

文章编号: 1001-3555(2017)04-0316-09

微乳法制备纳米 Ru/NaY 催化剂及其催化对苯二酚加氢

李贵贤, 李 强, 曾晓亮, 边 杰, 李红伟, 贡宏飞

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用曲拉通 X-100(Triton X-100)/正己醇/正庚烷/RuCl₃·3H₂O 水溶液构成微乳液, 以水合肼为还原剂, 制备了纳米 Ru 颗粒, 再破乳将其负载于 NaY 分子筛得到 M-Ru/NaY 催化剂. 通过 XRD、BET、XPS、SEM、TEM 及 DSC 分析方法对催化剂进行了表征. 表征结果表明, M-Ru/NaY 催化剂具有金属钌平均粒径小, 分布均匀, 高度分散等优点. 以对苯二酚加氢制 1,4-环己二醇为探针反应, 对微乳法和传统浸渍法制备的催化剂活性和选择性进行了比较, 深入研究了催化剂用量, 反应温度, 氢气压力对对苯二酚加氢活性的影响及最佳反应时间的确定. 实验结果表明, M-Ru/NaY 催化剂在反应温度 150 °C, 氢气压力 4.0 MPa, $m(\text{M-Ru/NaY}) : m(\text{对苯二酚}) = 0.2 : 1$, 溶剂为异丙醇, 此条件下反应 30 min, 对苯二酚转化率为 100%, 1,4-环己二醇的选择性高达 92.6%. 还考察了 M-Ru/NaY 催化剂的稳定性. 最后, 探讨了对苯二酚加氢反应路径.

关键词: 微乳法; 纳米 Ru 颗粒; 对苯二酚; 催化加氢

中图分类号: O643.38 **文献标志码:** A

1,4-环己二醇是重要的医药中间体和新型材料单体: 它是抗癌药、HMGC_oA 还原酶、Gp II b/III a 拮抗剂、肌醇磷酸酯抑制剂、琥珀酰磺胺噻唑、苯并三唑类药物的重要中间体, 光谱纯的 1,4-环己二醇还用于合成新材料如: 液晶材料、有机电材料、生物控制器标识物等关键原料之一^[1-2]. 目前国内该产品生产较少, 高纯的顺式和反式 1,4-环己二醇生产和光谱纯 1,4-环己二醇的年需求量均在数千吨^[3]. 因此, 研究 1,4-环己二醇的合成方法具有重要意义. 催化对苯二酚加氢合成 1,4-环己二醇工艺较为常用, 但是, 由于苯环的存在, 芳香族化合物中碳碳键既不是单键也不是双键, 而是介于两者之间^[4], 它的加氢要比一般烯烃、炔烃难. 且存在反应时间长, 选择性低, 催化剂易失活等缺点^[5].

对苯二酚加氢使用的催化剂主要是纳米贵金属负载型催化剂. 目前, 大多数学者采用浸渍法制备负载型纳米贵金属催化剂. 虽然该方法操作相对简单, 但制备的纳米粒子尺寸分布较宽, 无法控制, 尚存在操作条件苛刻^[6-7], 反应时间较长等问题^[8-10].

1982 年 Boutonnet^[11]等首先采用微乳法制备了 Pt、Rh、Pd 等纳米贵金属催化剂, 发现通过对“水

核”尺寸的控制, 能够可控地制备不同尺寸的单分散纳米粒子. 将载体加入到微乳体系中制备负载型纳米贵金属催化剂, 由于载体对活性组分的吸附作用, 会抑制颗粒的集聚现象^[12]. 微乳法制备负载型纳米催化剂是在 W/O 型微乳液中催化活性组分以“水核”的形式作为一个“微型反应器”形成单分散纳米粒子, 然后再负载于载体上^[13-15].

我们采用微乳法制备了负载型纳米 Ru/NaY 催化剂, 并将其应用于催化对苯二酚加氢反应, 对微乳法和传统浸渍法制备的催化剂进行了性能比较, 深入研究了催化剂用量, 反应温度, 反应时间, 氢气压力对对苯二酚加氢反应性能的影响. 最后对对苯二酚催化加氢的反应路径进行了探讨. 微乳法制备负载型纳米 Ru/NaY 催化剂的示意图如图示 1 所示.

