

科研与开发

Ni/Al-MoS₂ 催化剂应用于 环丁烯砜加氢制环丁砜的研究

冯世宏¹, 贾大轩^{2,3}, 刘自力^{2,3}

(1. 辽宁工业大学材料与化学工程学院, 辽宁 锦州 121004; 2. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 3. 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要:首先在超声波作用下, 采用单分子层剥离-重堆技术, 正丁基锂柱插 MoS₂ 夹层, 合成了前驱体 Li_xMoS₂ 和羟基镍铝柱撑 MoS₂ 复合材料, 以环丁烯砜液相催化加氢为探针反应, 考察了其催化活性。环丁烯砜加氢制备环丁砜最佳反应条件: Ni/Al 摩尔比 0.5、氢气压力 2.5 MPa、反应温度 60℃, 环丁烯砜的转化率可达 99.8%, 环丁砜收率达 95.5%。

关键词: 镍铝柱撑二硫化钼; 环丁烯砜; 环丁砜; 加氢催化剂

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0036-03

A study on hydrogenation of sulfolene to sulfolane with Ni/Al-MoS₂ catalyst

FENG Shi-hong¹, JIA Tai-xuan^{2,3}, LIU Zi-li^{2,3}

(1. College of Material & Chemical Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121004, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Under ultrasonic waves, the premonitory Li_xMoS₂ and Ni/Al-MoS₂ composite are prepared by the *n*-butyl lithium intercalating in MoS₂ layers using the single-molecular-layer exfoliated-restacked technique. The effect of catalyst on the performance is investigated with liquid-phase hydrogenation of sulfolene to sulfolane with Ni/Al-MoS₂ catalyst as probe reaction. The catalyst evaluation results show that the optimum catalyst atomic ratio, hydrogen pressure and reactive temperature are *n* (Ni) : *n* (Al) = 0.5, 2.5 MPa and 60℃, respectively. Under such conditions the conversive rate of sulfolene can be 99.8%, and the yield of sulfolane can reach 95.5%.

Key words: Ni/Al-MoS₂; sulfolene; sulfolane; hydrogenation catalyst

环丁烯砜是一种重要的有机中间体, 最重要的特征反应为环丁砜的合成。环丁砜具有高溶解性、选择性, 适用于石化行业的芳烃抽提及天然气脱硫净化中, 是广泛应用的优良溶剂, 其工业化生产通常以骨架镍为催化剂^[1], 由环丁烯砜加氢制备, 由于环丁烯砜原料中存在 SO₂, 反应过程中环丁烯砜会部分分解, 释放出 SO₂, 骨架镍催化剂在 SO₂ 存在下会发生中毒, 很快失去活性, 且不可再生, 工业生产需要不断更换新催化剂。金属钯、载体钯等^[2]催化剂应用于环丁烯砜催化加氢方面取得了很大进展, 催化剂可再生, 但是钯系催化剂也不能避免 SO₂ 中毒, 且成本很高。NiB 非晶态合金在实验室条件下应用于环丁烯砜催化加氢, 效果较好, 但催化剂制备却受到限制^[3-5]。笔者采用单分子层剥离-重堆技术^[6],

首先制备出催化剂前驱体 Li_xMoS₂ 和 MoS₂ 单分子层悬浮液, 把一定量镍、铝金属阳离子嵌入 MoS₂ 板层间, 得到 Ni/Al-MoS₂ 柱撑二硫化钼复合材料。选择环丁烯砜催化加氢为探针反应, 测定了 Ni/Al-MoS₂ 的催化活性, 制备出了高纯度的环丁砜, 收率大于 99.8%。Ni/Al-MoS₂ 具有明显的抗硫化物中毒能力、较高催化活性和选择性。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

二硫化钼、正丁基锂为化学纯; 硝酸镍、正己烷为分析纯; 环丁烯砜为工业级。日本 Rigaku D/Max-2500V 型 X 射线衍射 (XRD) 仪; 大连自控设备厂 0.25 L 的 GCF 永磁旋转搅拌高压反应釜; 山东鲁

