

Ru-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态催化剂的制备及其对苯二酚加氢催化性能的研究

李贵贤*, 高远, 孙烈东, 李红伟, 季东
(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

摘要:采用化学还原法制备了负载型 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂,并将其应用于对苯二酚液相加氢制备 1,4-环己二醇反应。采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析(TGA)、物理吸附脱附技术对催化剂的性能进行了表征。研究了 Ru 负载量、反应温度、氢气压力、反应时间对催化性能的影响。结果表明,在对苯二酚加氢反应中,最佳优化反应条件为:Ru 质量分数为 1.0%,反应温度为 140℃,反应时间为 3.5 h,氢气压力为 3.0 MPa。此时,对苯二酚转化率为 86.23%,目标产物 1,4-环己二醇选择性为 86.54%。且该催化剂具有较好的热稳定性,具有良好的工业化应用前景。

关键词:对苯二酚;1,4-环己二醇;非晶态合金催化剂; γ -Al₂O₃

中图分类号:TQ233.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0115-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.027

Preparation of Ru-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst and study on its catalytic performance in the hydrogenation of hydroquinone

LI Gui-xian*, GAO Yuan, SUN Lie-dong, LI Hong-wei, JI Dong

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The supported Ru-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst has been prepared by chemical reduction method and is applied for the reaction of liquid phase hydrogenation of hydroquinone to 1,4-cyclohexanediol. The catalyst has been characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electronic microscopy (TEM), thermal gravity analysis (TGA) and nitrogen adsorption-desorption. The effects of Ru loading amount, reaction temperature, H₂ pressure and reaction time on Ru-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst in hydroquinone hydrogenation reaction have been studied. The results show that the optimal reaction conditions of hydroquinone hydrogenation to 1,4-cyclohexanediol are as follows: Ru content is 1.0%, reaction temperature is 140℃, reaction time is 3.5 h, hydrogen pressure is 3.0 MPa, then the conversion of hydroquinone is 86.23% and the selectivity to 1,4-cyclohexanediol is 86.54%. In addition, this catalyst shows excellent thermal stability, which is beneficial to the industrial application.

Key words: hydroquinone; 1,4-cyclohexanediol; amorphous alloy catalyst; γ -Al₂O₃

1,4-环己二醇是一种重要的化工原料和化学中间体,广泛应用于化工有机合成等领域^[1-2]。1,4-环己二醇通常用对苯二酚在有机溶剂和催化剂条件下液相加氢合成,目前主要以 Raney-Ni 为催化剂,但其存在反应压力较高(4 MPa),易自燃和制备过程中易造成环境污染等缺点^[3-4]。近年来,随着液晶材料的迅速发展,1,4-环己二醇的制备成为研究点。Adkins 等^[5]以 Raney-Ni 为催化剂,乙醇为溶剂,催化对苯二酚加氢得到顺、反式 1,4-环己二醇,但存在反应时间较长的缺点。Y. Komachil^[6]在 KOH 溶液中以碘化衫为还原剂,还原对苯二酚制备 1,4-环己二醇。由于碘化衫价格昂贵,使得生产成本过高,所以,此方法没有实际应用价值。王洪军等^[7]以 Ru/C 为催化剂,在温度为 150℃,氢气压力

为 5.0 MPa 的条件下,催化对苯二酚加氢生成 1,4-环己二醇的收率为 76.8%,但存在氢气压力过高,反应条件苛刻的缺点。李贵贤等^[8]将钌负载到天然矿物埃洛石应用于催化对苯二酚加氢,该催化剂具有成本低,反应条件温和,但是其催化性能较差,在 3.5 MPa、150℃ 的最佳条件下反应 3 h,对苯二酚的转化率仅为 65.8%。因此,开发高性能、低成本、易回收、绿色环保的加氢催化剂具有重要的意义。

自 1981 年以来,负载型非晶态合金催化剂一直是催化材料研究的重点^[9]。由于非晶态合金具有短程有序、长程无序的独特结构和丰富的表面缺陷,因此具有较高的催化活性和选择性^[10-12]。负载型非晶态合金催化剂具有在制备过程中环境污染少,

