

二乙醇胺脱氢制备亚氨基二乙酸 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂的研究

伍 君, 段正康*, 李文娟, 金世良

(湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 以硝酸为溶剂, 氢氧化钠为沉淀剂, 采用共沉淀法, 制备了一系列不同 M_0 含量的 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂, 并采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、 N_2 吸脱附 (BET) 以及程序升温还原 (TPR) 对催化剂结构进行了表征. 研究该催化剂在二乙醇胺脱氢合成亚氨基二乙酸反应中的催化性能, 考察 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的反应条件对二乙醇胺脱氢反应性能的影响. 结果表明, 共沉淀制备的 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂 (摩尔比为 $\text{Cu} : \text{M}_0 : \text{Zr} = 3 : 5 : 2$), 具有优良的催化性能: 在温度 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 0.5 MPa , 反应 4 h 条件下, 二乙醇胺转化率达到 100% , 亚氨基二乙酸的选择性为 96.3% , 催化剂重复使用 12 次活性无明显下降. 表征结果表明, 添加适量的 M_0 助剂有利于促进催化剂中 CuO 的还原, 增大催化剂的比表面积和孔容, 降低催化剂的还原温度, 并显著提高催化剂的催化活性.

关键词: $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂; 二乙醇胺; 亚氨基二乙酸; 脱氢; 催化

中图分类号: TQ426.8; O643.3

文献标志码: A

亚氨基二乙酸 (iminodiacetic acid, IDA) 广泛应用于农药、橡胶、表面活性剂、食品添加剂及离子交换树脂等方面^[1-2], 其主要用于草甘膦的合成^[3-4]. 近年来, 随着相关领域的快速发展, 亚氨基二乙酸的需求也日益增多. 亚氨基二乙酸的合成方法主要是醇胺脱氢法^[5-6], 该法具有操作简单、低成本、低污染以及高收率等优点而得到广泛应用. 醇胺脱氢法是利用二乙醇胺 (diethanolamine, DEA) 催化脱氢合成亚氨基二乙酸, 这一过程关键在于制备价格低廉的高性能催化剂. 近年来, 铜基催化剂由于其性能优异、价格低廉而被广泛应用于二乙醇胺脱氢合成亚氨基二乙酸工艺. 铜基催化剂中研究最多的是 Cu-ZrO_2 ^[7] 和 Raney-Cu^[8] 催化剂. 蒯蔚等^[9] 采用共沉淀法制备的 Cu-ZrO_2 催化剂, 在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.8 MPa 和 5 h 条件下, 亚氨基二乙酸的收率可达 92.3% . Goto 等^[10] 采用 Raney-Cu 催化剂用于二乙醇胺脱氢反应, 反应的转化率和选择性都在 91% 以上. 然而, Cu-ZrO_2 和 Raney-Cu 催化剂均存在催化剂消耗量大、失活快以及反应时间变长等问题. 因此, 开发具有更高活性、更好稳定性的新型铜基催化剂用于二乙醇胺脱氢反应一直是研究的热

点. 吴贵升等^[11] 指出, 通过加入助剂钨可以改变 Cu-ZrO_2 催化剂物化性质, 提高 Cu-ZrO_2 催化剂的催化活性和稳定性. Vigil 等^[12] 指出, 在铜催化剂中加入银助剂, 可以有效减少铜被氧化, 提高催化剂的使用寿命. 士丽敏等^[13] 和 Souza 等^[14] 指出, 在铜基催化剂中加入 M_0 助剂, 发现均可改善其催化性能. 但通过在 Cu-ZrO_2 催化剂中添加助剂 M_0 制成 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂用于二乙醇胺脱氢反应生成亚氨基二乙酸却鲜有报道. 我们通过在 Cu-ZrO_2 催化剂中添加不同助剂, 分别考察了各助剂的引入对二乙醇胺脱氢反应的影响, 重点探讨了共沉淀法制备的 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂中不同 M_0 含量以及反应条件对二乙醇胺脱氢反应的影响, 并采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、 N_2 吸脱附 (BET) 以及程序升温还原 (TPR) 对制备的催化剂结构进行表征, 达到了较好效果.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按一定摩尔比将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、

收稿日期: 2013-08-13; 修回日期: 2013-10-23.

