

# Ru/C 催化剂的制备及其 催化双酚 A 加氢的研究

王骏鹏, 姚健龙, 施天伟, 崔宏智, 李加衡, 严新焕\*

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**在碳酸丙烯酯(PC)中,用氢气还原氯化钌制备粒径均一的 Ru 纳米颗粒,并直接吸附到载体 M(M = SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、活性炭)上,制得 Ru/M 催化剂。研究表明,以活性炭作为载体时,其催化效果最佳。采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、高分辨透射电镜(TEM)和比表面分析(BET)等手段对 Ru/C 催化剂的结构和表面特性进行表征。结果表明,Ru 纳米颗粒在活性炭载体上均匀分散,粒径小于 4 nm。以双酚 A 加氢反应对该催化剂进行考核,在 120℃、4.0 MPa 的反应条件下,双酚 A 的转化率为 100%,氢化双酚 A(HBPA)的选择性可达 97.9%,表明该催化剂具有良好的双酚 A 催化加氢性能。

**关键词:**钌;活性炭;双酚 A;催化加氢

**中图分类号:**TQ323.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)05-0061-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.05.016

## Preparation of Ru/C catalysts for hydrogenation of bisphenol A

WANG Jun-peng, YAO Jian-long, SHI Tian-wei, CUI Hong-zhi, LI Jia-heng, YAN Xin-huan\*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** A carrier-supported ruthenium catalyst (Ru/M) is prepared by a simple direct adsorption method. Among the catalysts tested, Ru/C catalyst exhibits the best catalytic reactivity for the hydrogenation of bisphenol A by using isopropanol as a solvent. The structure and surface characteristics of Ru/C catalyst are characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and specific surface area analysis (BET). The results indicate that Ru nanoparticles are homogeneously dispersed in the activated carbon and particle sizes are less than 4 nm. When Ru/C is used to catalyze the hydrogenation of bisphenol A to hydrogenated bisphenol A (HBPA), the complete conversion of bisphenol A with above 97.9% of selectivity can be achieved at 120℃ and 4.0 MPa.

**Key words:** Ru; activated carbon; bisphenol A; catalytic hydrogenation

双酚 A 加氢制备氢化双酚 A 是目前研究的热点<sup>[1-6]</sup>。氢化双酚 A (HBPA) 通常是以双酚 A 为原料在溶液状态下经催化加氢反应制得。目前国内外的研究中通常使用贵金属催化剂<sup>[7-8]</sup>,在异丙醇、水等作为溶剂的条件下催化双酚 A 加氢制备 HBPA。Maegawa 等<sup>[9]</sup>使用商业 Rh/C 和 Ru/C 催化剂,在异丙醇作溶剂的条件下催化双酚 A 加氢制备 HBPA。结果显示,在同样氢压力和温度下,Rh/C 催化剂比 Ru/C 催化剂的催化性能更好。Wang 等<sup>[10]</sup>用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的贵金属催化剂催化双酚 A 加氢,采用连续反应系统,HBPA 的选择性超过 94%。Clive 等<sup>[11]</sup>采用介孔硅为载体负载的 Ru 催化剂,以水为溶剂,催化双酚 A 加氢制备 HBPA,双酚 A 的转化率可达 99%,HBPA 的选择性达到 97.9%。笔者采用一种

新的方法制备得到了纳米 Ru/C 催化剂,该催化剂具有更好的活性和选择性,并且制备方法简单,绿色环保,具有良好的发展前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

活性炭,200~300目,上海活性炭厂有限公司生产;RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O,CP,昆明贵研铂业股份有限公司生产;商用 5% Ru/C 催化剂,陕西瑞科新材料股份有限公司生产;碳酸丙烯酯(PC),CP,上海阿拉丁试剂有限公司生产;双酚 A,CP,上海阿拉丁试剂有限公司生产;去离子水;异丙醇,AR,华东医药股份有限公司生产。高压反应釜,GS-0.5L 型,山东威海化工机械有限公司生产。

