

Ru/HZSM-5 催化剂的制备及其对苯二酚加氢催化性能

季东, 李昱, 曹彦伟, 李红伟, 李贵贤*

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050)

摘要:以不同硅铝比的 HZSM-5 为载体, 采用化学还原法与沉淀法制备了负载型 Ru/HZSM-5 催化剂。通过 XRD 与 TEM 对催化剂进行了表征。系统考察了制备方法、硅铝摩尔比、温度、氢气压力、时间和 Ru 负载量对对苯二酚加氢的影响。由于化学还原法制备的催化剂中 Ru 粒径较小且分散均匀, 得到了含有少量硼的非晶态钌硼合金, 其催化性能明显优于沉淀法制备的 Ru/HZSM-5 催化剂。最佳优化反应条件为: 硅铝摩尔比为 740, 反应时间为 2.5 h, 反应温度为 140℃, 氢气压力为 2.5 MPa, Ru 质量分数为 1.0%, 此时, 对苯二酚转化率为 100%, 目标产物 1,4-环己二醇选择性为 90.13%。最后, 对该催化体系下对苯二酚加氢的反应路径进行了分析。

关键词:对苯二酚; 1,4-环己二醇; HZSM-5; 硅铝比; Brønsted 酸

中图分类号: TQ233.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0114-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.05.029

Catalytic hydrogenation of hydroquinone over Ru/HZSM-5 catalyst

Ji Dong, Li Yu, Cao Yan-wei, Li Hong-wei, Li Gui-xian*

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

Abstract: Ru/HZSM-5 catalyst is prepared by the chemical reduction method and precipitation method, respectively, using HZSM-5 with different Si/Al ratio as support, and characterized by XRD and TEM. The effects of Si/Al ratio, reaction temperature, reaction time and H₂ pressure on hydrogenation of hydroquinone are systematically studied. The amorphous ruthenium boron alloy is obtained by using chemical reduction method, which makes the corresponding Ru/HZSM-5 exhibit higher catalytic activity than that prepared by precipitation method, due to smaller and more uniform of Ru particles and the presence of a small amount of boron element. The optimal reaction conditions of Ru/HZSM-5 catalyst are as follows: 740 of Si/Al ratio, 2.5 hours of reaction time, 140℃ of reaction temperature, 2.5 MPa of hydrogen pressure and 1.0 wt. % of Ru loading. Under the optimal conditions, the conversion of hydroquinone is 100% and the selectivity to 1,4-cyclohexanediol is 90.13%. Reaction paths of the hydrogenation of hydroquinone are analyzed as well.

Key words: hydroquinone; 1,4-cyclohexanediol; HZSM-5; Si/Al ratio; Brønsted acid

对苯二酚完全加氢产物 1,4-环己二醇广泛应用于有机合成、精细化工等领域^[1]。在以对苯二酚为原料催化加氢制备 1,4-环己二醇工艺中, 由于原料对苯二酚产量大且价格低廉, 产物 1,4-环己二醇可显著提高其附加值和经济效益^[2]。故研究催化性能优越且制备方法简单的催化剂有着极其重要的意义。Adkins 等^[3]以 W-6 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, 但存在反应时间过长的缺点。安华娟等^[4]以 Raney-Ni 为催化剂, 在氢气压力为 6.0 MPa 条件下制备 1,4-环己二醇, 其转化率为 99.9%, 但其氢气压力过高, 反应条件苛刻, 对反应设备要求过高。Y. Komachil^[5]在 KOH 溶液中以碘化钯为还原剂还原对苯二酚制备 1,4-环己二醇。由于碘化钯价格

昂贵, 使得生产成本过高。王洪军等^[6]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, 收率为 76.8%, 但存在氢气压力过高, 反应条件苛刻的缺点。本课题组在之前的工作中, 以 Ru/HY 为催化剂 (Ru 的质量分数为 3.0%), 乙醇为溶剂, 在氢气压力为 3.5 MPa, 反应温度为 425 K 的反应条件下, 催化对苯二酚加氢制备 1,4-环己二醇, 收率仅为 65.91%。