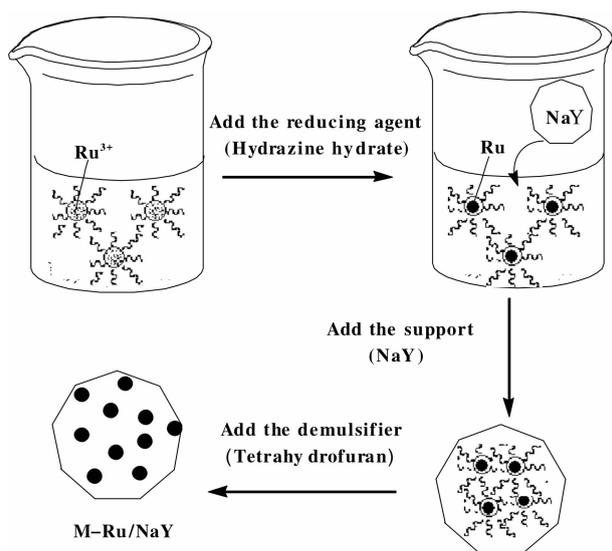
1 实验部分

1.1 实验试剂

对苯二酚: HPLC, 阿拉丁试剂有限公司; 曲拉通 X-100(Triton X-100): CP, 天津市光复精细化工研究院; 正庚烷: AR, 天津市凯信化学工业有限公司; 正己醇: AR, 天津市光复精细化工研究院; RuCl₃·3H₂O: AR, 沈阳市科达试剂厂; NaY 分子

收稿日期: 2017-06-29; 修回日期: 2017-07-10.

作者简介: 李贵贤(1966-), 男, 教授、博士生导师, 绿色催化、新型催化材料. E-mail lgxywf@163.com (Li Gui-xian(1966-), male, Professor, Doctoral tutor, Green catalysis, New catalytic materials. E-mail lgxywf@163.com).



图示1 微乳法制备纳米 Ru/NaY 催化剂
Scheme1 Preparation of nano Ru/NaY catalyst
by microemulsion method

筛: 兰州石化公司; NaOH: AR, 天津市北方天医化学试剂厂; 水合肼(80%): AR, 天津市北辰方正试剂厂; 四氢呋喃: GC, 天津市光复精细化工研究院; 无水乙醇: AR, 天津市富宇精细化工有限公司; 异丙醇: AR, 天津市鼎盛鑫化工有限公司; 超纯水自制。

1.2 催化剂的制备

(1) 微乳法制备过程: 将表面活性剂 Triton X-100、油相正庚烷、助表面活性剂正己醇按体积比 1 : 1 : 1 混合搅拌 15 min 形成乳化体系, 在此体系中滴加 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(乳化体系与水相的体积比为 5 : 1) 构成微乳液。25 °C 水浴搅拌条件下, 利用一定浓度的 NaOH 溶液调节微乳液体系的 pH 值至 11 ~ 13, 然后加入过量的水合肼进行还原, 当反应体系没有气泡产生后加入 5.70 g 的预先过粒径 0.125 mm 的 NaY 分子筛(Ru 的理论负载量为 2.0%) 进行负载。剧烈搅拌 4 h 后加入四氢呋喃进行破乳, 继续搅拌 4 h, 经过滤后, 用水和乙醇轮次洗涤, 110 °C 下干燥 10 h 后制得 M-Ru/NaY 催化剂(M 代表微乳法)。

(2) 浸渍法制备过程: 向 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液加入 5.70 g 的预先过粒径 0.125 mm 的 NaY 分子筛(Ru 的理论负载量为 2.0%) 进行浸渍, 搅拌 8 h 后, 用一定浓度的 NaOH 溶液滴加调节体系的 pH 值至 11 ~ 13, 再加入过量的水合肼进行还原至反应体系没有气泡。还原结束后, 经过滤, 水和乙醇轮