常态中稳定的优点。特别是在催化苯^[13]、二硝基甲苯^[14]等芳香族化合物加氢反应中,非晶态合金 Ru 催化剂表现出优异的催化性能,因此,在对苯二酚加氢制 1,4-环己二醇反应中,非晶态合金 Ru 催化剂应有较好表现。

笔者利用化学还原法制备了一系列 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态催化剂,首次应用于对苯二酚液相加氢制 1,4-环己二醇反应中。通过 TEM、XRD、DSC、BET 等对催化剂的物化结构及形貌特征进行了表征,考察了不同反应条件对对苯二酚加氢制备 1,4-环己二醇加氢性能的影响,并进一步讨论了造成这种影响的原因。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在三口烧瓶中加入一定量的 γ -Al₂O₃ (γ 相, AR, 上海麦克林生化科技有限公司生产) 和不同浓度的 RuCl₃·3H₂O (AR, 质量分数 $\geq 99.99\%$, 沈阳科达试剂厂生产) 溶液, 搅拌 12 h 使其充分浸渍。在 100 mL 烧杯中配制一定体积的 0.012 mol/L 的 NaOH (AR, 质量分数 $\geq 96.0\%$, 天津市滨海科迪化学试剂有限公司生产) 溶液, 再加入一定浓度的 NaBH₄ (AR, 质量分数 $\geq 99.8\%$, 天津市大茂化学试剂厂生产), 待混合溶液澄清后缓慢滴加至上述三

口烧瓶中, 并将三口烧瓶置于 0℃ 的冰水浴中, 剧烈搅拌 2.5 h。滴加结束后, 待溶液无气泡放出时停止反应。经抽滤, 超纯水洗涤至中性, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 置于 110℃ 下干燥待用。

1.2 催化剂的表征

利用美国 FEI Tecnai G₂ 场发射透射电子显微镜对催化剂进行 TEM 表征, 加速电压为 200 kV。将催化剂样品分散在乙醇溶液中, 并通过超声波超声 4 min, 然后进行分析。

利用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 测试, Cu K α 射线, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$, 扫描速度为 4°/min, 靶电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围 $2\theta = 5 \sim 90^\circ$, 用闪烁计数器记录强度。

催化剂热重分析在瑞士 Mettler-Toledo TGA 1 SF 热重分析仪上进行, 将约 5.0 mg 的催化剂样品置于敞口高温陶瓷坩埚中, 样品在 N₂ 气氛下由 50℃ 升温至 550℃, 升温速率为 10℃/min, 氮气流量为 50 mL/min。

利用美国康塔 NOVA4000e BET 物理吸附仪对催化剂的比表面积进行测定, 将约 0.1 g 催化剂置于球形样品管中, 样品先在真空状态下 120℃ 脱气 12 h 进行预处理。然后在分析站上通入高纯 N₂ 进行测试。

(上接第 114 页)