基金项目: 湖南省科技厅项目 (2011GK3199).

作者简介: 伍君 (1988-), 男, 硕士生. wujun880416@126.com.

* 通讯联系人, E-mail: dzk0607@163.com.

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 混合并用硝酸溶解制成溶液 A, 将氢氧化钠用超纯水溶解配成溶液 B(氢氧化钠与金属离子的摩尔比为 1.5 : 1), 在常温水浴中, 剧烈搅拌下, 将溶液 A 和溶液 B 顺流共沉淀配成悬浮液, 滴定终点 $\text{pH}=12$, 陈化 2 h, 用超纯水洗涤过滤(洗涤终点是滤液用酚二磺酸法检测无黄色化合物生成), 得到滤饼. 将滤饼置于 120 ℃干燥箱中干燥 10 h, 在 500 ℃马弗炉中焙烧 5 h, 得到催化剂前驱体 $\text{CuO-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, 然后将催化剂前驱体压片、研磨、筛分, 取粒径 0.45 ~ 0.28 mm 的催化剂前驱体备用.

将上述催化剂前驱体放入管形电炉中进行还原, 控制温度在 258 ± 1 ℃, 通氢气(0.05 MPa)还原 4 h 后, 停止加热并保持通氢气冷却至室温, 取出 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂, 保存于 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液中. 将催化剂统一标记为 $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (30 : X : 20), 其中 X=0, 10, 30, 50, 70 并分别编号为 CMZ-0, CMZ-1, CMZ-2, CMZ-3 和 CMZ-4.

1.2 催化剂的活性测试

在体积为 250 mL 的高压釜中, 加入原料氢氧化钠、二乙醇胺(按摩尔比 2.5 : 1)、60 mL 超纯水及 4.5 g 催化剂, 用氮气置换高压釜内空气 6 次后, 充入氮气使釜内压力达到 0.5 MPa, 设定转速 400 r/min, 设定温度 165 ℃, 开始反应, 反应过程中会产生氢气, 通过限压阀控制釜内压力保持在 0.5 MPa, 放出的气体量可由湿式气体流量计计算, 反应完全后, 将反应液离心分离, 取清液. 清液中除含有亚氨基二乙酸钠外, 还含有反应的主要副产物甘氨酸钠. 反应产物分析采用 Agilent-1200 型高效液相色谱仪检测, 色谱柱为 Sax 强阴离子交换柱,

流动相为 0.01 mol/L 的磷酸氢二铵缓冲液(磷酸调 pH 值=3), 柱温 30 ℃, 波长 200 nm, 并采用外标法定量. 在实验过程中, 对反应产物的分析也采用了两个等当点的化学中和滴定法.

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)测定在日本理学电机株式会社的 D/max2550-18 kW 转靶 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu}(\lambda=0.15418\text{ nm})$ 靶辐射, 管电压 40 kV, 管电流 250 mA, 石墨单色滤光片, 连续扫描, 扫描角度 $2\theta=20^\circ\sim 90^\circ$. 比表面积(BET)测定在美国康塔公司 NOVA-2100e 物理吸附仪上进行, 氮气为吸附质. 氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)在美国康塔公司 ChemBET-3000 型化学吸附仪上进行, 称取 0.1 g 催化剂样品, 用 25 mL/min 流速的 He 以 10 ℃/min 的升温速率从室温升至 500 ℃, 恒温至基线平直, 冷至室温, 切换成 $\text{H}_2:\text{Ar}$ (体积比)=3 : 27 的混合气(30 mL/min), 以 10 ℃/min 的升温速率升至 500 ℃.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征及对 DEA 脱氢反应的影响

在相同的反应条件下, 考察了添加 5 种不同助剂的 Cu-ZrO_2 催化剂用于 DEA 催化脱氢制备 IDA 反应, 如表 1 所示. 综合比较, $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的催化性能最好, IDA 的选择性为 96.3%.