收稿日期:2015-10-24

基金项目:国家高技术研究发展计划(“863”计划)

作者简介:王骏鹏(1990-),男,在读研究生,研究方向为催化加氢,120562689@qq.com;姚健龙(1965-),男,本科,高级工程师,研究方向为有机合成,yaojl@conbagroup.com;严新焕(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为催化加氢,通讯联系人,0571-88320791,xinhuanyan139@hotmail.com。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 催化剂的制备

将计量的  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  加入含 100 mL 碳酸丙二醇酯(PC)的磁力搅拌釜(500 mL)中,充入  $\text{H}_2$  至压力为 4 MPa,在一定温度下反应 2 h,即获得一定粒径的 Ru 纳米颗粒溶液。向溶液中加入计量的载体 M(M =  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和活性炭等),搅拌吸附 6 h。过滤,洗涤,真空干燥得到 Ru/M 催化剂。

### 1.2.2 催化剂的催化性能评价

在磁力搅拌釜中加入 20 g 双酚 A、100 mL 溶剂和 1 g Ru/M 催化剂。用氢气置换釜内空气后,向釜内充入一定量的氢气,缓慢加热高压釜至所需温度后,打开搅拌按钮,开始反应。

### 1.2.3 分析方法

利用气相色谱仪进行定量分析,采用 SE-54 型极性毛细管柱(0.25 mm × 30 m × 0.5 μm),用恒温法测定,柱温为 240℃,FID 检测器,检测器温度为 280℃,进样器温度为 260℃,载气为氮气,进样量为 0.5 μL,产物分析采用峰面积归一化法。

### 1.2.4 Ru/C 催化剂的表征

利用 JEOL JEM-1200EX 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司生产)观测催化剂表面的颗粒尺径及其分布,工作电压为 60 kV。

利用 Thermol ARLX'Tra 型 X 射线衍射仪

(XRD,瑞士,青岛孚必达机电科技有限公司生产)测试催化剂各物种的晶态结构,Cu Kα 射线,电压为 45 kV,电流为 40 mA,连续扫描记录衍射强度。

利用 Perkin-Elmer PH I 5000C 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Perkinelmer Instruments LLC 公司生产)表征催化剂的电子状态,X 射线源 Mg Kα,功率为 250 W,高压为 14 kV。

利用 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪(美国 Micromeritics 公司生产)测定催化剂的比表面积及孔结构, $\text{N}_2$  为吸附质,结果用 BET 公式计算得出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 Ru/C 催化剂的 TEM 分析

5% Ru/C 催化剂的 TEM 图可以看出,TEM 图中的黑点是钌纳米颗粒,Ru 纳米颗粒粒径小于 4 nm,结构均匀,分散度好,Ru 纳米颗粒主要分布在载体表面。这是由于 PC 不仅可以用作溶剂,还起到了保护剂的作用,使得 Ru 颗粒不易团聚,在还原过程中 Ru 颗粒稳定增长,并且颗粒大小相近。同时,钌纳米颗粒在活性炭上负载均匀,这是 Ru/C 催化剂活性高的主要原因。

#### 2.1.2 Ru/C 催化剂的 XRD 分析

5% Ru/C 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。

(上接第 60 页)

吸附性。经过 5 次吸附-解吸实验, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{FA}$  对  $\text{Ni}^{2+}$  吸附容量变化不大,表明此离子印迹磁球具有良好的再生吸附性能。

## 参考文献

- [1] 杨强,罗贵桃,肖蓉. 分子印迹聚合物的吸附行为研究[J]. 化工新型材料,2013,41(4):87-89.
- [2] 郭佳佳,苏庆德,凌飞,等. 钕离子印迹硅胶吸附剂的制备及其选择性固相萃取研究[J]. 功能材料,2010,增刊(41):288-291.
- [3] Chen Fangfang, Wang Rui, Shi Yanping. Molecularly imprinted polymer for the specific solid-phase extraction of kirenonol from *Siegesbeckia pubescens* herbal extract[J]. *Talanta*, 2012, 89(30):505-512.
- [4] Duan Yanping, Dai Chaomeng, Zhang Yalei, et al. Selective trace enrichment of acidic pharmaceuticals in real water and sediment samples based on solid-phase extraction using multi-templates molecularly imprinted polymers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 758:93-100.

