱图

### 2.1.4 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

催化剂的 Co 2p XPS 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出, Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800、Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 和 Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800 催化剂 Co 2p XPS 衍射

峰的结合能处在 778.3 eV 左右, 表明催化剂表面形成了 Co<sup>0</sup> 物种<sup>[17-18]</sup>。



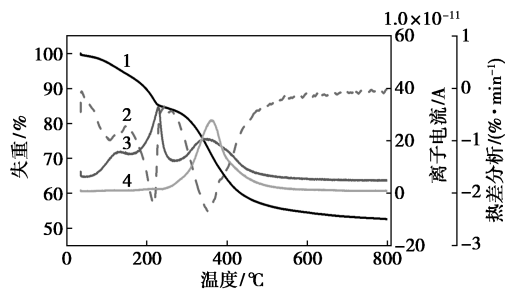
1—Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800; 2—Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800;  
3—Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800

图 5 催化剂的 Co 2p XPS 谱图

此外, 相比于 Co/MgAlO@C<sub>0.5</sub>-800, Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 和 Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800 样品中 Co<sup>0</sup> 光电子峰的结合能变大, 表明碳的表面修饰对金属 Co 的电子结构产生了影响。这是由于碳与金属 Co 产生强的电子相互作用 (莫特-肖特基接触)。在两者的接触界面, 金属 Co 纳米颗粒向碳转移电子, 进而形成正价态的 Co 物种, 且随着碳含量的增加, 电子转移程度逐渐增加, Co/MgAlO@C<sub>4</sub>-800 催化剂表面金属 Co 的结合能偏移最大。

### 2.1.5 程序升温脱附分析

利用热重分析 (TG-DTG) 对 MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂的碳修饰物进行表征分析, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 在 229.3°C 时, TG 曲线出现明显下降, 且与之对应的热重微分 (DTG) 曲线出现峰值。结合质谱分析, 对应水的信号峰 ( $m/z = 18$ ), 表明在该温度下这一失重过程与样品中吸附或结合水分的脱除有关。同时, 在 361.7°C 时, TG 曲线急剧下降, 热重微分 (DTG) 曲线出现一个更大的峰, 质谱也显示 CO<sub>2</sub> 信号峰的生成, 说明在该温度下发生了碳的燃烧反应, 导致样品的快速失重, 并生成了大



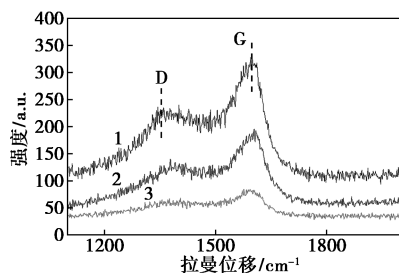
1—TG 曲线; 2—DTG 曲线; 3—质谱曲线 (H<sub>2</sub>O);  
4—质谱曲线 (CO<sub>2</sub>)

图 6 MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂的热重 (TG-DTG)-质谱联用分析

量的  $\text{CO}_2$ , 是一个化学燃烧过程。随着温度继续升高至  $600^\circ\text{C}$ , TG 曲线趋于平缓, 失重速率也逐渐趋于减缓, 样品的失重过程逐渐接近稳定。最终, 在接近  $800^\circ\text{C}$  时, TG 曲线趋于平坦, 样品的质量变化极为微小, 表明在该高温条件下, 样品的结构已经趋于稳定, 并且失重过程几乎结束。

### 2.1.6 拉曼光谱分析

利用拉曼光谱仪对  $\text{Co/MgAlO@C}_{0.5}-800$ 、 $\text{Co/MgAlO@C}_2-800$  和  $\text{Co/MgAlO@C}_4-800$  催化剂进行表征分析, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,  $\text{Co/MgAlO@C}_4-800$  催化剂在  $1350\text{ cm}^{-1}$  和  $1587\text{ cm}^{-1}$  处有 2 个显著的特征峰, 分别对应于 D 峰和 G 峰。G 峰代表催化剂表面的石墨化程度, D 峰代表碳的缺陷程度<sup>[19]</sup>, 因此, 2 个特征峰的出现表明  $\text{Co/MgAlO}$  表面上的碳修饰物具有一定的结构缺陷。



1— $\text{Co/MgAlO@C}_4-800$ ; 2— $\text{Co/MgAlO@C}_2-800$ ;  
3— $\text{Co/MgAlO@C}_{0.5}-800$

图 7  $\text{Co/MgAlO@C}_x$  催化剂的拉曼谱图

以  $I_D$  和  $I_G$  代表 2 个特征峰的强度,  $I_D/I_G$  比值代表碳的缺陷程度。由图 7 中可以看出, 随着碳含量的增加, D 峰的强度逐渐增强, 说明催化剂表面形成了更多的碳层, 且这些表面形成的碳层包含大量的结构缺陷<sup>[20]</sup>。缺陷的增加是由于碳材料的结构不完全, 这些结构缺陷存在大量的丰富的介孔, 有利于反应物分子和产物分子的扩散。此外, 这些缺陷增强了金属 Co 与碳之间的相互作用, 并促进金属 Co 的还原, 从而增强催化剂的性能。