- [4] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 70-80.
- [5] 马放, 周家晖, 郭海娟, 等. 磁性活性炭的制备及其吸附性能 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(2): 50-56.
- [6] 熊振湖, 王璐, 周建国, 等. 磁性多壁碳纳米管吸附水中双氯芬酸的热力学与动力学 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(11): 2890-2898.
- [7] 毛琼. 非均相 Fenton 催化处理难降解有机废水的研究 [D]. 天津: 南开大学, 2011.
- [8] Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, *et al.* Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(8): 1118-1123.
- [9] Gao L, Zhuang J, Niu L, *et al.* Intrinsic peroxidase like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(9): 577-583.
- [10] 王薇, 刘莹, 李铁龙, 等. 智能聚合物包覆型纳米氧化铁的催化性能 [J]. *天津大学学报*, 2014, 47(5): 459-463.
- [11] 闫宗兰, 尉震, 石军, 等. 活性炭的制备及其在污水处理中的应用 [J]. *天津农学院学报*, 2010, 17(3): 42-44.
- [12] 田宇红, 兰新哲, 马红周, 等. 焦粉活性炭的制备及应用研究进展 [J]. *煤炭技术*, 2010, 29(7): 163-165.
- [13] Yang S J, He H Q, Wu D Q, *et al.* Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using Fe_{3-x}Ti_xO₄ (0 $\leq x \leq 0.78$) at neutral pH values [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 527-535.
- [14] Li Y, Leng T H, Lin H Q, *et al.* Preparation of Fe₃O₄@ZrO₂ Core-shell microspheres as affinity probes for selective enrichment and direct determination of phosphopeptides using matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Proteome Research*, 2007, 6(11): 4498-4510.
- [15] Zhang S X, Niu H Y, Hu Z J, *et al.* Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(29): 4757-4764.
- [16] Zhang Z Y, Kong J L. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193(5): 325-329.
- [17] 李涛, 张媛, 唐明, 等. 新型含羧基卟啉及其金属配合物的合成 [J]. *化学试剂*, 2002, 4: 221-222. ■

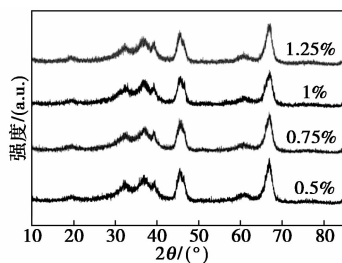
1.3 催化剂的评价

在 50 mL 不锈钢高压反应釜中加入精确量取的 25 mL 的异丙醇、0.5 g 对苯二酚和 0.1 g 催化剂。经密封检漏, N₂ 和 H₂ 置换釜中空气 3 次后, 向釜中通入指定压力的 H₂。将反应釜放入指定温度的油浴锅内开始反应。反应结束后取样分析。液相产物用岛津 GC-2010 Plus 型气相色谱分析仪进行分析, 使用 SE-54 毛细管色谱柱(0.32 mm × 0.25 μm × 30 m), FID 检测器, 载气 N₂ 流量为 30 mL/min, H₂ 流量为 60 mL/min, 空气流量为 600 mL/min, 柱温: 初温 50℃ 保持 2 min, 20℃/min 升至 270℃ 保持 3 min, 进样器温度为 280℃, 检测器温度为 280℃, 进样量为 0.6 μL, 分流比为 10:1, 采用面积归一法计算含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

不同 Ru 负载量的 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 不同负载量的催化剂在 $2\theta = 30 \sim 40^\circ$ 、 45° 和 $60^\circ \sim 70^\circ$ 均出现了 γ -Al₂O₃ 的特征衍射峰, 表明在不同负载量下的催化剂均未对 γ -Al₂O₃ 的物相结构产生影响。进一步研究发现, XRD 谱图中均未出现单质 Ru 的衍射峰, 表明单质 Ru 在 γ -Al₂O₃ 载体表面的分散性较好。



1—0.5%; 2—0.75%; 3—1.00%; 4—1.25%

图 1 不同 Ru 负载量的 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

2.2 催化剂的 TEM 表征

不同放大倍数下的 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂样品的透射电镜图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 催化剂以针状和球形的形态存在。其中针状 γ -Al₂O₃ 的长度约为 50 nm, Ru-B 非晶态合金颗粒大小约为 5 nm。Ru-B 非晶态合金在 γ -Al₂O₃ 载体表面分散良好, 且颗粒大小均一, 未观察到团聚现象。

