

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

张 晔^{*1} 付海燕² 李瑞祥² 陈 华² 李贤均²

(¹ 赤峰学院化学化工学院, 赤峰 024000)

(² 四川大学化学学院, 教育部绿色化学与技术重点实验室, 成都 610064)

摘要: PEG 稳定的 RuB 纳米粒子对苯选择加氢制备环己烯显示出良好的催化性能, 在不添加硫酸锌的条件下, 该体系催化的苯选择性加氢中, 环己烯收率高达 29%。这一体系的高催化性能是由于 PEG 稳定的 RuB 纳米粒子, 使催化剂表面的亲水性增强, 提高了环己烯的选择性。

关键词: Ru; 苯; 环己烯; 加氢。

中图分类号: 0643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0577-06

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.046

Polyethylene Glycol Stabilized RuB Nanoparticles: an Effective Catalyst for Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene

ZHANG Ye^{*1} FU Hai-Yan² LI Rui-Xiang² CHEN Hua² LI Xian-Jun²

(¹College of Chemistry and Chemical Technology, Chifeng University, Chifeng, Inner Mongolia 024000, China)

(²Key Lab of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The Polyethylene Glycol (PEG)stabilized RuB nanoparticles showed an excellent catalytic performance for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. Without ZnSO₄, a maximum cyclohexene yield of 29% was obtained. The good performance of this catalyst system is attributed to the great hydrophilic property of RuB nanoparticles caused by PEG.

Key words: ruthenium; benzene; cyclohexene; hydrogenation

环己烯是一种重要的有机化工原料。可以作为中间体生产环己醇和环己酮, 进而被普遍用来生产己二酸、尼龙 6、尼龙 66 及其他精细化学品。传统的方法是通过环己醇脱水、卤代环己烷脱卤化氢等方法制备环己烯, 该方法原料昂贵、腐蚀性强、工艺复杂、成本高, 多年来只是用来合成作为饲料添加剂的赖氨酸和氧化环己烯等几种具有高附加值的精细化工产品, 不能满足工业化大规模生产环己烯等产品的需要。

苯加氢制备环己烯, 是一种以廉价苯为原料选

择加氢制备环己烯的有效方法, 具有很高的经济价值。其加氢路线比完全加氢路线, 在一定程度上节约了设备投资, 而且具有原子经济性和环境友好等特点。但是环己烷和环己烯的自由能值分别为-98.4 和-23.0 kJ·mol⁻¹。因此, 苯催化加氢生成环己烷的趋势更大, 很难控制在环己烯阶段。为了实现较高的环己烯收率, 需要寻找高活性、高选择性的催化剂^[2-5]。

日本旭化成公司的专利中, 用沉淀法制备的 Ru-Zn 双金属催化剂, 其中 Ru 含量高达 90%, 导致

收稿日期: 2012-06-07。收修改稿日期: 2012-07-26。

*通讯联系人。E-mail: zhangye699@163.com

催化剂的成本太高^[2]。到目前为止,最成功的进行亲水性加氢的催化剂 RuMB/ZrO₂ (M=Zn, Fe, La)^[3-5], 是使用硫酸锌水溶液的体系。然而这些催化体系的严重问题是, 由于硫酸锌的存在, 导致水相呈酸性, 结果严重腐蚀反应设备, 并导致催化剂快速失活^[6]。

因此, 一些化学家积极研究开发新的催化体系, 设法不使用添加剂。然而, 这样的新体系, 环己烯的产量非常低, 如纳米钌催化剂^[7]中引入咪唑离子液体时, 环己烯收率只有 2%。Al₂O₃、SiO₂ 和 TiO₂ 负载 Ru 时, 收率也不超过 15%^[8-11], PVP 稳定 Ru 的催化剂, 环己烯收率也只有 17%^[12]。采用化学混合法制备的 Ru-Cu/SiO₂ 催化剂, 有较高的环己烯收率, 达到 31%, 但催化剂的制备时间太长^[13]。