### 2.2 催化性能分析

在  $80^\circ\text{C}$  反应温度下, 针对不同含碳量表面修饰的催化剂和其他对比催化剂进行硝基苯催化加氢反应性能测试, 结果如表 2 所示。测试条件为反应时间为 2 h, 反应产物为苯胺 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )。

从表 2 中可以看出, 未进行表面碳修饰的  $\text{Co/MgAlO}$  催化剂的硝基苯转化率仅为 74.4%, 显著低于碳表面修饰的  $\text{Co/MgAlO@C}_x-800$  催化剂的转化率。随着  $\text{Co/MgAlO@C}_x-800$  催化剂中表面碳含量的增加, 硝基苯的催化加氢反应得到了显著促进,

表 2 不同催化剂的硝基苯加氢催化性能

催化剂	转化率/%	选择性/%
$\text{Co/MgAlO@C}_{0.5}-800$	13.9	100
$\text{Co/MgAlO@C}_2-800$	88.6	100
$\text{Co/MgAlO@C}_4-800$	81.9	100
$\text{Co/MgAlO}$	74.4	100
$\text{Co/SiO}_2$	65.3	100
$\text{Co/Al}_2\text{O}_3$	61.7	100
$\text{Co/MgO}$	71.6	100

注: 反应条件: 催化剂质量为 20 mg, 硝基苯物质的量为 0.24 mmol, 乙醇用量为 10 mL, 氢气压力为 1 MPa, 反应温度为  $80^\circ\text{C}$ , 反应时间为 2 h。Co/MgAlO 样品反应前需经 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  还原气还原 2 h。

$\text{Co/MgAlO@C}_2-800$  的转化率达到 88.6%, 表现出明显优于其他对比催化剂的催化活性。优异的催化性能归因于碳与金属钴 (Co) 之间形成了莫特-肖特基接触。金属 Co 纳米颗粒向碳转移电子, 进而形成正价态的 Co 物种, 且随着碳含量的增加, 电子转移程度逐渐增加, 从而促进金属钴对反应物分子的活化能力, 显著增强其催化活性<sup>[21-22]</sup>。

然而, 催化剂  $\text{Co/MgAlO@C}_{0.5}-800$  的加氢转化率为 13.9%, 均低于  $\text{Co/MgAlO@C}_2-800$  和  $\text{Co/MgAlO@C}_4-800$ , 这主要是由于催化剂表面碳负载量较低。虽然碳和金属 Co 之间存在电子相互作用, 但由于碳的负载量过少, 导致电子相互作用的强度不足, 因此未能有效促进催化性能的提升。同时由于低的碳含量不能够充分地将钴的氧化物种还原为金属态, 导致钴表面活性位点不足, 催化剂的金属活性位点被钴氧化物或其他非金属状态的钴物种占据, 导致催化活性显著下降。此外, 进一步分析表 2 中的数据发现, 催化剂  $\text{Co/MgAlO@C}_4-800$  转化率为 81.9%, 低于催化剂  $\text{Co/MgAlO@C}_2-800$  的转化率, 这是因为过量的碳负载对催化性能会产生负面影响。尽管较高的碳负载有助于增强催化性能, 但过量的碳负载导致催化剂表面碳层过厚, 过厚的碳层会对金属钴表面的活性位点产生遮蔽效应, 形成碳层之间的堆积, 进一步限制金属钴活性位点的暴露以及电子的有效转移, 最终导致催化剂性能的下降<sup>[23-24]</sup>。

为了研究反应温度对  $\text{Co/MgAlO@C}_2-800$  催化剂催化性能的影响, 在不同反应温度下进行了加氢反应测试, 结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 反应时间为 2 h, 反应温度为  $100^\circ\text{C}$  时,  $\text{Co/MgAlO@C}_2-800$  催化剂的转化率为 98.4%, 明显高于该催化

剂在 60℃ 和 80℃ 下的转化率。高温有助于催化剂表面活性位点活化氢气和硝基苯分子,加速氢气与硝基苯的加氢反应速率,从而提高硝基苯的催化加氢反应活性。然而,从选择性方面来看,Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂在 100℃ 时的苯胺选择性为 98.3%,略低于该催化剂在 60℃ 和 80℃ 条件下的选择性。这是由于在较高温度下,苯胺进一步发生加氢反应生成其他副产物所致。

表 3 不同条件下 Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂的转化率和选择性

温度/℃	转化率/%	选择性/%
60	71.6	100
80	88.6	100
100	98.4	98.3

注:反应条件:催化剂质量为 20 mg,硝基苯物质的量为 0.24 mmol,乙醇用量为 10 mL,氢气压力 1 MPa,反应时间为 2 h。采用气相色谱法测定其转化率和选择性。

