

新型钌催化剂用于葡萄糖加氢反应

刁明慧, 张明慧, 李伟¹⁾, 陶克毅

(南开大学 化学学院材料化学系 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要: 通过超声波辅助浸渍法将 Ru^{3+} 负载于膨胀石墨载体上; 以六次甲基四胺 (HMT) 为配合剂制备 RuCl_3 -HMT 配合物并进行相应的负载, 再经 KBH_4 还原制备了新型钌催化剂. 采用 XRD、ICP-AES、HRTEM 等表征方法考察了所制的钌催化剂和 RuCl_3 -HMT 配合物的结构形貌和物理性质. 结果表明, 加入 HMT 的钌催化剂活性组分粒径更小, 分散度更高, 从而提高了催化剂的催化活性. 在液相葡萄糖加氢制山梨醇反应中, 该催化剂显示了高的加氢催化性能.

关键词: 钌催化剂; 六次甲基四胺 (HMT); 葡萄糖; 加氢

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

山梨醇又名山梨糖醇, 是一种重要的大宗医药、化工、轻工、食品工业原料, 应用范围广泛^[1, 2]. 在我国目前的工业生产中普遍以葡萄糖为原料, 通过催化加氢法生产山梨醇, 其生产工艺大多为间歇式氢化工艺. 反应中所使用的催化剂主要为 Raney Ni, 国外则多采用钌基催化剂. Raney Ni 催化剂存在易燃、反应器结构复杂、环境污染大等缺点, 钌催化剂是一种高效的催化剂, 后处理方便, 但价格较 Raney Ni 昂贵^[3]. 因此, 开发一种价廉环保的新型葡萄糖加氢催化剂具有十分重要的意义. 目前已有一些工作致力于各种改性的骨架镍催化剂的研究^[4, 5], 而钌基催化剂是当今山梨醇加氢金属催化剂的主要研究方向^[6~9]. 本文选用一种新型载体——膨胀石墨, 它不仅具备了天然石墨的耐热、耐腐蚀等优良特性, 而且还具有天然石墨不具备的特殊结构及其物理化学特性, 形态上具有大量独特的网状微孔结构, 具有良好的吸附性能^[10]. 葡萄糖加氢反应是高温高压反应, 负载型催化剂载体的热稳定性也是一个重要的条件, 因为稳定性不仅与催化剂的寿命有关, 而且直接影响产品的质量^[11]. 膨胀石墨的强稳定性和好的吸附性能, 价格经济等优点使其成为很好的载体之选. 通过超声波辅助浸渍法将 Ru^{3+} 负载于膨胀石墨载体上, 催化剂制备过程中引入介质六次甲基四胺, 使制备的新

型钌催化剂活性组分颗粒更小, 分散度更高, 在葡萄糖加氢反应中的活性明显高于未加入介质制备的钌催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

膨胀石墨的制备: 将鳞片石墨、浓硫酸与高锰酸钾混合, 重量比为 1: 6: 0.2, 在 45 °C 下搅拌 30 min, 水洗至中性, 120 °C 烘干 2 h, 制得氧化石墨. 将 1.0 g 氧化石墨放入烧杯中, 在功率为 800 W 微波炉中施加微波辐照, 膨化 15 s, 以 10 000 r/min 高剪切搅拌 15 min, 制得膨胀石墨载体命名为 EG.

EG 超声浸渍过程: 高剪切过的膨胀石墨 1.1 g 浸渍在 40 mL 含有 0.4 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中, 超声搅拌 3 h, 设定温度 25 °C, 功率 60 W. 抽滤, 滤饼过夜晾干, 再经 120 °C 烘干 3 h, ICP-AES 测定其 Ru 含量是 6.2%, 备用.

取浸渍了 RuCl_3 的载体 EG 0.5 g, 加入 10 mL 去离子水打浆, 滴加 5 mL 0.1 g HMT 水溶液, 搅拌 1 h, 抽滤后经水洗, 醇洗, 100 °C 烘 15 min, 制得催化剂 A.