对添加不同助剂的 Cu-ZrO_2 催化剂进行 XRD 表征分析, 见图 1. 在图 1 中可看出, $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂在 $2\theta=43^\circ$ 处 Cu 的特征峰强度最高. 结合表 1, 可以推测, $\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂催化性能提高是在氧化钼存在条件下铜被完全还原的缘故.

表 1 Cu-ZrO_2 催化剂中不同助剂的催化性能
Table 1 Catalytic performances of the Cu-ZrO_2 catalysts with different additives

Catalyst	Mole ratio	Conversion of DEA/%	Selectivity of IDA/%
Cu-ZrO_2	3 : 2	93.1	95.5
Cu-ZnO-ZrO_2	3 : 5 : 2	78.2	85.2
Cu-NiO-ZrO_2	3 : 5 : 2	85.3	89.3
$\text{Cu-MnO}_2\text{-ZrO}_2$	3 : 5 : 2	92.2	91.7
$\text{Cu-M}_0\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	3 : 5 : 2	100	96.3

Reaction conditions: reaction temperature 165 ℃, reaction pressure 0.5 MPa, reaction time 4 h,
DEA : NaOH(mole ratio) = 1 : 2.5

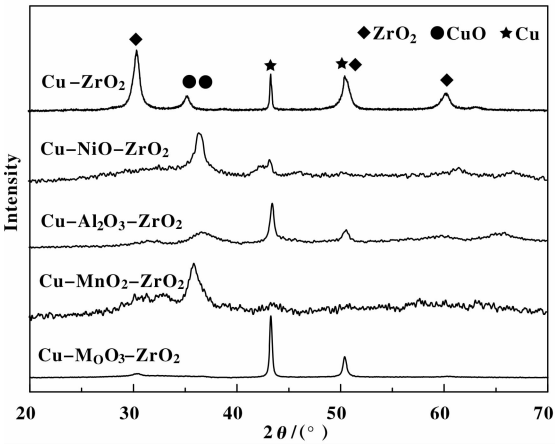


图1 添加不同助剂制备的催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of catalysts prepared by added different additives

2.2 不同催化剂组成对 DEA 脱氢反应的影响

表2给出了不同M₀含量对Cu-M₀O₃-ZrO₂催化剂脱氢反应性能的影响. 从表中可以看出,M₀含量对反应的转化率影响很大,随着M₀/Cu摩尔比由0/3增加到5/3时,反应的转化率由68.0%上升到100%,但继续增加M₀/Cu摩尔比至7/3时,反应的转化率下降. 因此,M₀助剂也存在一个最佳含量,从脱氢反应结果分析,M₀助剂主要通过提高催化剂的活性来影响催化剂性能. 当Cu-M₀O₃-ZrO₂组成为30:50:20时,催化剂的催化性能最好,DEA转化率可达100%,IDA选择性可达96.3%.

2.3 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂的 XRD 表征

图2为不同组分配比的Cu-M₀O₃-ZrO₂催化剂

表 2 不同 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂组成对 DEA 脱氢反应的影响

Table 2 Effect of the Cu-M₀O₃-ZrO₂ catalysts composition on the DEA dehydrogenation

Catalyst	Catalyst composition (mole ratio)	Conversion of DEA /%	Selectivity of IDA /%
Cu-M ₀ O ₃ -ZrO ₂	30 : 10 : 20	68.0	88.3
	30 : 30 : 20	97.6	94.7
	30 : 50 : 20	100	96.3
	30 : 70 : 20	98.8	93.2
	30 : 90 : 20	94.3	92.9

Reaction conditions: reaction temperature 165 ℃, reaction pressure 0.5 MPa, reaction time 4 h,

DEA : NaOH(mole ratio)= 1 : 2.5

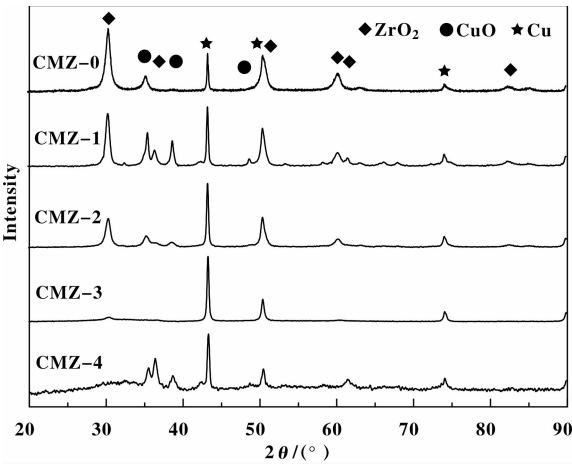


图2 不同组分配比催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the catalysts with different constituents of components