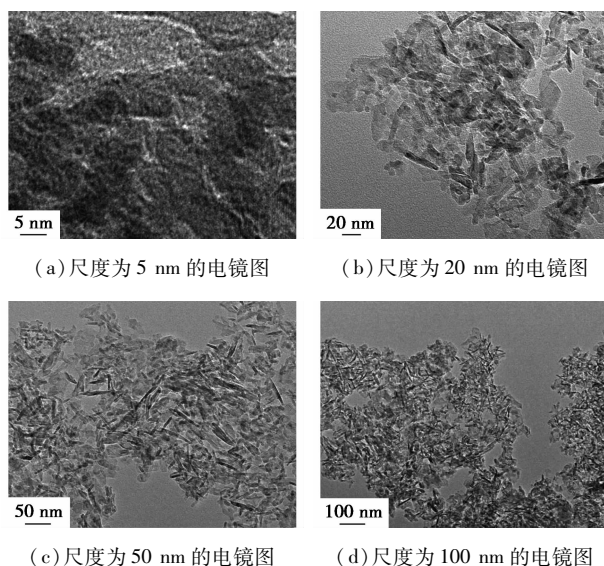


图 2 不同放大倍数下的 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂样品的 TEM 照片

2.3 催化剂的 BET 表征

Ru 负载的 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的吸附曲线及孔径分布如图 3 所示。空白 γ -Al₂O₃ 载体吸附曲线及孔径分布如图 4 所示。从图 4 中可以看出, γ -Al₂O₃ 载体的比表面积为 127.954 m²/g, 负载活性组分 Ru 之后催化剂的比表面积增加至 133.298 m²/g, 这是由于 Ru-B 负载在 γ -Al₂O₃ 表面后形成堆积孔的缘故。而负载后的催化剂的平均

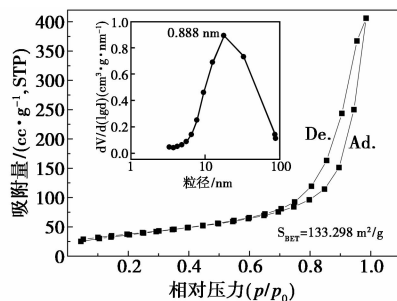


图 3 Ru 负载的 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂吸附曲线及孔径分布图

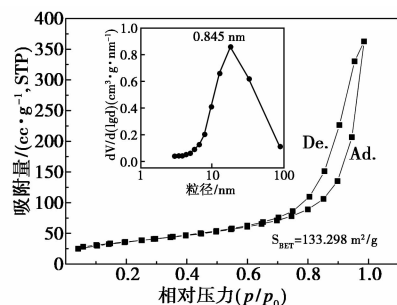


图 4 空白 γ -Al₂O₃ 载体吸附曲线及孔径分布图

孔径增大的原因是由于 Ru-B 纳米粒子负载后将一些微孔堵塞。

2.4 催化剂的热稳定性分析

Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TG 曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在整个程序升温过程中,催化剂并无明显的失重现象,说明负载后的催化剂,提高了 Ru-B 的晶化温度,在 550℃ 以内催化剂不会出现晶化现象,Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂保持了良好的热稳定性。

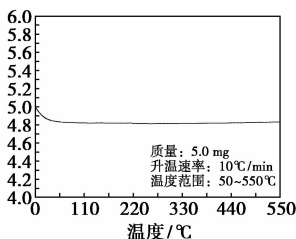
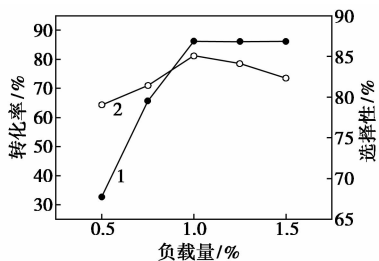


图 5 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TGA 谱

2.5 负载量对反应的影响

在反应温度为 140℃,反应压力为 3 MPa,转速为 1 000 r/min,反应时间为 3.5 h 的条件下,不同 Ru 负载量对反应的影响曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出,转化率随着 Ru 负载量的增加不断增加,在负载量为 1.0% 时,转化率达到 86.23%,随着负载量的增加,转化率未发生明显变化。而选择性随着负载量的增加先上升后降低,在负载量为 1.0% 时,达到最高点 85.07%。研究表明,负载量较低时,催化剂的活性位点较少,催化剂活性较低,反应过程中产生大量不完全加氢产物 4-羟基环己酮,故负载量低时催化剂的选择性较低。随着负载量的增加,活性位点也相应增加,不完全加氢产物 4-羟基环己酮进一步加氢生成 1,4-环己二醇,同时,1,4-环己二醇也会脱水生成环己烷等其他副产物,故选择性随着负载量的增加先升高后降低。当 Ru 的负载量为 1.0% 时,对苯二酚的转化率和 1,4-环己二醇的选择性最高,分别为 86.23% 和