- [5] 林灿荣. 钌(IV)离子印迹聚合物的制备及吸附性能研究[D]. 湖南:南华大学,2010.
- [6] 岳春月,丁国生,唐安娜. 分子印迹聚合物颗粒在毛细管电色谱中的应用[J]. 色谱,2013,31(1):10-14.
- [7] Liu Yuan, Liu Jiang, Tang Hui, et al. Fabrication of highly sensitive and selective electrochemical sensor by using optimized molecularly imprinted polymers on multi-walled carbon nanotubes for metronidazole measurement[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206:647-652.
- [8] Liang Rongning, Kou Lijuan, Chen Zhaopeng, et al. Molecularly imprinted nanoparticles based potentiometric sensor with a nanomolar detection limit[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188:972-977.
- [9] 马永飞. 四种新型分子印迹电化学传感器的研究及应用[D]. 山东:山东农业大学化学与材料科学学院,2009.
- [10] Gurler B, Özkorucuklu S P, Kir E. Voltammetric behavior and determination of doxycycline in pharmaceuticals at molecularly imprinted and non-imprinted overoxidized polypyrrole electrodes[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, 84:263-268.
- [11] 张明磊,张朝晖,罗娟娟,等. 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CS}$  镉离子印迹聚合物的制备及吸附性能[J]. 高等学校化学学报,2011,32(12):2763-2768. ■

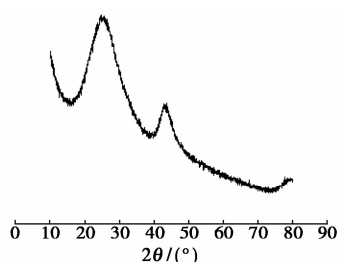


图1 5% Ru/C 催化剂的 XRD 谱图

由图1可以看出,负载金属 Ru 的催化剂的 XRD 衍射峰呈弥散状态,表明 Ru 在载体上具有较高的分散度。另外,活性炭在  $2\theta = 44^\circ$  和  $2\theta = 26^\circ$  处有各有 1 个弥散衍射峰。同时,在 XRD 图谱中没有出现 Ru 的特征衍射峰,这是因为钌金属负载于活性炭载体后,由于分散较为均匀,在钌炭催化剂的 XRD 图谱中钌的衍射峰很弱。

### 2.1.3 Ru/C 催化剂的 XPS 分析

5% Ru/C 催化剂的 XPS 谱图如图 2 所示。

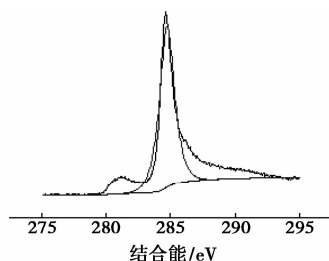


图2 5% Ru/C 催化剂的 XPS 谱图

由图2可以看出,Ru  $3d_{3/2}$  电子结合能为 284.8 eV,接近  $Ru^0$  电子结合能的理论值 285.0 eV;而 Ru  $3d_{5/2}$  电子结合能为 284.8 eV,高于  $Ru^0$  电子结合能的理论值 280.1 eV<sup>[12]</sup>。表明该 Ru/C 催化剂表面的 Ru 部分以金属态的形式存在,部分以高价态的 Ru 离子存在。