为此我们以 PEG 做载体, 成功制备出 RuB-PEG 纳米催化剂。实验结果表明, 在不加硫酸锌的情况下, 该催化剂在苯选择性加氢制备环己烯中, 表现出良好的活性, 环己烯的收率高达 29%。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取 5.5 g 的 PEG (AR), 放入烧瓶中, 加入 1.5 mL (10 mg·mL⁻¹) RuCl₃ (购买于昆明贵金属研究所) 水溶液, 搅拌 2.0 h。再加入含 0.049 g NaBH₄ (AR) 的水溶液。使 $n_B:n_{Ru}$ 在 8:1 范围。然后减压蒸发, 除去其中的水份。其他催化剂的制备方法相同, 只是改变 PEG 的聚合度或改变 NaBH₄ 的用量。

1.2 催化剂的表征

催化剂的形态, 通过透射电子显微镜 (TEM) JEM-1200 进行观测, 加速电压 100 kV。催化剂中金属钌与硼的含量用原子发射光谱 (ICP) 测试。XRD 采用 Rigaku D/max-rA 型 X 射线衍射仪用 Cu K α 辐射, 波长 $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ 扫描范围 10°~70°。XPS 测试在 Kratos XSAM 800 型 X 射线光电子能谱仪上进行。Al 靶, K α 辐射 (1215 eV), 操作电流 15 mA, 工作电压 12 kV。所有的结合能值以污染碳的 C1s 结合能 284.6 eV 为参比。

1.3 催化剂的活性表征

苯的加氢反应在 60 mL 不锈钢带磁力搅拌器和温度控制的高压釜中进行, 采用 XMT 数显温控仪控温。将一定量的催化剂、2 mL 水、2 mL 苯, 装入高压反应釜。以氢气排空釜内空气, 连续进行 5 次。充入一定的氢气至所需的压力, 升温至设定的温度后开始搅拌并计时。搅拌速度调整到 1 500 r·min⁻¹, 通过

预定的时间。

反应产物的转化率和选择性在安捷伦气相色谱 GC-6890 上进行分析, 氮气为载气, 氢火焰检测器, 气化温度室温和检测器的温度都为 250 °C, 使用 PEG 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

TEM 分析结果显示, 以 PEG-200 做分散剂的催化剂, 钌的粒径大小分布在 2.0 至 2.4 nm (图 1A、B) 的范围内, 以聚合度大的 PEG-6000 做分散剂制备催化剂, 钌的粒径平均为 2.4 nm (图 1C)。

电子衍射图和 X 射线衍射结果表明, 该催化剂为非晶态。(如图 1 和图 2 所示)。ICP 测试结果, 以聚合度为 200 的 PEG 做载体, 控制 $n_B:n_{Ru}=8:1$, $w_B:w_{PEG}=3\%$ 制备的催化剂中, 硼与钌物质的量的比值 $n_B:n_{Ru}=7.5:1$ 。与理论值基本一致。

XPS 能谱表明我们制备的 RuB-PEG 催化剂表面的 Ru 大部分以金属态的形式存在。

2.2 反应条件对选择性和收率的影响

我们首先考察了反应条件的影响, 从而确定最佳反应条件。用 PEG200 做稳定剂, 制备了 $n_B:n_{Ru}=8:1$, $w_B/w_{PEG}=3\%$ 的催化剂, 反应中取 2 mL 苯和 2 mL 水。我们分别对催化剂用量、氢气压强、温度、时间的影响做了探讨。各条件的基础值为催化剂含钌 0.4 mg、氢气压强为 3 MPa、温度为 150 °C、时间为 30 min。在考察一个条件的影响时, 其他条件保持基础值不变。结果显示如图 3 所示。

取不同质量的催化剂, 使催化剂中含钌分别为 0.2、0.4、0.7、1.0 mg。含钌 0.2 mg 的催化剂, 选择性和收率均较低。增加催化剂的量, 使含钌为 0.4 mg 时, 选择性和收率明显增大, 继续增加催化剂用量至含钌为 0.7、1.0 mg, 选择性和收率都有一定的下降。如图 3(A) 所示。