的 XRD 谱图. 在图中,除 $2\theta=43^\circ$ 、 51° 、 74° 附近出现 Cu 的特征峰外,还可以看到 CuO 和 ZrO₂ 的特征峰. 当M₀/Cu摩尔比低于5/3时,随着M₀比例的增加,Cu的特征峰强度明显增加,CuO和ZrO₂的特征峰强度明显减弱,但当M₀/Cu摩尔比大于5/3时,Cu的特征峰强度反而下降,CuO和ZrO₂特征峰强度明显增强. 当Cu-M₀O₃-ZrO₂(摩尔比)=30:50:20时,除在 $2\theta=30^\circ$ 处有微弱的ZrO₂特征峰外,其余均是Cu的特征峰,说明CuO已被还原完全. 从图2可见,M₀/Cu摩尔比由0/3增加到5/3过程中,Cu的衍射峰逐渐增强尖锐,而CuO的衍射峰变化刚好相反,即催化剂中Cu⁺²越来越多的被还原为Cu⁰,催化剂表面活性中心Cu⁰所占比例越来越大. 综上所述,添加适量M₀助剂能有效阻止催化剂制备过程中CuO和ZrO₂粒子的团聚,提

高 CuO 的还原活性, 但过高 M_0 含量反而会增大 CuO 和 ZrO_2 的粒径, 影响 CuO 的还原.

2.4 Cu- M_0O_3 - ZrO_2 催化剂的 BET 表征

表 3 为不同组分配比的 Cu- M_0O_3 - ZrO_2 催化剂的 BET 表征结果. 从表 3 可见, 钼改性优化了铜钨催化剂的孔隙结构, 增大了其比表面积和比孔容, 细化了其孔径. 催化剂 CMZ-0, CMZ-1, CMZ-2, CMZ-3 和 CMZ-4 的 BET 表面积分别为 116.5, 145.6, 164.3, 171.3 及 172.2 m^2/g . 当 M_0/Cu 摩

尔比低于 5/3 时, 随 M_0 含量的增加, 催化剂的比表面积和孔容增加, 孔径减小; 但当 M_0/Cu 摩尔比大于 5/3 时, 催化剂的比孔容增大, 比表面积变化不明显, 孔径增加. 由表 2 知, Cu- M_0O_3 - ZrO_2 (摩尔比)= 30 : 50 : 20(即 CMZ-3)催化剂具有最佳催化 DEA 脱氢性能, 而其比孔容低于 CMZ-4. 因此, 比表面积和比孔容不是影响 Cu- M_0O_3 - ZrO_2 催化剂催化 DEA 脱氢的唯一因素.

表 3 催化剂的比表面积、孔容和孔径
Table 3 The specific BET results of catalysts

Catalysts	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore diameter/nm
CMZ-0	116.5	0.29	6.9
CMZ-1	145.6	0.30	5.3
CMZ-2	164.3	0.34	4.7
CMZ-3	171.3	0.38	3.8
CMZ-4	172.2	0.43	5.0