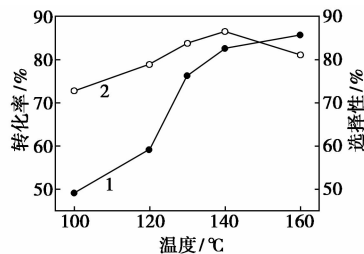
1—转化率;2—选择性

图 6 负载量对反应的影响

85.07%。

2.6 温度对反应的影响

在 Ru 负载量为 1.0%,反应压力为 3 MPa,转速为 1 000 r/min,反应时间为 3.5 h 的条件下,温度对反应结果的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,转化率随着温度的升高不断增加;选择性是随着温度的升高先增后减。这是由于对苯二酚加氢反应为吸热反应,随着温度的升高,反应物活化分子数量增加,转化率增加,故转化率随着温度的升高不断上升。由于主反应为吸热反应,根据勒夏特列原理,温度较低时反应不完全,产生较多中间产物,故前期选择性较低,随着温度超过 140℃ 后,1,4-环己二醇会进一步脱水生成环己烷、环己醇等其他副产物,使其选择性下降。当温度为 140℃ 时,对苯二酚的转化率和 1,4-环己二醇的选择性最优,分别为 82.55% 和 86.54%。

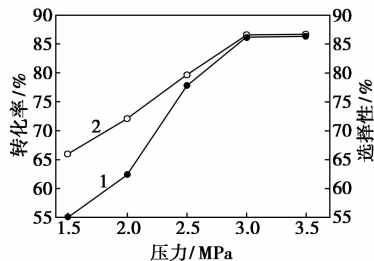


1—转化率;2—选择性

图 7 温度对反应的影响

2.7 压力对反应的影响

在负载量为 1.0%,反应温度为 140℃,转速为 1 000 r/min,反应时间为 3.5 h 的条件下,压力对反应的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,转化率和选择性均随着压力的升高而增加,当压力在大于 3 MPa 后,转化率和选择性几乎无变化。研究表明,压力较低时,反应体系中 H₂ 的体积分数较少,生成的部分中间产物 4-羟基环己酮无法继续加氢生成 1,4-环己二醇,且有部分 1,4-环己二醇脱羟基生成苯酚,故前期目的产物选择性低;随着压力增



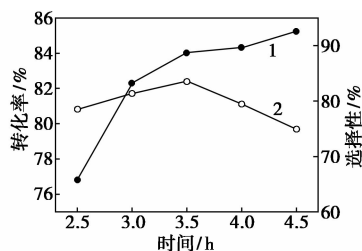
1—转化率;2—选择性

图 8 压力对反应的影响

大,反应速率加快,反应时间越短,1,4-环己二醇脱水生成环己醇的反应时间也相应缩短,因此,选择性得到提高且不下降。压力为3 MPa 时对苯二酚的转化率和1,4-环己二醇的选择性达到最优,分别为86.23%和86.54%。

2.8 时间对反应的影响

在负载量为1.0%,温度为140℃,转速为1 000 r/min,压力为3 MPa 的条件下,时间对反应的影响如图9所示。由图9可以看出,在反应进行3.5 h后,H₂压力无下降,可认为反应已经结束。经检测,随着反应时间的延长,1,4-环己二醇会进一步脱水生成环己醇、环己烷等其他副产物,使其选择性略微下降,整体来看,时间对选择性的影响不是很大。故反应时间为3.5 h时达到最优,转化率为84.02%,选择性为83.55%。