### 3 结论

(1)Co/MgAlO 表面引入碳后,金属 Co 与碳之间的强电子相互作用(莫特-肖特基接触)改变了金属 Co 的电子结构。缺电子的金属 Co 表现出较高的催化活性和优异的选择性。经 80℃ 催化性能测试后,Co/MgAlO@C<sub>2</sub>-800 催化剂在硝基苯加氢反应中苯胺转化率为 88.6%,在同种条件下相比其他对比催化剂表现出较高的催化活性和选择性。

(2)碳的引入进一步增加了 Co/MgAlO@C<sub>x</sub> 的表面碱性和比表面积,为苯胺分子提供更多的反应位点,同时碳材料的结构优化使得苯胺分子能够更好地定位到金属 Co 的活性位点,而其他的副反应物(如环己烷)的吸附受到抑制,从而提高了反应的选择性。

### 参考文献

- [1] Liu D, Nadia I, Fang C, *et al.* Photo enhanced catalytic activity for hydrogenation of nitrobenzene over Pt-Au/TiO<sub>2</sub> heterojunction[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 645: 118840.
- [2] 胡永红.硝基苯液相加氢制苯胺的生产工艺优化[J].*化纤与纺织技术*, 2022, 51(6): 45-47.
- [3] Corma A, Serna P. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts[J]. *Science*, 2006, 313(5785): 332-334.
- [4] Zhang B, Asakura H, Zhang J, *et al.* Stabilizing a platinum single-atom catalyst on supported phosphomolybdic acid without compromising hydrogenation activity[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(29): 8459-8463.
- [5] 武逸, 司阳, 黄彦民, 等. C 包覆 Ni 磁性载体负载 Pt 催化硝基苯加氢性能[J]. *金属学报*, 2024, 60(8): 1141-1149.
- [6] 林知滨, 郑辉东, 范立海, 等. Pd/C 催化剂在间硝基苯磺酸钠加氢反应中的应用[J]. *工业催化*, 2024, 32(10): 56-62.
- [7] Sangeetha P, Shanthi K, Rao K S R, *et al.* Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts—Effect of support[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 353(2): 160-165.
- [8] 宋高航, 张太严, 巩书燕, 等. 钴基催化剂用于电催化水氧化研究进展[J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(3): 142-156.
- [9] Wang J, Yuan Z, Nie R, *et al.* Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(10): 4664-4669.
- [10] Jagadeesh R V, Stemmler T, Surkus A E, *et al.* Hydrogenation using iron oxide-based nanocatalysts for the synthesis of amines[J]. *Nature Protocols*, 2015, 10(4): 548-557.
- [11] 李宇明, 刘梓烨, 张启扬, 等. 氮掺杂碳材料的制备及其在催化领域中的应用[J]. *化工学报*, 2021, 72(8): 3919-3932.
- [12] Ma X, Zhou Y X, Liu H, *et al.* A MOF-derived Co-CoO@N-doped porous carbon for efficient tandem catalysis: Dehydrogenation of ammonia borane and hydrogenation of nitro compounds[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(49): 7719-7722.
- [13] Wang J, Wei Q, Ma Q, *et al.* Constructing Co@N-doped graphene shell catalyst via Mott-Schottky effect for selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118339.
- [14] Wei Q, Wang J, Shen W. Atomically dispersed Feδ<sup>+</sup> anchored on nitrogen-rich carbon for enhancing benzyl alcohol oxidation through Mott-Schottky effect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120195.
- [15] 王传琴. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Ni 基催化剂的制备及其催化甲烷重整的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- [16] 曹忠, 刘宁, 崔莎, 等. 助剂对 Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂逆水煤气变换反应催化性能的影响[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(6): 24-29.
- [17] L Y H, Z Z, L W, *et al.* Single-atom Co-N-C catalysts for high-efficiency reverse water-gas shift reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122298.
- [18] P K, U S, G S, *et al.* Highly coke resistant NiCo/KCC-1 catalysts for dry reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(34): 11727-11745.
- [19] W D D, L P, M T J, *et al.* Coking can enhance product yields in the dry Reforming of methane[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12: 8352-8362.
- [20] 柯萍, 曾丹林, 邢辉, 等. 氮掺杂改性碳材料的研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(7): 1818-1822.
- [21] 卫来, 庞国旺, 张文, 等. 外电场对 ZnSe/石墨烯异质结肖特基调控的第一性原理研究[J/OL]. *人工晶体学报*, 2024, 11: 1-10.
- [22] 董雪. 铜基催化剂设计合成及其电催化还原 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2024.
- [23] 戴瑞. 碳修饰的氧化铝负载钴催化剂费—托合成反应性能研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2022.
- [24] 王秋. Pd/TiO<sub>2</sub> 肖特基光催化剂的制备及其光催化甲酸脱氢性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2024. ■