2.5 Cu- M_0O_3 - ZrO_2 催化剂的 TPR 表征

图 3 为不同组分配比的 CuO- M_0O_3 - ZrO_2 催化剂的 H_2 -TPR 表征结果. 如图 3 所示, 未加 M_0O_3 改性的 CuO- ZrO_2 催化剂中的 CuO 具有两个还原峰 (210 和 294 $^{\circ}C$), 这表明 CuO 在催化剂中存在两种状态, 低温峰表示催化剂上高分散态的 CuO 还原峰, 高温峰表示催化剂体相中 CuO 的还原峰. 高温还原峰强度比低温还原峰强度要大得多, 即催化剂中体相 CuO 占主要地位. 当 M_0/Cu 摩尔比低于 5/3 时, 催化剂的最高还原峰随 M_0 含量的增加逐渐向低温方向移动, M_0/Cu 摩尔比等于 5/3 时, 催化剂的最高还原峰出现在 258 $^{\circ}C$ 左右. 与非负载 CuO 的还原温度 300 $^{\circ}C$ [15] 相比, 该催化剂还原温度下降了很多, 催化剂还原温度低是催化剂性能优良的一种特征. 这种现象表明 M_0O_3 的加入改变了 CuO- ZrO_2 催化剂各组元间的相互作用, 提高了催化剂中 CuO 的分散度, 降低了催化剂的还原温度, 使得催化剂更易于被还原. 但当 M_0/Cu 摩尔比大于 5/3 时, 催化剂的最高还原峰随 M_0 含量的增加反而向高温方向移动, 催化剂的还原更加困难. 过量的 M_0O_3 使催化剂表面 M_0 的浓度很高, 覆盖了一部

分铜, 从而阻碍了内层 CuO 的还原[16]. 综上所述, 当 M_0/Cu 摩尔比等于 5/3 时, 最有利于 CuO- M_0O_3 - ZrO_2 催化剂的还原.

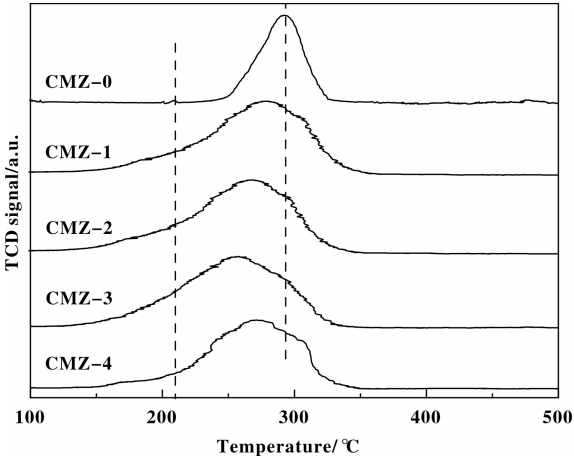


图 3 不同组分配比催化剂的 TPR 谱图
Fig.3 TPR curves of the catalysts with different constituents of components

2.6 反应温度对 DEA 脱氢反应的影响

Chang 等 [17] 和 Jeon 等 [18] 研究表明, 对于环己醇脱氢反应所用的催化剂表面一般是以 Cu^0/Cu^{+1}

作为活性中心，活性组分中 Cu⁰/Cu⁺¹ 占据的活性中心数越多，催化剂的活性将越高。同样，DEA 脱氢反应的催化剂活性高低也主要体现在活性组分中 Cu⁰/Cu⁺¹ 占据的比例。采用共沉淀法制备的 CuO-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂在管型电炉中还原为 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂，结合图 2 可知，当 M₀/Cu 摩尔比从 0/3 增加到 7/3 时，催化剂表面活性组分中 Cu⁰ 所占的比例先增加后减少，当 M₀/Cu 摩尔比为 5/3 时，此时活性组分中 Cu⁰ 所占的比例最大，活性也将最高，这与各催化剂 TPR 谱图结果相一致。因此，对于考察反应条件对 DEA 脱氢反应的影响，我们选择 Cu-M₀O₃-ZrO₂(30 : 50 : 20) 催化剂。

图 4 为反应温度对 DEA 脱氢反应的影响。在升温过程中，发现 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂在升温到 90 ℃ 时就开始催化 DEA 发生脱氢反应，起始反应温度越低，催化剂催化活性越高。DEA 脱氢反应是一个放热反应，温度过高，会不利于反应持续进行，且催化剂容易炭化，影响反应结果。从反应转化率和选择性上考虑，反应温度选择 165 ℃。