1—转化率;2—选择性

图9 时间对反应的影响

2.9 反应路径分析

通过对反应过程中各阶段反应产物及各个时间段的产物分布的检测,该催化反应过程如图10所示。在设计反应条件下,对苯二酚加氢生成目标产物1,4-环己二醇,同时在反应过程中会生成不完全加氢产物4-羟基环己酮,4-羟基环己酮会进一步加氢生成1,4-环己二醇。对苯二酚会在反应过程中脱水生成苯酚,苯酚进一步加氢生成副产物环己醇,环己醇经脱水加氢生成环己烷。同时1,4-环己二醇也会随着反应时间的延长生成环己醇。该反应路径与王洪军等^[7]提出的反应机理路径相似。通过对反应路径的分析,可与不同条件下反应转化率、选择性的改变原因相吻合,证明之前分析的正确性。

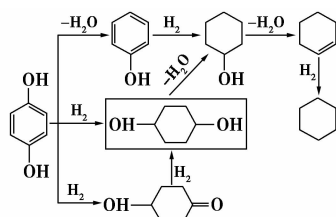


图10 反应路径

3 结论

采用化学还原法制备负载型 Ru-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂并用于对苯二酚液相加氢合成1,4-环己二醇反应中,表现出优良的活性和选择性。其催化性能远高于 Raney-Ni 催化剂,同时具有良好的稳定性,该催化剂价格低廉,制备工艺简单、绿色、环保。具有良好的工业化应用前景。

参考文献

- [1] 孙利民,周彩荣,蒋登高,等. 1,2-环己二醇及其衍生物的合成与应用[J]. 河南化工,2005,22(3):1-4.
- [2] 佚名. 医药和液晶材料单体-1,4-环己二醇[J]. 试剂与精细化学品,2006,(2):13.
- [3] 王文静,严新焕,许丹倩,等. Ni-B 非晶态合金催化剂用于卤代硝基苯液相加氢制卤代苯胺[J]. 催化学报,2004,25(5):369-372.
- [4] Wu Mei-xia, Li Wei, Zhang Ming-hui, et al. Preparation and catalytic performance of Ni-B amorphous alloy supported by chitosan/SiO₂[J]. Acta Phys Chim Sin,2007,23(9):1311-1315.
- [5] Adkins H, Billica H R. The preparation of raneynickel catalysts and their use under conditions comparable with those for platinum and palladium catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1948, 70(2):695-698.
- [6] Komaehi Y. Novel and facile reduction of Phenol derivatives with samarium diiodide-base system[J]. Tetrahedron Letters, 1994, 35:4169-4172.
- [7] 王洪军,汪星全,张丽,等. 对苯二酚催化加氢制备1,4-环己二醇的研究[J]. 分子催化,2010,24:315-321.
- [8] 李贵贤,李红伟,史晓杰,等. 天然矿物埃洛石负载钌催化剂的制备及其催化对苯二酚加氢性能[J]. 石化技术与应用,2015,33(3):225-227.
- [9] Yokoyama A, Komiyama H, Inoue H, et al. Hydrogenation of carbon monoxide by amorphous ribbons[J]. J Catal (United States), 1981,68(2):355-361.
- [10] Zong B. Applications of the amorphous alloy catalyst and magnetically stabilized bed technology in petrochemical processes[J]. Chinese Journal of Catalysis,2008,29(9):873-877.
- [11] Wu Z, Zhang M, Zhao Z, et al. Synthesis of a Pd on Ni-B nanoparticle catalyst by the replacement reaction method for hydrodechlorination[J]. Journal of Catalysis,2008,256(2):323-330.
- [12] 王威燕,杨运泉,罗和安,等. Ni-Co-W-B 非晶态催化剂的制备及其加氢脱氧性能[J]. 催化学报,2011,32(10):1645-1650.
- [13] 孙海杰,郭伟,周小莉,等. 非晶态合金 Ru 基催化剂在苯选择加氢中的应用进展[J]. 催化学报,2011,32(1):1-16.
- [14] 闫少伟,范辉,梁川,等. 二硝基甲苯低压加氢 Ni-La-B 非晶态合金催化剂的制备及结构表征[J]. 催化学报,2012,33(8):1374-1382. ■