取浸渍了 RuCl_3 的载体 EG 0.5 g, 加入 10 mL 去离子水打浆, 滴加 20 mL 0.093 mol/L KBH_4 溶液, 抽滤后经水洗, 醇洗, 100 °C 烘 15 min, 制得催

收稿日期: 2006-10-08; 修回日期: 2006-12-14.

基金项目: 国家科技攻关计划项目 (2004BA314C); 天津市自然科学基金 (重点) (033802511) 资助项目.

作者简介: 刁明慧, 女, 1981 年生, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 022-23508662, E-mail: weili@nankai.edu.cn.

化剂 B.

取浸渍了 RuCl_3 的载体 EG 0.5 g, 加入 10 mL 去离子水打浆, 滴加 5 mL 0.1 g HMT 的水溶液, 搅拌 1 h 后, 再滴加 20 mL 0.093 mol/L 的 KBH_4 溶液, 抽滤后经水洗, 醇洗, 100 °C 烘 15 min, 制得催化剂 C.

1.2 样品的表征

日本理学 D/MAX-2500 型 X-射线衍射仪, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管压 40 kV, 管流 100 mA, 衍射角 2θ 范围 $3 \sim 80^\circ$, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 测定样品晶型; 德国场发射扫描电镜 LEO 1530VP, 考察载体形貌; PHILIPS Tecnai T20 透射电镜, 测定前以乙醇溶液为分散剂, 超声分散 10 min, 考察样品的形貌; 美国 TJA 公司 ICP-9000 (N + M) 型电感耦合等离子体发射光谱仪, 测定负载型钌催化剂中钌含量; 昆山超声仪器有限公司超声仪 KQ2200DB, 超声浸渍膨胀石墨载体; 广东格兰仕集团有限公司烧烤型微波炉 WD800S, 预处理载体膨化氧化石墨; 上海弗鲁克流体机械制造有限公司高剪切乳化机 FA25, 膨胀石墨载体预处理破碎; 北京七星华创电子股份有限公司质量流量计 D07-7B/ZM, 质量流量计显示仪 D08-8C/ZM, 全程监测葡萄糖加氢反应的氢气消耗情况.

1.3 催化剂的活性评价

采用葡萄糖加氢制备山梨醇反应考察系列钌催化剂的加氢性能. 反应在 100 mL 的高压反应釜中进行. 50 g 葡萄糖水溶液 (葡萄糖质量分数 50%), 催化剂用量为 0.48 g, H_2 气压力为 3.0 MPa, 反应时间为 2 h. 进气路安装质量流量计测定瞬时耗氢速率, 以此来考察催化剂在整个反应过程中的活性表现. 常规 Felling 试剂化学滴定法测定葡萄糖的转化率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

膨化后的石墨呈蠕虫状, 在形态上具有大量独特的网状微孔结构. 膨胀石墨 (EG) 的孔结构非常丰富, 根据制备工艺的不同其比表面积通常是 $20 \text{ m}^3/\text{g}$ 到大约 $70 \text{ m}^3/\text{g}$ 不等, 具有良好的吸附性能^[12, 13], 有利于活性组分的分散负载, 如图 1. 膨胀石墨作为一种新型的材料^[14], 具有组成单一, 制备简单, 大孔径等优点, 一定程度上弥补了其它碳系材料的不足, 在催化剂载体领域具有发展前景.

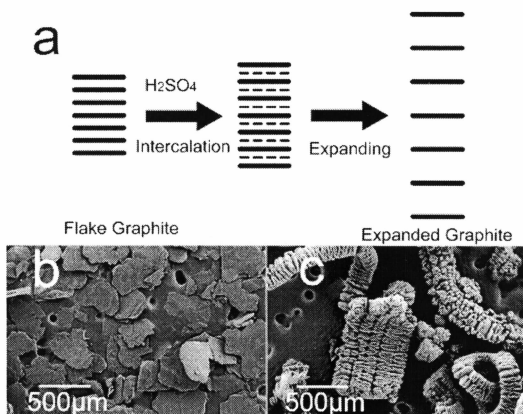


图 1 石墨样的制备过程示意图和 SEM 照片;
Fig. 1 Preparation process and SEM photographs of Graphite
(a) The preparation process of Expanded Graphite;
(b) The SEM photographs of Flake Graphite;
(c) The SEM photographs of Expanded Graphite