在考察的氢气压强范围内, 压强越低选择性越高, 但由于转化率低, 所以影响收率。氢气压强为 3.0 MPa 和 3.5 MPa 的相比, 收率相近, 但 3 MPa 选择性较高。如图 3(B) 所示。

温度从 100 °C 升高到 150 °C 选择性和收率均逐渐升高。但是, 继续升高温度, 选择性和收率均有所下降, 因为温度过高, 会引起催化剂中粒子团聚, 从而降低了转化率, 影响到选择性和收率。如图 3(C) 所示。

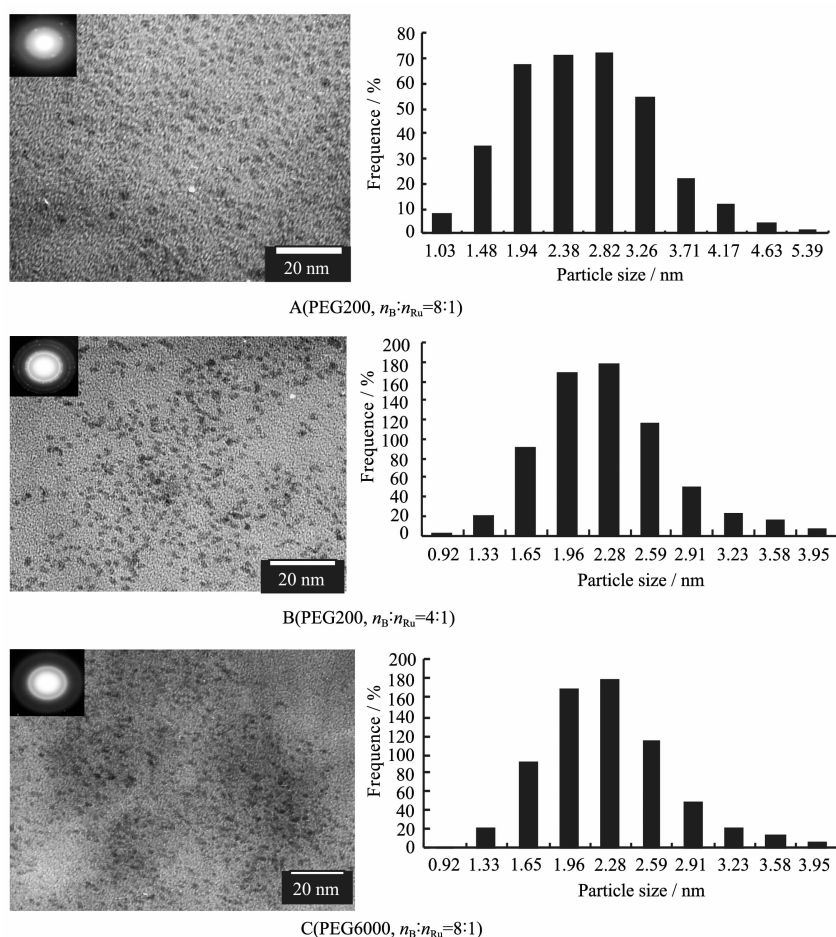


图1 PEG-RuB 催化剂的 TEM 图片及粒径分布图

Fig.1 TEM images and particle size distribution of RuB-PEG-200 (A, B) and RuB-PEG-6000 (C)

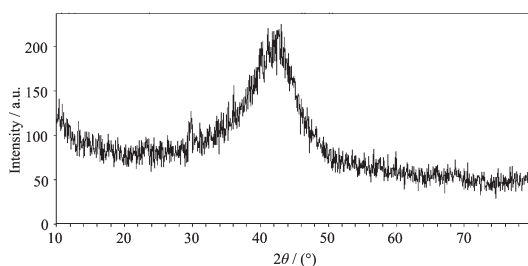


图2 PEG-RuB 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD of PEG-RuB

随着反应时间的延长,转化率逐渐上升,选择性逐渐下降,收率以 30 min 为最高。如图 3(D)所示。综合分析得出最佳反应条件,使催化剂含钌 0.4 mg,在 3.0 MPa、150 °C 下反应 30 min。