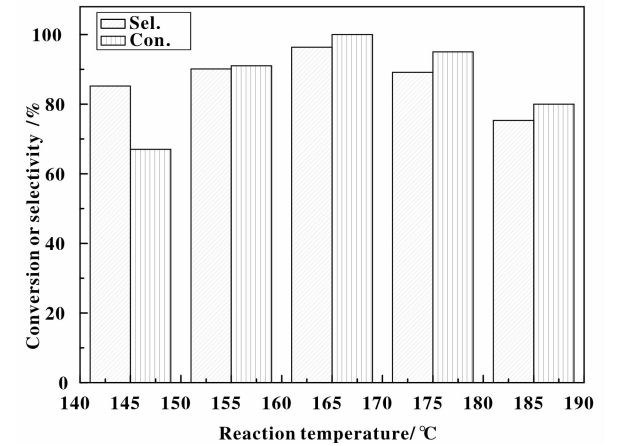


图 4 反应温度对 DEA 脱氢反应的影响
Fig. 4 Effects of reaction temperature on the DEA dehydrogenation reaction
Reaction conditions: reaction pressure 0.5 MPa, reaction time 4 h, DEA : NaOH(mole ratio)= 1 : 2.5, Cu-M₀O₃-ZrO₂(30 : 50 : 20)

2.7 反应压力和反应时间对 DEA 脱氢反应的影响

从图 5 可知，反应压力的大小对 DEA 脱氢反应影响不大，在反应前加入一定的压力防止 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂在空气中被氧化，且 DEA 脱氢生成 IDA 是一个放氢反应，在反应过程中压力会不断地增加，实验反应压力设定在 0.5 MPa。

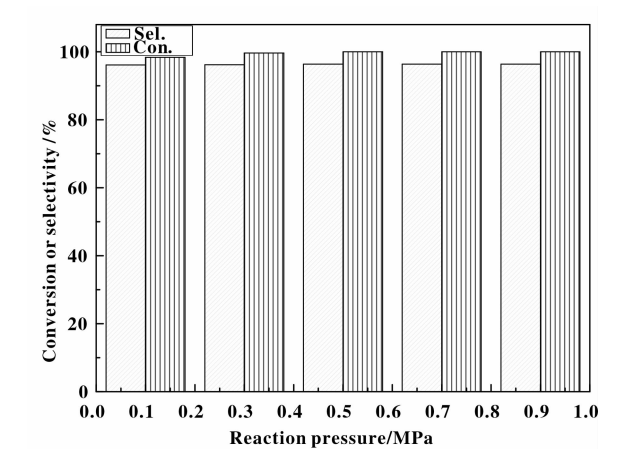


图 5 反应压力对 DEA 脱氢反应的影响
Fig. 5 Effects of reaction pressure on the DEA dehydrogenation reaction
Reaction conditions: reaction temperature 165 ℃, reaction time 4 h, DEA : NaOH(mole ratio)= 1 : 2.5, Cu-M₀O₃-ZrO₂(30 : 50 : 20)

从图 6 可见，对活性较高的 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂，IDA 脱氢反应在 4 h 内可以反应完全，继续增加会造成副反应增多，降低反应选择性，反应时间控制在 4 h。

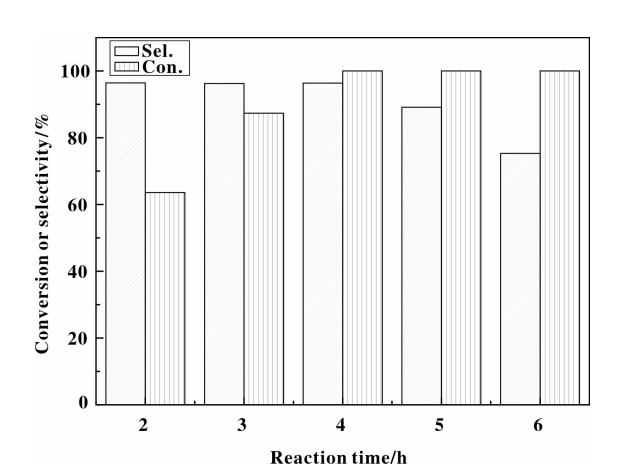


图 6 反应时间对 DEA 脱氢反应的影响
Fig. 6 Effects of reaction time on the DEA dehydrogenation reaction
Reaction conditions: reaction temperature 165 ℃, reaction pressure 0.5 MPa, DEA : NaOH(mole ratio)= 1 : 2.5, Cu-M₀O₃-ZrO₂(30 : 50 : 20)