笔者以化学还原法和沉淀法制备了一系列不同硅铝摩尔比的负载型 Ru/HZSM-5 催化剂, 考察了制备方法和硅铝摩尔比对对苯二酚加氢制备 1,4-环己二醇催化活性的影响, 并在化学还原法制备的 Ru/HZSM-5 催化体系下, 对反应条件进行了优化,

收稿日期: 2015-10-14

作者简介: 季东 (1977-), 男, 博士, 副教授, 从事多相催化的研究, 3111862@qq.com; 李贵贤 (1966-), 男, 博士, 教授, 从事工业催化的研究, 通讯联系人, lgxgd@lut.cn。

并对反应路径进行了分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

化学还原法制备 Ru/HZSM-5 催化剂:称取一定质量的分子筛 HZSM-5 于 250 mL 三口烧瓶中,将一定浓度的 RuCl_3 溶液倒入三口烧瓶中,搅拌 2 h 使其充分浸渍载体,配制一定体积的 0.005 mol/L 的 NaOH 溶液,冷却至 0℃ 时加入一定质量的 NaBH_4 (碱性条件下能抑制 NaBH_4 的水解),待其完全溶解后缓慢滴加至上述三口烧瓶中,冰浴条件下(反应为放热反应,在冰浴中进行,可以避免局部过热导致团聚和晶化)剧烈搅拌 3 h。待反应结束后,抽滤洗涤上述溶液至中性,于 110℃ 下干燥 8 h 后取出待用。

沉淀法制备 Ru/HZSM-5 催化剂:称取一定质量的分子筛 HZSM-5 于三口烧瓶中,将一定浓度的 RuCl_3 溶液倒入三口烧瓶中,80℃ 下搅拌 5 h。浸渍一段时间后缓慢滴加一定量的沉淀剂碳酸铵溶液,搅拌 24 h 后将上述溶液抽滤洗涤至中性。后将催化剂前驱体于 110℃ 下干燥 8 h。干燥后于固定床反应器内 500℃ 下 H_2 还原 3.5 h,高纯 N_2 保护下降至室温后取出待用。

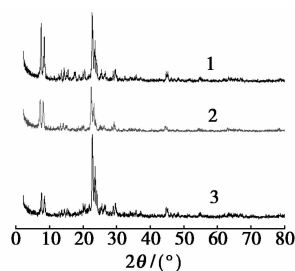
1.2 催化加氢实验

对苯二酚液相催化加氢反应在 50 mL 高压反应釜中进行。将一定量的异丙醇、对苯二酚和催化剂依次加入 50 mL 反应釜中。密封检漏, H_2 置换釜中空气,后向釜中通入一定压力的 H_2 。将反应釜放入额定温度油浴锅内开始反应。到达指定时间后,冷却放压,卸釜取样。利用气相质谱联用仪 GC-MS (GC-7890 II 型) 和气相色谱仪 (Agilent 6890/5973N) 对反应结果进行定性和定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

化学还原法和沉淀法制备的 Ru/HZSM-5 催化剂和载体 HZSM-5 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,3 个样品在 $2\theta = 8 \sim 9^\circ$ 、 $23 \sim 25^\circ$ 和 45° 处均出现了 HZSM-5 晶体结构的特征衍射峰,表明催化剂制备过程中没有破坏分子筛的骨架结构^[7]。对比 HZSM-5 的 XRD 图谱,2 种方法制备的催化剂均没有明显地出现 Ru 粒子的特征衍射峰,表明 Ru 粒子以非晶态结构存在^[9]。



1—Ru/HZSM-5(化学还原法);
2—Ru/HZSM-5(沉淀法);3—HZSM-5

图 1 Ru/HZSM-5 催化剂和载体 HZSM-5 的 XRD 图谱

化学还原法与沉淀法制备的 Ru/HZSM-5 催化剂的 TEM 图分别如图 2 和图 3 所示。由图 2 可以看出,Ru 粒子分散均匀,颗粒大小比较均一,呈纳米尺寸分布(大约 5 nm 左右)。由图 3 可以看出,活性组分 Ru 团聚现象明显,Ru 粒径尺寸较大。