2.3 PEG 的影响

我们考察了 PEG 的影响。其催化活性见表 1。结果表明,在没有稳定剂的情况下,催化剂的活性较差,环己烯的收率只有 3%。我们用不同聚合度的

PEG 做载体,并控制 $n_B:n_{Ru}=8:1$ 。制备了 RuB-PEG 催化剂。PEG 的加入,大大提高了 RuB 纳米粒子的催化活性。

从表 1 实验数据可以看出,用不同聚合度 PEG 分散的催化剂,PEG 聚合度越小,环己烯的选择性和收率越高。反应 30 min 后,PEG200 的选择性和收率可达 47%和 29%。

如果使用长链的 PEG6000,相同条件下环己烯的选择性和收率只有 39%和 23%。根据 TEM 结果(图 1),在 PEG-200-RuB 和 PEG-6000-RuB 中,钌纳米粒子的大小非常接近,所以聚乙二醇烷基链长度,是导致 PEG-200-RuB 和 PEG-6000-RuB 催化体系中,环己烯产量明显差异的因素。因为改善环己烯收率的一个因素是聚乙二醇的亲水性。而分子量越低的聚乙二醇,同等质量的 PEG 提供的羟基越多,导致催化剂的亲水性越强。有利于在催化剂表面形成良好的水层。该水层的存在,一方面,占据了大量的

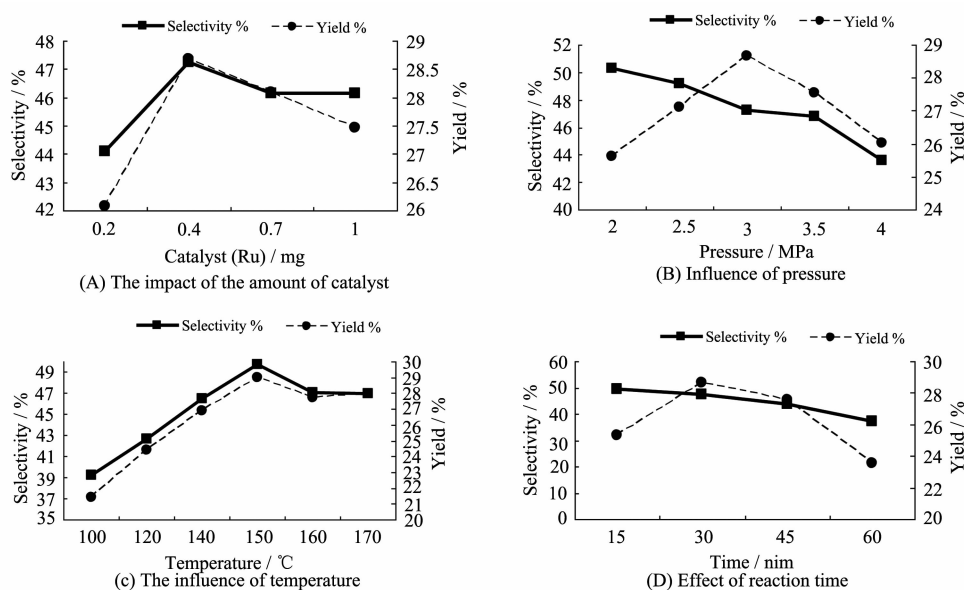


图 3 反应条件对 RuB-PEG 催化剂加氢性能的影响

Fig.3 Effect of catalyst loading, reaction temperature, H_2 pressure, and reaction time on the catalytic performance of RuB-PEG for hydrogenation of benzene to cyclohexene