### 2.1.4 Ru/C 催化剂的 BET 分析

5% Ru/C 催化剂的 BET 图如图 3 所示。

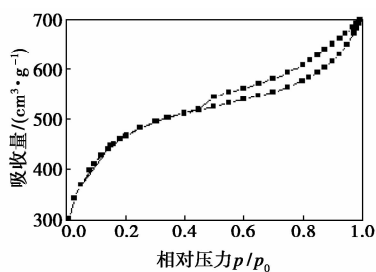


图3 5% Ru/C 催化剂的 BET 图

由图3并通过吸附仪分析可得,5% Ru/C 催化剂的比表面积为  $1606 \text{ m}^2/\text{g}$ ,吸附平均孔隙直径为

2.7 nm,由于孔径较小,使得更多的 Ru 活性组分位于载体外表面,为反应提供了更多有效的活性中心,缩短了反应物进入到载体内孔以及产物从内孔扩散出来的时间,从而大大提高了反应的活性。

## 2.2 催化加氢的条件考察

### 2.2.1 载体对催化双酚 A 加氢性能的影响

向制备好的 Ru 纳米颗粒溶液中加入不同的载体,制备成不同载体的 Ru/M 催化剂,考察其对双酚 A 加氢反应的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,载体对催化剂的催化性能有着极其重要的影响,Ru/C 催化剂的催化性能远远大于其他载体的催化剂。

表1 载体对双酚 A 加氢的影响

催化剂	反应时间/h	双酚 A 的转化率/%	HBPA 的选择性/%	TOF/ $\text{min}^{-1}$
5% Ru/C	0.8	100.0	97.9	221.5
5% Ru/SiO <sub>2</sub>	3.0	69.8	96.6	41.2
5% Ru/TiO <sub>2</sub>	3.0	60.9	96.1	36.0
5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	84.5	97.5	49.9

注:反应条件:反应温度为  $120^\circ\text{C}$ ,氢气压力为 4 MPa,溶剂为异丙醇;TOF 指在单位时间内每摩尔数催化剂转化的反应底物的量。

### 2.2.2 反应温度对催化双酚 A 加氢性能的影响

在其他条件不变的条件下,考察反应温度对 Ru/C 催化双酚 A 加氢的影响,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,反应温度对产物的影响较大。这是因为随着反应温度的提高,催化剂活性以及反应物活性都会增加。同时,随着反应温度的提高,副产物也随之增加,这是由于温度上升,会使得双酚 A 过度加氢,也有可能引起产物在催化剂表面酸性中心的脱水反应,两方面的因素都会使得副产物的产率提高。

表2 温度对双酚 A 加氢的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/min	双酚 A 的转化率/%	HBPA 的选择性/%	TOF/ $\text{min}^{-1}$
60	4.0	70.1	99.4	31.1
80	3.0	80.1	98.0	47.3
100	1.4	100.0	97.6	126.6
120	0.8	100.0	97.9	221.5
140	0.5	100.0	96.0	354.4

注:反应条件:氢气压力为 4 MPa,溶剂为异丙醇,催化剂为 5% Ru/C。

### 2.2.3 氢气压力对催化双酚 A 加氢性能的影响

在其他条件不变的情况下,考察温度对 Ru/C 催化双酚 A 加氢性能的影响,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,随着氢气压力的增加,双酚 A 的转化率明显提高,且反应的 TOF 值显著增加,这是因为反应压力的高低影响氢在溶剂中的溶解度,反应压力高,氢气的溶解度越大,从而在催化剂表面更容易吸附氢气,提高反应速度。

表 3 压力对双酚 A 加氢的影响

氢气压/ MPa	反应时间/ min	双酚 A 的 转化率/%	HBPA 的 选择性/%	TOF/ min <sup>-1</sup>
2	3.0	74.5	97.7	44.0
3	2.0	100.0	97.2	88.6
4	0.8	100.0	97.9	221.5

注:反应条件:反应温度为 120℃,溶剂为异丙醇,催化剂为 5% Ru/C 催化剂。

### 2.2.4 反应溶剂对催化双酚 A 加氢性能的影响

在其他条件不变的情况下。考察反应溶剂对 Ru/C 催化双酚 A 加氢性能的影响,结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,异丙醇作溶剂对双酚 A 加氢反应比较有利。因为溶剂会影响到产物或原料在催化剂表面上的扩散,同时不同的溶剂对氢气的溶解能力不同,两方面因素共同影响催化反应的转化率和选择性。水作溶剂对于双酚 A 的加氢效果也是比较可观的,且双酚 A 和 HBPA 都不溶于水,这有利于产物的分离,同时水溶剂可以循环利用,不会产生额外的水浪费。因此,在双酚 A 的加氢实验中,以水作溶剂也是比较有前景的。