收稿日期: 2007-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (20776031); 广西大学重点科技项目 (2004ZD01)

作者简介: 冯世宏 (1966-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事工业催化方面的研究工作, 020-39366903, shihong.feng@163.com。

南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6800A 气相色谱仪和浙江大学智达 N2000 色谱工作站。

1.2 Ni-MoS₂ 柱撑二硫化钼的制备

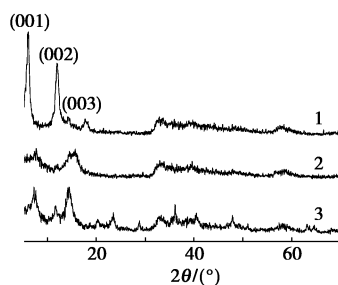
在超声波振荡条件下^[7], 原料 2H-MoS₂ 与正丁基锂反应制得 Li_xMoS₂ 前驱体。前驱体和水反应, 制备二硫化钼单分子层悬浮液。在 70℃ 恒温搅拌下, 将 0.25 mol/L 的 NaOH 溶液缓慢滴加到 0.25 mol/L AlCl₃ 溶液中, 速度约 0.8 mL/min, 控制 [OH⁻]/[Al³⁺] = 2.4, 制得无色透明的聚合羟基铝阳离子溶液。70℃ 恒温搅拌, 一定量的硝酸镍溶液缓慢滴加到聚合羟基铝阳离子溶液中, 制得淡绿色的聚合羟基镍铝复合离子溶液。把聚合羟基镍铝复合离子溶液缓慢滴加到二硫化钼单分子层悬浮液滴加到柱撑液中, 得到黑色沉淀物, 过滤、真空干燥即得到 Ni/Al-MoS₂ 柱撑二硫化钼新型复合材料。

1.3 催化剂的活性评价

GCF 永磁旋转搅拌高压反应釜中, 依次加入 1.0 g 催化剂、30 g 环丁烯砜和 30 mL 无水乙醇, 通氢气 5 次, 置换空气, 最后通 H₂ 至 2.5 MPa, 反应温度 60℃, 当压力平衡后开启搅拌器, 此时加氢反应开始。选择搅拌速度为 800 r/min, 因为此时催化剂的活性与催化剂的用量接近正比关系, 可以认为基本上消除了扩散因素的影响。每次反应时间均为 2 h, 通过观察和记录高压釜内压力随时间的变化, 检测加氢反应过程, 反应完毕, 反应液自然冷却至室温。反应液采用气相色谱进行定量分析、检测。

2 结果与讨论

2.1 Ni/Al-MoS₂ 催化剂的 XRD 分析



1—NiMoS₂; 2—NiAlMoS₂; 3—AlMoS₂

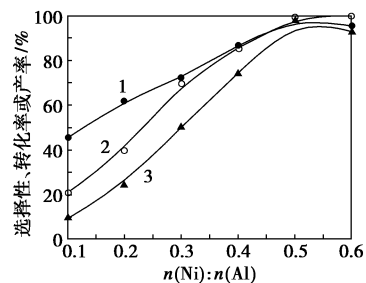
图 1 XRD 谱图

从图 1 可发现, 镍铝柱撑 MoS₂ 催化剂的分散度增加, 粒径明显变小, (001) 晶面衍射峰明显变宽、变低; (002) 晶面衍射峰变小很多, 几乎消失; (003) 晶面衍射峰增大、变宽。铝、镍柱撑 MoS₂ 催化剂在 c 轴上的层间距相差不大; Ni/Al-MoS₂ 催化剂在 c 轴

上的层间距变小很多。以环丁烯砜催化加氢为探针反应, 分别对羟基铝、镍、Ni/Al-MoS₂ 复合材料进行催化性能评价, 结果表明 Ni/Al-MoS₂ 催化剂具有很高的催化活性、选择性, 这些性质与其结构密切相关。