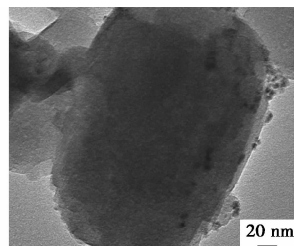


图 2 Ru/HZSM-5(化学还原法)的 TEM 图

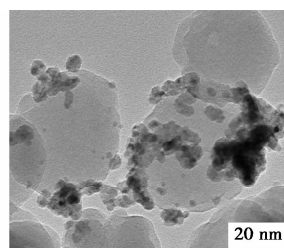


图 3 Ru/HZSM-5(沉淀法)的 TEM 图

2.2 制备方法对反应的影响

2 种方法制备的 Ru/HZSM-5 催化剂对对苯二酚加氢反应的影响如表 1 所示。

表 1 不同制备方法的影响

Ru/HZSM-5 制备方法	转化 率/%	选择性/%			收率/ %	
		1,4-环 己二醇	环己醇	环己烷		4-羟基 环己酮
沉淀法	83.57	80.77	11.41	4.98	2.84	67.50
化学还原法	100	91.13	5.63	3.24	—	91.13

在相同反应条件下,化学还原法制备的催化剂的催化活性好,对苯二酚转化率为 100%,目标产物

1,4-环己二醇的收率达到 91.13%。而沉淀法制备的催化剂的反应物转化率及目标产物选择性仅为 83.57% 和 80.77%。原因是 NaBH_4 还原能力强, 不仅充分地将 Ru^{3+} 还原成 Ru 单质, 且在还原过程中伴随着氢气生成, 使得还原后的 Ru 粒径较小且均匀, 分散度好, 团聚不明显, 故活性位点增多^[8]。这与 TEM 图谱分析结果一致。其次, NaBH_4 还原 RuCl_3 溶液时得到了类似于金属 + 类金属(含有少量元素态和氧化态硼)的非晶态钌硼合金^[9]。在苯环催化加氢方面加入类金属元素可以有效地提高非晶态结构的稳定性以及目标产物的选择性。因为构成合金的原子或其中含有的混合物在排列上完全无序, 在空间上不呈现平移性和周期性, 具有短程有序长程无序的特点使其具有良好的催化性能^[10]。

2.3 不同硅铝摩尔比的 HZSM-5 对催化性能的影响

不同硅铝摩尔比的 HZSM-5 对对苯二酚加氢反应的影响如表 2 所示。

表 2 硅铝摩尔比对反应的影响

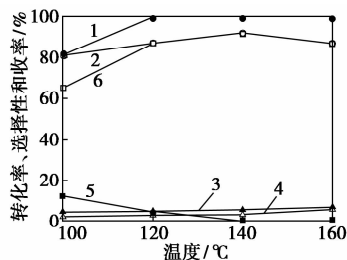
$n(\text{Si})/$ $n(\text{Al})$	转化率/ %	选择性/%			收率/ %
		1,4-环己二醇	环己醇	环己烷	
30	100	69.37	17.41	13.22	67.37
100	100	72.12	15.63	12.25	72.12
200	100	74.09	13.96	11.95	74.09
320	100	79.62	11.13	9.25	79.62
400	100	85.91	8.96	5.13	85.91
740	100	91.13	5.63	3.24	91.13

在相同反应条件下, 反应物全部转化且产物中没有检测到中间体 4-羟基环己酮。说明各个硅铝摩尔比的 $\text{Ru}/\text{HZSM-5}$ 加氢活性较好。而目标产物 1,4-环己二醇的选择性大小随硅铝摩尔比的增大而增加。当硅铝摩尔比为 740 时, 目标产物的收率可达到 91% 以上。表明高硅铝摩尔比的 HZSM-5 更有利于生成目标产物。原因是在 $\text{Ru}/\text{HZSM-5}$ 催化剂中, 活性组分 Ru 表现金属性, 起催化加氢作用。分子筛 HZSM-5 中含有一定量的 Brønsted 酸, Si/Al 摩尔比越低, Brønsted 酸的质量分数相对越高, 而 Brønsted 酸的脱水性使其质量分数过高时会加剧对苯二酚脱水生成苯酚和 1,4-环己二醇脱水生成环己醇和环己烷, 从而降低目标产物的选择性^[11]。因此, 选择硅铝摩尔比为 740 的 HZSM-5 作载体。