表 1 聚乙二醇烷基链长度对苯选择加氢的影响

Table 1 Effect of PEG alkyl chain length on the selective hydrogenation of benzene

PEG	Conversion / %	Selectivity / %	Yield / %
—	25	11	3
200	61	47	29
400	62	46	28
2000	63	44	27
6000	60	39	23

Reaction conditions: catalyst, 0.4 mg; $n_B:n_{Ru}=8:1$; $w_B/w_{PEG}=3\%$; water, 2.0 mL; benzene, 2.0 mL; hydrogen pressure, 3.0 MPa; temperature, 150 °C; time, 30 min

活性位, 有利于吸附能力较弱的环己烯从催化剂表面脱附; 另一方面, 该水层也阻止脱附后的环己烯再吸附加氢生成环己烷, 从而得到较高收率的环己烯。

Spinacé 等^[9]研究的用 Ru/SiO₂ 进行苯液相加氢时, 当存在水和有机混合物时, 如在乙二醇/水或甘油/水混合物的存在下, 环己烯收率和选择性增加。有人认为, 甘油和乙二醇周围的水分子之间相互作用形成有机水合物分子, 苯在水合有机分子中的溶解度增加, 抑制环己烯的溶解度, 故环己烯收率和选择性提高。

同样, 以甲醇作为改性剂的苯选择性加氢的研究表明, 吸附与改性(即直接吸附及吸附物的相互作用)削弱了环己烯在钌表面的吸附强度, 增加环己烯的解吸率^[14]。这些研究结果支持了我们的结论, 亲水性的聚乙二醇可以促进疏水环己烯的脱附。

2.4 催化剂中 Ru 与 B 比例的影响

使用硼氢化钠做还原剂, 还原三氯化钌溶液。依钌硼比例不同, 能得到含有少量元素态和氧化态硼的非晶态钌硼合金^[12]。

在其他条件相同的情况下, 钌硼比例不同时, 对加氢结果的影响见表 2。从表 2 可以看出, 随着钌硼比例不同, 环己烯的选择性和收率不同。 $n_B:n_{Ru}$ 从 6:1 到 12:1 时, 催化剂的催化活性比较相近, 以 $n_B:n_{Ru}=8:1$ 时, 收率和选择性最高, 分别达到 29% 和 47%。进一步提高 $n_B:n_{Ru}$ 时, 选择性和收率都有所下降。

根据文献^[15], 硼氢化钠还原氯化钌的过程中可能发生如下反应

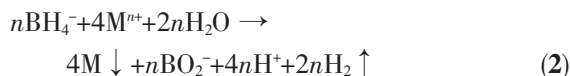
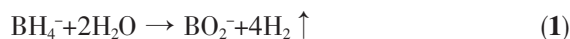
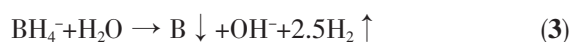


表 2 Ru 与 B 的物质的量的比对苯选择性加氢的影响

Table 2 Effect of the molar ratio B to Ru in Ru/PEG-200 on the selective hydrogenation of benzene

	$n_B:n_{Ru}$	Conversion / %	Selectivity / %	Yield / %
1	4:1	60	36	21
2	6:1	62	43	27
3	8:1	61	47	29
4	9:1	60	46	28
5	12:1	61	45	27
6	20:1	52	39	21
7	8:1	55	35	19

Reaction conditions: catalyst, 0.4 mg; PEG-200; $w_{Ru}/w_{PEG}=3\%$; H_2O , 2.0 mL; benzene, 2.0 mL; hydrogen pressure, 3.0 MPa; temperature, 150 °C; time, 30 min



除此之外,还可能发生反应



由于加入的硼氢化钠不同,上述 4 个反应发生的情况不同,使催化剂中含有的元素态硼、氧化态硼和氢氧化物的量不同,导致催化剂的催化效率不同。在非晶态钌硼合金中,少量的元素态硼能起到提供电子的作用,使得金属钌表面的电子云密度增加,从而减弱了环己烯的吸附能力,有利于环己烯的生成。过多或过少的硼都不利于环己烯的形成。