膨胀石墨本身具有一定的亲油疏水性, 且其内部孔道含有大量气体, 会阻碍活性组分向孔道内的扩散, 而超声波的空化作用可以疏散出内部气体, 同时具有一定的扩孔作用, 并且超声波对载体还有破碎作用. 在浸渍钌盐过程加入超声方法辅助, 活性组分在膨胀石墨上的浸渍效果优于普通的机械搅拌.

为了考察配合剂 HMT 对负载型催化剂活性中心的影响, 在 RuCl_3 溶液中滴加 HMT 水溶液, 生成了墨绿色的沉淀, 命名为 $\text{RuCl}_3\text{-HMT}$.

图 2 分别给出了 $\text{RuCl}_3\text{-HMT}$ 配合物, RuCl_3 晶

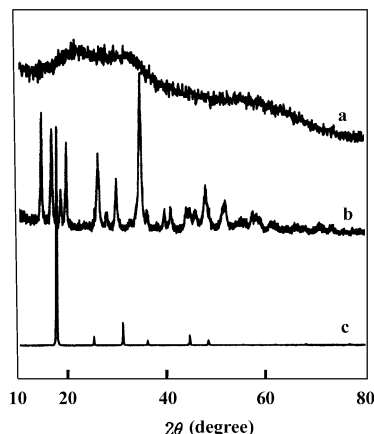


图 2 三种样品的 XRD 谱图
Fig. 2 The XRD patterns of samples
(a) $\text{RuCl}_3\text{-HMT}$; (b) RuCl_3 ;
(c) HMT

体和 HMT 晶体的 XRD 谱图. 谱线 a 中没有出现尖锐的峰, 2θ 在 22° 和 31.3° 附近出现两个弥散峰且

部分叠加. 对照谱线 b 和谱线 c, RuCl_3 晶体、HMT 晶体的特征衍射峰已经消失. 初步推断, 此沉淀不是 RuCl_3 和 HMT 的简单混合物, 而是生成了一种新

的无定型固体配合物.
图 3(a) 为 RuCl_3 -HMT 配合物的 TEM 图. 由图可知配合物粒子成圆球状, 直径在 100 ~ 400 nm 之

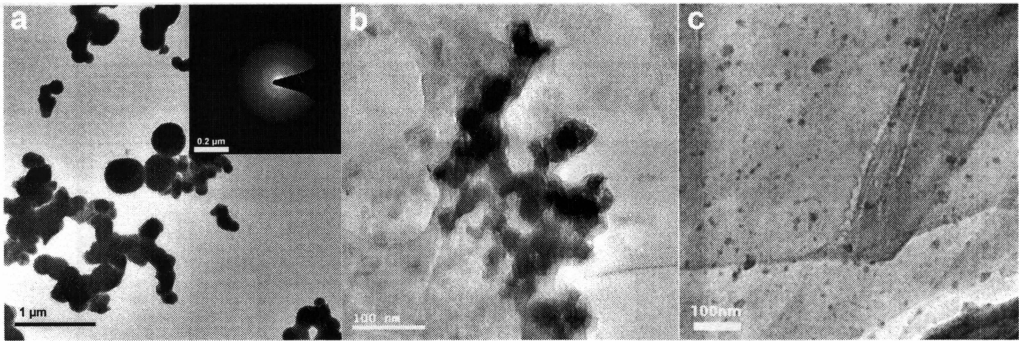


图 3 RuCl_3 -HMT 配合物和催化剂的 TEM 图
Fig. 3 The TEM photographs of the complex and the catalysts
(a) RuCl_3 -HMT complex; (b) The catalyst B sample;
(c) The catalyst C sample

间, 右上角为选区电子衍射照片, 其弥散状圆环形态可以确定该样品并不是晶态的物质. 当 RuCl_3 -HMT 配合物负载于石墨载体上制备相应负载型催化剂 A 用于葡萄糖加氢反应中时, 其加氢活性并未取得优于催化剂 B 的效果.