2.2 Ni 含量对 Ni/Al-MoS₂ 催化性能的影响

采用吸附法^[8], 利用活性炭、离子交换树脂依次对工业级环丁烯砜脱除杂质, 得到精制环丁烯砜, 应用于本实验和研究。适当增加 Ni 含量可以提高 Ni/Al-MoS₂ 催化剂对环丁烯砜的转化率及对环丁砜的选择性, Ni、Al 摩尔比 (*R*) 为 0.1~0.5 时, 环丁烯砜转化率及对环丁砜的选择性增加非常明显, 继续增加 Ni 含量, 环丁烯砜的转化率缓慢提高, 环丁砜的选择性和收率有下降趋势 (见图 2)。



1—选择性; 2—转化率; 3—产率

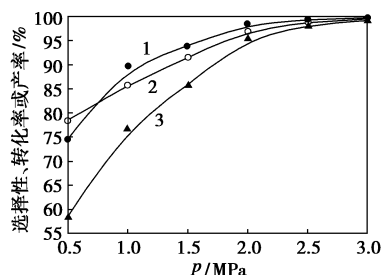
图 2 *n*(Ni):*n*(Al) 对催化剂的影响

在 MoS₂ 结构中掺入 Ni 会大大增加加氢反应中的催化活性, Ni/Al-MoS₂ 的催化活性中心位于 Mo-S 的边缘^[9], Ni-Mo-S 理论^[10]、“遥控”理论^[11]逐渐被接受, 达成较统一的共识; 助剂 Ni 原子相对于 Mo 原子和 S 原子的准确位置和促进效应机理, 还处于争论之中。带有 Ni 的边缘表面减小了催化剂表面 S 的键能, 使得 S 空位能在边缘表面稳定存在, 由于助剂 Ni 的含量应使表面吸附一定量环丁烯砜为最优, 所以助剂的量也不能太多。当 *R* = 0.5 时, 环丁砜收率最大达 99.8%, 继续增加 Ni 含量, 收率有所下降。Ni 含量太低时, 大部分的 Ni²⁺ 与 MoS₂ 发生强相互作用, 使得金属态 Ni 的数目很低; 含量太高时, 内部的 Ni²⁺ 无法被还原, 导致活性 Ni 的数目受限制^[12]。实验结果表明 Ni/Al 摩尔比 0.5 为合成 Ni/Al-MoS₂ 催化剂的最佳配比。

2.3 氢气压力对加氢催化反应的影响

环丁烯砜催化加氢是一个体积减小的反应, 升高压力对反应有利。从图 3 看到, 氢气压力增加使其在液相中的溶解度增大, 有利于氢在 Ni/Al-MoS₂ 催化剂上的吸附及其与环丁烯砜的反应。氢气压力从 0.5 MPa 增加到 2.5 MPa, 环丁砜的选择性和收率

增加很多;氢气压力从 2.5 MPa 增加到 3.0 MPa, 环丁砜的选择性和收率增加不明显, 综合考虑选择氢气压力 2.5 MPa 最适宜。

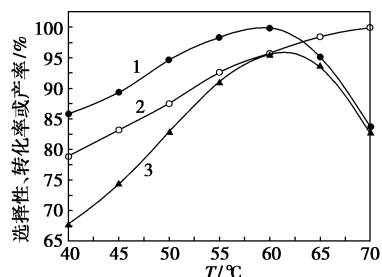


1—转化率;2—选择性;3—产率

图 3 氢气压力对催化加氢反应的影响

2.4 温度对催化加氢反应的影响

环丁烯砜、环丁砜在 N_2 保护条件下的差示扫描量热分析结果表明, 环丁烯砜在 69.84、144.04 $^{\circ}C$ 存在 2 个吸收峰, 分别为其相变峰、分解峰, 而环丁砜在 157.33 $^{\circ}C$ 存在 1 个相变峰, 由液态转变为气态。环丁烯砜加氢制环丁砜是放热反应, 伴随温度升高, 环丁烯砜会分解成 1,3-丁二烯和 SO_2 , 直接影响环丁砜的收率。实验考察了不同反应温度下, 环丁烯砜加氢制反应, 结果见图 4。温度大于 60 $^{\circ}C$ 时环丁烯砜的转化率逐渐增加, 环丁砜的选择性、收率明显下降。太高的温度加剧了环丁烯砜分解反应, 因此此反应温度必须控制在 60 $^{\circ}C$ 以下。