图 1A 和图 1B 分别为 $n_B:n_{Ru}=8:1$ 、 $n_B:n_{Ru}=4:1$ 催化剂的 TEM 照片,由此可以看出钌粒子的大小非常接近,分别为 2.0 和 2.4 nm,粒径大小没有明显差别。充分说明,影响催化活性的因素不是粒径大小,而是 $n_B:n_{Ru}$ 比值的变化。

另外,我们将催化剂做了一定的处理后对其活性进行表征。首先对催化剂洗涤,目的是洗去可溶的 PEG 和化合态的硼元素,烘干后再加入与处理前等量的 PEG。然后进行活性表征。实验结果是:苯的转化率为 55%,下降并不明显,但环己烯的选择性和收率下降为 35%和 19%。如表 2 中的 7,由此进一步证明,在催化剂中残存一定量的化合态硼,对苯加氢制备环己烯的选择性有较大影响。

此外,存在于催化剂表面的剩余 Na^+ 和 Cl^- 也有利于增强环己烯的选择性。Ronchin 等^[16]发现,Ru/ ZrO_2 中的 K^+ 能促进环己烯在苯部分加氢的选择性,同样 Na^+ 也可以发挥这样的作用。催化剂中残留的 Cl^- 能优先占据催化剂上一些对环己烯吸附能力非常强的强活性位,从而有利于环己烯的脱附,提高环己烯的选择性。此外,氯离子吸附在催化剂的表面时,它们还可能与水形成氢键,从而有利于增强催化

剂表面的亲水性,而催化剂表面亲水性的增加有利于苯选择性加氢生成环己烯^[9]。

3 结 论

以 $NaBH_4$ 做还原剂,用亲水性的 PEG 做稳定剂,制备了 RuB 纳米粒子,催化剂中适量的硼、无机离子(氯离子和钠离子的协同效应)和 PEG 的共同作用,可提高催化剂的亲水性,从而减弱对环己烯的吸附。使得该催化剂在不加硫酸锌的情况下,具有良好的活性和环己烯的选择性。

参考文献:

- [1] Praphulla T, Suryawanshi, Vijaykumar V M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**,**69**:154-160
- [2] Nagahara H, Ono M, Konishi M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**,**121-122**:448-451
- [3] Wang J Q, Wang Y Z, Li H X, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**,**272**:29-36
- [4] LIU Shou-Chang(刘寿长), LIU Zhong-Yi(刘仲毅), YUAN Peng(袁鹏), et al. *J. Nat. Gas. Chem. (Tianranqi Huaxue)*, **2006**,**15**:319-326
- [5] Liu S C, Liu Z Y, Wang Z, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, **313**:49-57
- [6] Spinacé E V, Vas J M. *Catal. Commun.*, **2003**,**4**:91-96
- [7] Silveira E T, Umpierre A P, Rossi L M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2004**,**10**:3734-3740
- [8] Struijk J, Agremond M, Lucas D R, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1992**,**83**:263-295
- [9] Milone C, Neri G, Donato A, et al. *J. Catal.*, **1996**,**159**:253-258
- [10] da-Silva J W, Cobo A J G. *Appl. Catal. A: Chem.*, **2003**, **252**:9-16

- [11]Nowack G P, Johnson M M. *US Patent*, 3912787. 1975-01-06
- [12]BU Juan(卜娟), WANG Jian-Qiang(王建强), FAN Kang-Nian(范康年). *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(14):1338-1342
- [13]Niwa S, Mizukami F, Isoyama S, et al. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1986**,**36**:236-246
- [14]Mazzieri V A, L'Argentièrre P C, Fígoli N S. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2004**,**81**:107-112
- [15]Luo G, Yan S, Qiao M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**,**230**:69-77
- [16]Ronchin L, Toniolo L. *Catal. Today*, **2001**,**66**:363-369