图 3(b) 为催化剂 B 的 TEM 图. 活性组分钌的粒径在 50 nm 左右, 且有团聚的现象; 相比于用 KBH_4 还原 RuCl_3 -HMT 配合物制备的催化剂 C, 如图 3(c) 所示, 活性组分颗粒以球状均匀分散在载体石墨上, 且直径均在 10 nm 以下, 形成较高分散的金属团簇. Brönnimann 等人^[15]在用六次甲基四胺修饰铂金属制备催化剂并用于 L-山梨糖氧化反应研究中, 解释到修饰过的铂催化剂所显示出的高选择性归功于六次甲基四胺特有的化学结构, 认为六次甲基四胺中只有一个 N 原子与活性组分金属原子相互作用. 据此我们推测当引入六次甲基四胺作为配合剂时, 活性组分得到了很好的分散, 有效避免团聚现象的发生, 从而活性组分的粒径更小, 分散性更高, 暴露出更多的活性位, 因此将其用作葡萄糖加氢的催化剂时, 其转化率明显高于未经 HMT 配合的催化剂 B. 而对于未经 KBH_4 还原的 RuCl_3 -HMT 配合物催化剂 A 来说, 虽然 HMT 可以达到高分散活性中心的效果, 但此时的活性组分有可能是无定型态钌的化合物, 而不是 Ru^0 , 故在葡萄糖加氢反应中并没有表现出高的活性.

2.2 催化剂的催化性能

表 1 是 3 种催化剂 A、B、C 和工业样品在葡萄

表 1 催化剂 A、B、C 的催化活性
Table 1 The catalytic activities of catalyst A、B、C

Catalyst	Conversion (%)
A	29.7
B	34.74
C	72.88
Industry Sample	38.98

Reaction conditions: glucose aqueous solution (50 %) 50 mL, $p = 3.0 \text{ MPa}$, $T = 373 \text{ K}$, $t = 2 \text{ h}$, $r = 700 \text{ r/min}$.
Catalyst A、B、C: The load of Ru in EG is 6.2 %, the use of catalysts in hydrogenation is 0.48 g;
Industry Sample: The load of Ru in Al_2O_3 is 5 %, the use of catalysts in hydrogenation is 0.70 g
糖加氢反应中的催化活性. 催化剂 C 在反应压力 3 MPa, 反应温度 100 ℃, 搅拌速度 700 rpm, 反应 2 h 下, 葡萄糖的转化率达到 72.88%; 未引入 HMT 配合的催化剂 B 在相同条件下, 转化率为 34.74%; 而未用 KBH_4 还原 RuCl_3 -HMT 配合物的催化剂 A 反应转化率仅有 29.70%. 可见, HMT 的引入, 使催化剂 C 的活性达到催化剂 B 的 2.1 倍. 而经 KBH_4 还原后, 催化剂 C 的转化率是催化剂 A 转化率的 2.45 倍, 制备的新型钌催化剂在葡萄糖加氢反应中表现了很好的催化活性. 下面对催化剂 C 最优反应条件进行了考察.

2.2.1 反应温度的影响 在其它反应条件确定的前提下, 考察催化剂 C 不同反应温度时对加氢效果的影响, 其加氢结果如图 4.

由图可知, 反应温度越高, 葡萄糖转化率越

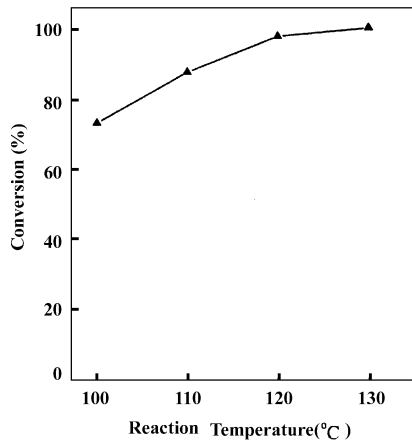


图 4 不同的温度对反应活性的影响

Fig. 4 Effect of temperature on catalyst activity

Reaction conditions: glucose aqueous solution

(50 %) 50 mL, p = 3.0 MPa,

t = 2 h, r = 700 r/min

高. 在 130 ℃ 时, 反应进行 2 h, 最终葡萄糖转化率
达 100%. 120 ℃ 时反应转化率也在 97% 以上.