2.4 温度对反应的影响

在 Ru 质量分数为 1%, H_2 压力为 2.5 MPa, 反

应时间为 2.5 h 的条件下, 考察温度对反应的影响, 结果如图 4 所示。对苯二酚加氢反应为吸热反应, 升高温度反应物活化分子数量增加, 转化率增加, 中间产物 4-羟基环己酮也随之进一步加氢生成目标产物。但当温度上升到 140℃ 时, 相同反应时间内, 对苯二酚已完全反应, 此时, 1,4-环己二醇的选择性达 90% 以上。从图 4 中可以看出, 继续升高温度, 1,4-环己二醇会进一步脱水生成环己醇等副产物, 反而降低转化率^[12]。故在该催化体系下, 选择 140℃ 为最佳反应温度。

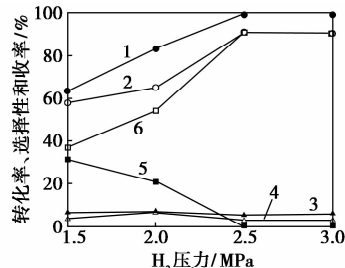


1—转化率; 2—1,4-环己二醇; 3—环己醇; 4—环己烷;
5—4-羟基环己酮; 6—目标产物收率

图 4 温度对反应的影响

2.5 H_2 压力对反应的影响

在 Ru 质量分数为 1%, 温度为 140℃, 反应时间为 2.5 h 的条件下, 考察 H_2 压力对反应的影响, 结果如图 5 所示。随着反应体系氢压增大, 由亨利定律得, 溶解于反应介质中的氢气的量也增多, 被催化剂所活化的氢浓度增加, 因而反应速率提高, 对苯二酚的转化率也会增加^[13]。由图 5 可以看出, 当氢压上升到 2.5 MPa 时, 转化率基本达到 100%, 目标产物 1,4-环己二醇选择性达 91% 以上; 再升高氢压, 选择性无明显变化。故在该催化体系下, 选择 2.5 MPa 为最适宜的氢气压力。



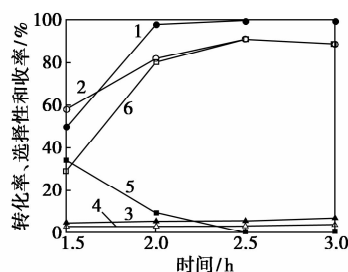
1—转化率; 2—1,4-环己二醇; 3—环己醇; 4—环己烷;
5—4-羟基环己酮; 6—目标产物收率

图 5 H_2 压力对反应的影响

2.6 时间对反应的影响

在 Ru 质量分数为 1%, H_2 压力为 2.5 MPa, 温

度为 140℃ 的条件下,考察反应时间对反应的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,反应开始 1 h 压降不明显,主要为反应物溶解、溶剂汽化和反应物分子活化过程。之后氢压下降明显,此阶段为主要的加氢反应阶段,对苯二酚转化率及 1,4-环己二醇选择性上升;反应至 2.5 h 时,氢压不再下降,可认为反应结束,此时,对苯二酚转化率到达 100%,1,4-环己二醇选择性达 91% 以上,且没有检测到中间产物 4-羟基环己酮;继续延长反应时间,1,4-环己二醇会进一步脱水生成环己烷等其他副产物,使其选择性下降。故在该催化体系下,选择 2.5 h 为最佳反应时间。