表 4 溶剂对双酚 A 加氢的影响

溶剂	反应时间/ min	转化率/ %	HBPA 的 选择性/%	TOF/ min <sup>-1</sup>
水	1.8	100.0	97.2	98.4
异丙醇	0.8	100.0	97.9	221.5
环己烷	3.0	63.2	98.4	37.3

注:反应条件:反应温度为 120℃,氢气压力为 4 MPa,溶剂为异丙醇,催化剂为 5% Ru/C 催化剂。

### 2.2.5 催化剂的套用

在其他条件不变的情况下,对 Ru/C 催化剂进行回收重复利用,结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,经过 5 次套用后,催化剂活性没有发生大幅下降,说明该催化剂具有很好的稳定性,可多次回收重复利用,从而大大降低了成本。

表 5 催化剂的套用

套用 次数	反应时间/ h	双酚 A 的 转化率/%	HBPA 的 选择性/%	TOF/ min <sup>-1</sup>
1	0.8	100	97.9	221.5
2	1.0	100	97.6	177.2
3	0.7	100	97.6	253.1
4	0.9	100	98.1	196.9
5	1.1	100	97.5	161.1

注:反应条件:反应温度为 120℃,氢气压力为 4 MPa,催化剂为 5% Ru/C 催化剂。

## 3 结论

利用直接吸附法制备了 Ru/C 催化剂,该方法过程简单,对环境友好。与其他方法相比,直接吸附法制备得到的 Ru/C 催化剂粒径小,分散度高,表现出极高的催化活性。同时,该催化剂对双酚 A 加氢反应具有较高的催化性能,可多次回收重复利用。

## 参考文献

- [1] 王开林,张英杰,等. 双酚 A 催化加氢制备氢化双酚 A[J]. 精细石油化工,2007,24(5):39-43.
- [2] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002:248-250.
- [3] 龙御云. 氢化双酚 A 型环氧树脂的生产及性能[J]. 热固性树脂,2005,20(1):22-27.
- [4] 于子钧,王开林,张季梅. 基于响应面法的双酚 A 加氢制备氢化双酚 A 的工艺条件优化[J]. 天津工业大学学报,2013,32(5):29-32.
- [5] 李洪春,张广成,等. 氢化双酚 A 型环氧树脂的合成与表征[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2008,23(1):85-88.
- [6] 吕连海,杜文强,张克勇. 一种制备 2,2-(4-羟基环己基)丙烷的方法:中国,CN102211979A[P]. 2011-10-12.
- [7] Frankenthal T R, Breitseeheidel B B, Mannheim J H. Process for reacting an organic compound in the Presence of supported ruthenium catalyst: US,6248924[P]. 2001-11-15.
- [8] Carrieres J G, Villepreux C L. Process for manufacturing dicyclohexanol propane by hydrogenating diphenol propane: US,4001343[P]. 1977-11-19.
- [9] Maegawa T, Akashi A, Yaguchi K, et al. Efficient and practical arene hydrogenation by heterogeneous catalysts under mild conditions[J]. Chemistry-A European Journal, 2009,15(28):6953-6963.
- [10] Wang K, Zhang Y, Zhang L, et al. Effects of BPA and DES on longchin goby (Chasmichthys dolichognathus) in vitro during the oocyte maturation[J]. Specialty Petrochem, 2007,24:39-45.
- [11] Clive H Yen, Hsin Wei Lin. Hydrogenation of bisphenol A-Using a mesoporous silica based nano ruthenium catalyst Ru/MCM-41 and water as the solvent[J]. Catalysis Today, 2011,174:121-126.
- [12] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[S]. Perkin-Elmer Corporation, 1992:114-115. ■