2.2.2 搅拌速度的影响 反应温度 130 ℃ 时, 其
它反应条件确定的前提下, 考察了催化剂 C 在不同
搅拌速度时对反应结果的影响, 如图 5.

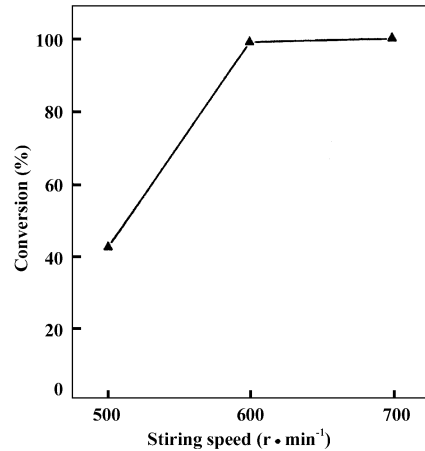


图 5 不同的搅拌速度对反应活性的影响

Fig. 5 Effect of the stir rate on catalyst activity

Reaction conditions: glucose aqueous solution

(50 %) 50 mL, p = 3.0 MPa,

T = 403 K, t = 2 h

随着搅拌速度的提高, 葡萄糖转化率也随之增
大. 搅拌速度在 600 rpm 时, 可认为基本上消除了
搅拌速度对反应结果的影响.

图 6 给出 3 个不同搅拌速度下, 催化剂 C 在整
个反应过程中的耗氢情况. 保持反应压力 3 MPa,

在反应釜进气路上连入质量流量计, 当加氢反应开

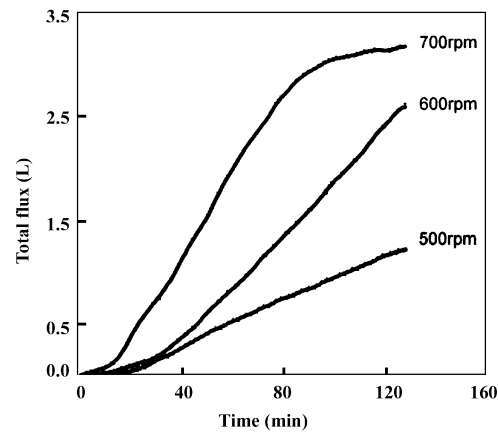


图 6 不同搅拌速度下葡萄糖的加氢动力学曲线

Fig. 6 The kinetics of glucose hydrogenation at different stir rate

Reaction conditions: glucose aqueous solution

(50 %) 50 mL, p = 3.0 MPa,

T = 403 K, t = 2 h

始后, 反应釜内气体压力减少, 氢气会经过流量计
不断补充到釜中以保持恒定反应压力. 借助质量流
量计实现了整个过程中反应耗氢速率的在线观测,
每一时刻的加氢速率和最终的耗氢总量都可以通
过流量计直观的反应出来, 通过流量计显示的瞬时
加氢速率数值, 也可以准确的判断反应的开始和结
束, 从而能很好的在整个过程中观测到加氢反应
情况.

图中横坐标代表反应时间, 纵坐标为氢气累计
流量. 我们可直观的看到, 当反应温度为 130 ℃ 时,
不同搅拌速度下的反应结束时间和反应最终耗氢总
量. 耗氢曲线拟合成一次函数 $Y = ax + b$, 求导得到
函数 $Y' = a$, 可以认为整个反应过程中, 耗氢的
瞬时速度是保持不变的. 反应结束, 耗氢速率趋近
于 0. 随着搅拌速度的增加, 曲线的斜率不断加大,
相应的反应耗氢瞬时速率也逐渐提高. 当转速是
700 r/min 时, 反应结束, 曲线逐渐平行于 x 轴. 我
们也可以根据耗氢总量来推算最终的反应转化率.
当转速为 700 r/min 时, 反应结束, 耗氢总量是
3.165 L, 理论耗氢量是 3.111 L, 转化率 100%, 与
滴定结果一致. 当转速是 500 rpm 时, 耗氢总量是
1.304 L, 理论耗氢量是 3.111 L, 转化率 41.92%,
与滴定结果转化率 42.5% 基本一致. 质量流量计的
引入, 可以很好的比较不同反应条件, 不同催化
剂对于反应的影响作用, 也为进一步研究催化剂
的反应动力学性能以及筛选催化剂提供了很好的参
考