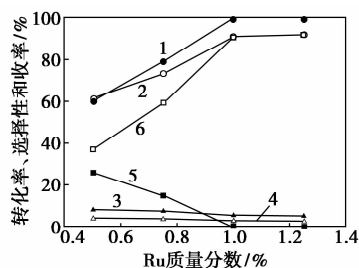


1—转化率;2—1,4-环己二醇;3—环己醇;4—环己烷;
5—4-羟基环己酮;6—目标产物收率

图 6 时间对反应的影响

2.7 Ru 质量分数对反应的影响

在 H_2 压力为 2.5 MPa,反应时间为 2.5 h,反应温度为 140℃ 的条件下,考察 Ru 质量分数对反应的影响,结果如图 7 所示。当 Ru 的质量分数由 0.5% 上升到 1.0% 时,对苯二酚的转化率上升明显,中间产物 4-羟基环己酮也完全生成了 1,4-环己二醇,使其收率达到 90% 以上。原因是当 Ru 的质量分数增加时,催化剂活性位点增多,催化剂活性更高。而当 Ru 的质量分数超过 1.0% 时,在转化率已经达到 100% 的情况下,目标产物的选择性并没有明显的上升。故在该催化体系下,选择 1.0% 为催化剂的最佳质量分数。



1—转化率;2—1,4-环己二醇;3—环己醇;4—环己烷;
5—4-羟基环己酮;6—目标产物收率

图 7 Ru 负载量对反应的影响

2.8 反应路径分析

在优化条件下,结合反应时间对反应以及产物分布的影响,对该催化体系对苯二酚加氢反应路径进行分析,结果如图 8 所示。在活性组分 Ru 的催化作用下,反应物对苯二酚完全加氢生成目标产物 1,4-环己二醇,不完全加氢生成中间产物 4-羟基环己酮,继续加氢生成 1,4-环己二醇。在催化剂中 Brønsted 酸的作用下,产物 1,4-环己二醇脱水生成不稳定中间体 3-环己烯醇,在反应体系下迅速被加氢生成环己醇,所以,没有检测到 3-环己烯醇。但是,少部分环己醇继续脱水加氢生成环己烷;Brønsted 酸也会使得反应物对苯二酚脱羟基生成苯酚,并进一步加氢生成副产物环己醇。该反应路径与董鹏^[13]和王洪军等^[6]提出的对苯二酚催化加氢反应机理相似。与他们不同的是,分析各个阶段产物分布时并没有检测到环己酮,表明在该催化体系下,4-羟基环己酮并没有发生脱羟基生成环己酮的反应;检测到的环己烷为环己醇脱水生成环己烯再加氢得到。

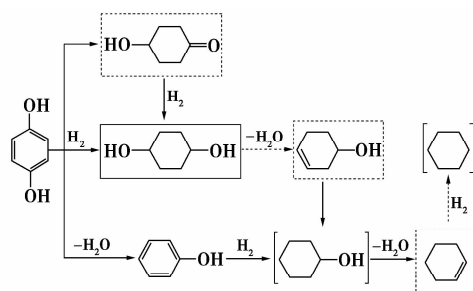


图 8 对苯二酚加氢反应路径

3 结论

(1)在对苯二酚催化加氢反应中,通过化学还原法和沉淀法制备了不同硅铝摩尔比的 Ru/HZSM-5 催化剂,其中采用化学还原法制备的 Si/Al 摩尔比为 740 的 Ru/HZSM-5 催化剂的催化活性及目标产物选择性最好。

(2)该催化体系下的最优反应条件为:反应时间为 2.5 h,反应温度为 140℃,氢气压力为 2.5 MPa,Ru 的质量分数为 1.0%。在此条件下,对苯二酚的转化率可达 100%,1,4-环己二醇的选择性可达 91.13%。

(3)通过分析产物分布随时间的变化得该催化体系下反应路径。在 Ru 催化作用下对苯二酚加氢生成目标产物 1,4-环己二醇,但在催化剂中

(下转第 119 页)

磷酸酯乳液。

1.4 树脂环氧值的测定

采用 GB/T 1677—2008 中所述的方法测定所得树脂的环氧值,其操作步骤如下:精确称取 0.5 ~ 1.0 g 试样(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 具塞磨口三角锥形瓶中,精确加入盐酸-丙酮溶液 20 mL,密塞。摇匀后放置暗处,静置 30 min。加入混合指示剂 5 滴,用 0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至紫蓝色,同时作空白试验。

$$\text{环氧值(摩尔数/100 g)} = [(V_1 - V_2)N/10W]$$

式中, V_1 、 V_2 分别为空白溶液与试样消耗的 NaOH 的体积, mL; N 为 NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; W 为试样质量, g。