2.8 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂的稳定性测试

在上述得到的较佳反应条件下，对 Cu-M₀O₃-ZrO₂(30 : 50 : 20) 进行了稳定性测试，测试结果见图 7。该催化剂在高压釜内重复使用 12 次，催化剂

的转化率下降了 5.0%，催化剂的选择性下降了 4.5%，Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂具有较好的稳定性。

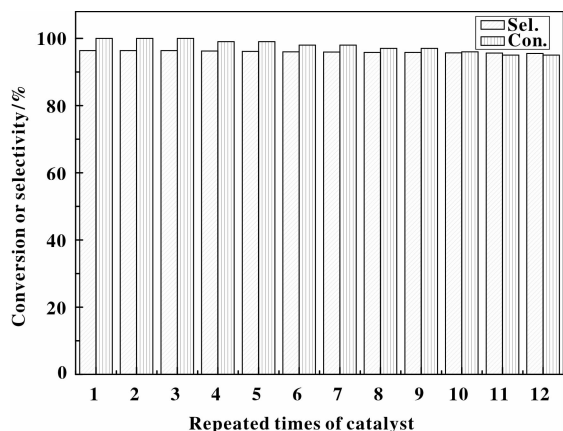


图 7 催化剂重复使用性能考察

Fig. 7 Influence of reuse on catalyst performance

Reaction conditions: reaction temperature 165 °C, reaction pressure 0.5 MPa, reaction time 4 h,

DEA : NaOH(mole ratio)= 1 : 2.5, Cu-M₀O₃-ZrO₂ (30 : 50 : 20)

3 结 论

采用共沉淀法制备了系列不同 M₀ 比例的 Cu-M₀O₃-ZrO₂ 催化剂, 研究了 M₀ 含量在催化剂中的比例关系对催化剂物性的影响. 研究发现, 当 M₀ 含量合适时, 可以得到颗粒小, 比表面积大和还原温度低的优良催化剂. 在二乙醇胺脱氢制亚氨基二乙酸的反应中, 在温度 165 °C, 压力 0.5 MPa, 反应 4 h 条件下, Cu-M₀O₃-ZrO₂(30 : 50 : 20) 催化剂性能最佳, 转化率和选择性分别可达 100% 和 96.3%, 在此条件下, 催化剂重复使用 12 次活性下降很少. Cu-M₀O₃-ZrO₂(30 : 50 : 20) 催化剂具有制备条件简单, 催化剂活性高、稳定性好等特点, 适用于工业化生产.

参考文献:

[1] Zhang J F, Liu Z Q, Zheng Y G. Improvement of nitrilase production from a newly isolated *Alcaligenes faecalis* mutant for biotransformation of iminodiacetonitrile to iminodiacetic acid[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, **44**(2): 169–176.

[2] Luo J Q, Wei S P, Su Y, *et al.* Desalination and recovery of iminodiacetic acid (IDA) from its sodium chloride

mixtures by nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **342**: 35–41.