依据.

参考文献:

- [1] Gorp K V, Boerman E, Cavenaghi C V, Berben P H. *Catal. Today* [J], 1999, **52**: 349 ~ 361
- [2] Kassim A B, Rice C L, Kuhn A T. *J. Appl. Elect. Rochem.* [J], 1981, **11**(2): 261 ~ 267
- [3] Huang Yang-wei (黄阳卫), Ning Wen-sheng (宁文生), Li Xiao-nian (李小年), Yao Hong (姚洪). *Zhejiang Chem. Indus.* (浙江化工) [J], 2001, **32**(1): 50 ~ 51
- [4] Gallwzot P, Cerino P J, Blanc B, *et al.* *J. Catal.* [J], 1994, **146**: 93 ~ 102
- [5] Mu Xu-hong (慕旭宏), Wang Xuan (王宣), Zong Bao-ning (宗保宁), *et al.* *Fine Chem. Engineering* (精细化工) [J], 1999, (5): 41 ~ 44
- [6] Gallwzot P, Nicolaus N, Fleche G, *et al.* *J. Catal.* [J], 1998, **180**: 51 ~ 55
- [7] Arena B. *Appl. Catal. A* [J], 1992, **87**: 219 ~ 229
- [8] Guo H B. *Mater. Lett.* [J], 2002, **57**: 392 ~ 398
- [9] Wu Yue-dong (吴跃东), Guo Hai-bing (郭海兵), Wan Ying (万颖), *et al.* *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2004, **25**(7): 533 ~ 536
- [10] Cao Meng-zhu (曹梦竺), Yang Ying-hua (阳应华), Wang Xing-yong (王兴涌). *Carbon Techniques* (炭素技术) [J], 2003, **4**: 34 ~ 36
- [11] Arena, Blaise J. Hydrogenation in aqueous solutions [P]. US 4413152, 1982
- [12] Lian Jin-ming (连锦明), Tong Qing-song (童庆松), Chen Qian-huo (陈前火). *J. Chin. Elect. Micro. Soc.* (电子显微学报) [J], 2002, **21**(5): 747 ~ 748
- [13] Li Ji-hui (李冀辉), Liu Shu-fen (刘淑芬). *Nonmetal Mineral* (非金属矿) [J], 2004, **27**(4): 44 ~ 45
- [14] Celzard A, Maréché J F, Furdin G. *Prog. Mater. Sci.* [J], 2005, **50**: 93 ~ 179
- [15] Brönnimann C, Bodnar Z, Aeschimann R, *et al.* *J. Catal.* [J], 1996, **161**(2): 720 ~ 729

Novel Ruthenium Catalyst for Glucose Hydrogenation

DIAO Ming-hui, ZHANG Ming-hui, LI Wei¹⁾, TAO Ke-yi

(*Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: A new typical ruthenium catalyst was prepared by ultrasonic impregnation of expanded graphite support with Ru^{3+} solution adding HMT as a ligand followed by chemical reduction with KBH_4 solution. The structure and the properties of catalyst and RuCl_3 -HMT complex were characterized by means of XRD、ICP-AES、HRTEM, respectively. The results showed the catalyst had smaller particles and higher dispersion on the expanded graphite support. During glucose hydrogenation in liquid phase, the catalyst exhibited dramatically higher activity than traditional ruthenium catalyst just by chemical reduction with KBH_4 .

Key words: Ruthenium catalyst; Hexamethylenetetramine (HMT); Glucose; Hydrogenation