1.5 产物的分离

实验制备的产物中包括环氧树脂的磷酸单酯、双酯,未反应的环氧树脂及少量的游离磷酸和溶剂 N -甲基吡咯烷酮,因此,用可溶解环氧树脂的丙酮进行萃取分离^[8],同时能将溶剂溶解,用丙酮萃取 2 次后剩下的物质即是环氧磷酸酯。

1.6 树脂红外光谱的测定

在 NaCl 晶片上成膜并用红外光谱仪测定树脂的红外光谱。

1.7 环氧磷酸酯乳液性能的测定

将环氧磷酸酯溶于不同量的水,配制成不同质量分数的乳液,分别测试其乳液性能。

1.7.1 机械稳定性的测定

将环氧磷酸酯在转速为 3 000 r/min 离心分离

机中分离 10 min,观察其分层情况。

1.7.2 界面张力的测定

用界面张力仪测定不同质量分数乳液的气-液界面张力。

1.7.3 乳液浊度的测定

用浊度仪测定不同质量分数乳液的浊度。

1.7.4 黏度的测定

用旋转黏度计测定其黏度。然后改变剪切速率,测试同一质量分数乳液的黏度,观察其黏度变化。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂磷酸化反应中环氧值与反应温度、时间和投料比的关系

2.1.1 反应温度的影响

在反应时间为 3 h,投料比 $n(618):n(P_2O_5)$ 为 3:1 时,测定环氧树脂的环氧基转化率与反应温度的关系,结果如图 2 所示。

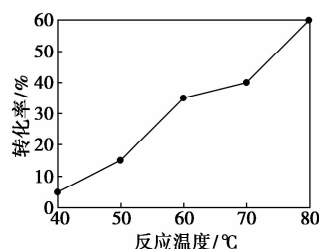


图 2 温度对环氧基转化率的影响

由图 2 可以看出,反应温度为 40 °C 时,由于温

samarium diiodide-base system[J]. Tetrahedron Letters, 1994, 35: 4169-4172.

[6] 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.

[7] Guo X, Wang X, Guan J, et al. Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(5): 733-740.

[8] 王陆华. 苯选择加氢制环己烯[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.

[9] 张晔,付海燕,李瑞祥,等. 聚乙二醇稳定的 RuB 纳米粒子催化苯选择加氢为环己烯的性能研究[J]. 无机化学学报, 2013, 29: 577-582.

[10] 张聪. 苯酚选择性加氢制环己酮催化剂研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15: 31-33.

[11] Zhang W, hen J, Liu, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts[J]. Acs Sustainable Chem Eng, 2013, 2(4): 683-691.

[12] 汪星全. 对苯二酚催化加氢生成 1,4-环己二醇的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2012.

[13] 董鹏. Ru 基催化剂液相催化对苯二酚加氢反应的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013. ■

(上接第 117 页)

Brønsted 酸的作用下会继续脱水生成少量的副产物环己醇和环己烷。产物分析中没有检测到环己酮(4-羟基环己酮脱羟基所得);检测到了环己烷,为环己醇进一步脱水加氢所得到。

参考文献

[1] Li Gui-Xian, Dong P, Wang X R, et al. Study of catalytic hydrogenation of 1,4-benzenediol over Ru/HY catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2012, 01: 26-31.

[2] 孙亮,荣泽明,张文君,等. Ru-Rh/AC 催化对苯二酚选择性加氢制备 1,4-环己二醇[J]. 石油化工, 2013, 42(2): 146-151.

[3] Adkins H, Billica H R. The preparation of raney nickel catalysts and their use under conditions comparable with those for platinum and palladium catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1948, 70(2): 695-698.

[4] 安华娟,翁徐钰. 1,4-环己二酮的合成研究[J]. 浙江化工, 2006, 37(2): 5-25.

[5] Komaichi Y. Novel and facile reduction of Phenol derivatives with