- [3] Huang Ming (黄明), Yin Yingwu (尹应武), Zha Zhengjiong (查正炯). Study of side-reaction on synthesis of glyphosate induced by glycine method [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science* (农药学报), 2012, **12** (1): 37–41.
- [4] Ji Z, Jian L, Ran A, *et al.* Study on a New synthesis approach of glyphosate [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60**: 6279–6285.
- [5] Andreev D V, Gribovskii A G, Makarshin L L, *et al.* Iminodiacetic acid synthesis in a microchannel reactor [J]. *Catalysis in Industry*, 2013, **5**(1): 1–8.
- [6] Duan P G, Yang Y, Dai L Y. Preparation of iminodiacetic acid salts from iminodiacetonitrile with additive assisted in subcritical water [J]. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2007, **1**(1): 21–26.
- [7] Duan Zhenggang (段正康), Yang Yunquan (杨运泉), Xiong Ying (熊鹰), *et al.* Preparation and characterization of Cu-ZrO₂ catalyst for catalytic oxidative dehydrogenation of diethanolamine [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2002, **19**(7): 412–417.
- [8] Wu Jian (巫俭), Chen Yun Mou (陈运谋), Qin Shao Qiu (覃少球), *et al.* Research on production of diglycolamidic acid by dehydrooxidation of diethanolamine using raney-Cu as catalyst [J]. *Guangxi Chemical Industry* (广西化工), 2000, **29**(3): 5–6.
- [9] Kuai Wei (蒯蔚), Jin Xing-mei (金杏妹), Liu Yu-juan (刘玉娟), *et al.* Dehydrogenation of diethanolamine to iminodiacetic acid over Cu/ZrO₂ catalyst [J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2008, **16**(10): 169–171.
- [10] Goto T, Yokoyama H, Nishibayashi H. [P]. US 4782183A, 1986.
- [11] Wu Gui-sheng (吴贵升), Ren Jie (任杰), Sun Yu-han (孙予罕). Symposium of 9th national catalysis academic conference (第九届全国催化学术会议) [M]. *Haichao Press* (海潮出版社), 1998. 757–759.
- [12] Vigil J G, Ruiz M D C. [P]. US 6414188B1, 2002.
- [13] Shi Limin (士丽敏), Chu Wei (储伟). Catalytic properties for higher-alcohol synthesis of CuCo based catalysts promoted by transition elements (Zn, M₀) [J]. *Journal of Molecular Catalysis* (分子催化), 2011, **25** (4): 316–321.
- [14] Souza C A C, May J E, Bolfarini L, *et al.* Influence of composition and partial crystallization on corrosion resistance of amorphous Fe-M-B-Cu (M=Zr, Nb, M₀) alloys [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **284**: 99–

- 104.
- [15] Bonura G, Arena F, Mezzatesta G, *et al.* Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO₂-to-methanol hydrogenation reaction [J]. *Catalysis Today*, 2011, **171**: 251–256.
- [16] Chen Kai-dong(陈开东), Yan Qi-jie(颜其洁). Influence of lanthanum on the structure and catalytic performance of Fe/ZrO₂ catalysts for CO hydrogenation[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 1997, **18**(5): 199–202.
- [17] Chang H F, Saleque M A, Hsu W S, *et al.* Effect of acidity and copper surface area of the Cu/Al₂O₃ catalyst prepared by electroless plating procedure on dehydrogenation reactions [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, **94**: 233–242.
- [18] Jeon G S, Chung J S. Preparation and characterization of silica-supported copper catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone [J]. *Applied Catalysis A*, 1994, **115**: 29–44.

Study on Cu-M₀O₃-ZrO₂ Catalysts for Synthesis of Iminodiacetic Acid from Diethanolamine Dehydrogenation

WU Jun, DUAN Zheng-kang, LI Wen-juan, JIN Shi-liang

(College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Cu-M₀O₃-ZrO₂ Catalysts with different content of M₀ promoter were directly prepared by coprecipitation method, using nitric acid as solvent, and sodium hydroxide as precipitator. Characterization method including X-ray diffraction, N₂-physisorption and H₂-temperature-programmed reduction were carried out elucidate the structure character of the catalyst with the catalytic performance. Catalysts for iminodiacetic acid synthesis from dehydrogenation of diethanolamine were studied. The dehydrogenation reaction conditions, including reaction temperature, reaction pressure, and reaction time, were studied in detail to obtain the optimal Cu-M₀O₃-ZrO₂ catalytic performance. The results show that Cu-M₀O₃-ZrO₂ catalysts (the mole ratio was Cu : Mo : Zr = 3 : 5 : 2) were exhibited excellent catalytic activity. The optimal reaction conditions were as follows: reaction temperature 165 °C, reaction time 4 h, and reaction pressure 0.5 MPa. Under these conditions, the conversion of diethanolamine reached 100%, and the selectivity of iminodiacetic acid reached 96.3%, and the catalyst could be repeated for twelve times with no obvious activity decline. The characterization results indicated moderate M₀ content promoted the reduction of CuO, and increased the surface area and pore volume of the catalysts, and significantly decreased the reduction temperature of the catalysts, and improved the catalytic performance of catalysts.

Key words: Cu-M₀O₃-ZrO₂ catalyst; diethanolamine; iminodiacetic acid; dehydrogenation; catalytic