1—转化率;2—选择性;3—产率

图 4 反应温度对催化加氢反应的影响

实验选无水乙醇作溶剂, 一方面可以吸收环丁烯砜加氢反应放出的反应热, 防止反应体系骤然升温; 另一方面它又是一种很好的 H_2 溶剂, 可使 H_2 充分地溶解于反应体系中, 更好地吸附于柱撑 MoS_2 催

化剂上, 从而提高环丁砜的收率。

3 结语

采用单分子层剥离-重堆技术, 合成了羟基镍铝柱撑 MoS_2 复合材料—— $Ni/Al-MoS_2$ 催化剂, 以环丁烯砜加氢制环丁砜为探针反应, 考察了其催化活性。得到的最佳反应条件为: 反应温度 60 $^{\circ}C$, 氢气压力 2.5 MPa, Ni/Al 摩尔比为 0.5。此时环丁烯砜转化率可达到 99.8%, 产物环丁砜的选择性高达 95.7%, 收率达 95.5%。

参考文献

- [1] Leonard J, Appleton D, Fearnley S P. A short synthesis of apoyohimbines via a sulfone based intramolecular Diels-Alder reaction[J]. Tetrahedron Letters, 1994, 35(7): 1071 - 1074.
- [2] Zhan Ensheng, Li Shuang, Xu Yide. Heterogeneous enantioselective hydrogenation of isophorone over praline mollified Pd catalysts[J]. Catalysis Communications, 2007, 7(7): 1239 - 1243.
- [3] 卢银花, 张明慧, 李伟. 环丁烯砜加氢新型催化剂的研究: I. 金属诱导化学镀法制备 NiB 非晶态合金催化剂[J]. 石油化工, 2005, 34(6): 523 - 526.
- [4] 卢银花, 张明慧, 李伟. 环丁烯砜加氢新型催化剂的研究: II. NiB 化学镀液的循环利用及催化剂的回收套用[J]. 石油化工, 2005, 34(7): 681 - 683.
- [5] Ma Yanfeng, Li Wei, Zhang Minghui. Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in hydrogenation of sulfone[J]. Applied Catalysis A: General, 2003(243): 215 - 223.
- [6] Wang Shiquan, Li Guohua, He Yuping. Cobalt-doped disulfide nanotubes prepared by exfoliation-intercalation-hydrothermal adulteration[J]. Materials Letters, 2006, 60(6): 815 - 819.
- [7] Benavente E, Santa Ana M A, Mendizábal F. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002, 224(1/2): 87 - 109.
- [8] 杨文彬, 芦艾, 张凌. 聚苯硫醚的纯化研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 126 - 128.
- [9] Klemm E, Amon B, Redlingshofer H. Deactivation kinetics in the hydrogenation of nitrobenzene to aniline on the basis of a coke formation kinetics: Investigations in an isothermal catalytic wall reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 1347 - 1353.
- [10] 祁兴国, 董群, 马守波. 硫化钨催化剂边缘结构的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(12): 1291 - 1295.
- [11] 刘畅, 祁兴国, 马守波. H_2 和含硫化物在 MoS_2 边缘表面的吸附活化[J]. 工业催化, 2005, 13(12): 21 - 26.
- [12] 柴永明, 安高军, 柳云骥. 过渡金属硫化物催化剂催化加氢作用机理[J]. 化学进展, 2007, 19(2/3): 234 - 242. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室