次洗涤, 110 °C 下干燥 10 h 后制得 I-Ru/NaY 催化剂(I 代表浸渍法)。

1.3 催化剂的表征

采用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪对催化剂试样进行 XRD 衍射分析, 用 $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ 射线(波长 $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$) 照射催化剂, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描步长 0.02° , $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$; 采用美国康塔 NOVA4000e BET 物理吸附脱附仪对催化剂试样进行比表面积和孔结构测定, 先将试样在 350 °C 下抽真空 3 h, 以 N_2 为吸附质, 在液氮(-196 °C) 下进行测试; 采用日本电子光学公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜和美国 FEI 公司 TECNAI G^2 TF20 型场发射透射电子显微镜观察催化剂的微观形貌; 采用美国物理电子公司 PHI-5702 型多功能电子能谱仪进行化学状态分析; 采用上海黔通公司 QT-DSC-500C 型差热分析仪对催化剂试样进行差热分析并记录 DSC 曲线, 高纯氮保护, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 500 °C。

1.4 催化剂加氢活性评价

对苯二酚液相加氢反应在 50 mL 不锈钢高压反应釜中进行, 将 25 mL 的对苯二酚异丙醇溶液(0.18 mol/L) 与一定量的催化剂一起加入高压反应釜, 密封检漏后, 用 N_2 和 H_2 各置换 3 次釜内空气, 再向高压釜中充入一定压力的 H_2 。将反应釜放入设定温度的恒温油浴锅中并调节转速至 1 000 转/min, 反应开始计时。反应结束后, 冷却高压反应釜并取产物样品进行定性定量分析。

产物采用岛津 GC-2010 Plus 型气相色谱仪进行定性定量分析, FID 检测, 进样器温度 280 °C, 检测器温度 280 °C, 柱温为程序升温, 50 °C 保留 2 min, 然后以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 270 °C, 保留 3 min。采用面积归一法定量。由安捷伦 6890/5973N 型色谱联用仪进行结果定性分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

NaY 分子筛, M-Ru/NaY 催化剂和 I-Ru/NaY 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以得出以下结论, 由于通过对微乳体系水核控制得到的单分散纳米 Ru 粒子高度分散在 NaY 表面或孔道, 使得负载后的 XRD 谱图上未检测到 Ru 粒子的衍射峰, 只能观察到 NaY 分子筛的特征衍射峰, 并保持它原有的骨架结构。

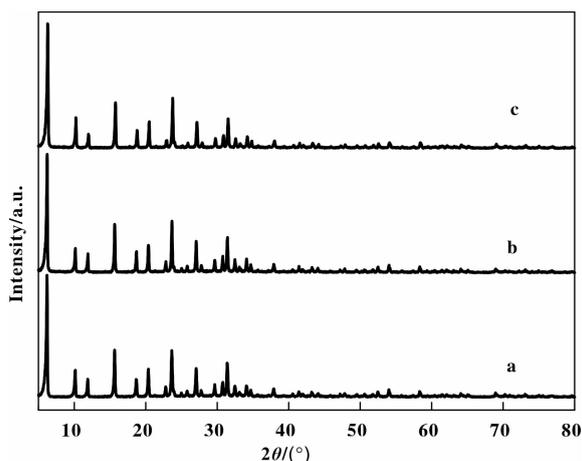


图1 Ru/NaY 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ru/NaY catalysts

(a) NaY zeolite; (b) M-Ru/NaY; (c) I-Ru/NaY

NaY 分子筛, M-Ru/NaY 催化剂和 I-Ru/NaY 催化剂的比表面积及孔结构数据如表 1 所示. 由表 1 可以看出, 两种方法将 Ru 负载在 NaY 后, 催化剂的比表面积和平均孔径均有所下降, 这可能是由于 Ru 粒子堵塞了部分 NaY 的孔道. 但 M-Ru/NaY 催化剂比表面积要比 I-Ru/NaY 催化剂的减少幅度小, 这可能是由于: 第一, Ru 以“水核”的形式进入到微乳体系可以避免粒子本身表面界面效应引起的团聚现象, 保证一定的颗粒尺寸大小^[15](颗粒小); 第二, 表面活性剂会吸附在粒子表面使其在一定的尺寸下保持稳定, 破乳后很好的分散在载体上(分散均匀).

纳米 Ru/NaY 催化剂的 SEM 照片如图 2 所示. 由图 2 可见, 图 2 (a) I-Ru/NaY 催化剂表面 Ru 颗

表 1 Ru/NaY 催化剂比表面积及孔结构数据

Table 1 Surface area and pore structure data of Ru/NaY catalysts

Catalysts	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size/nm
NaY	724	0.35	1.91
M-Ru/NaY	703	0.34	1.90
I-Ru/NaY	691	0.33	1.85

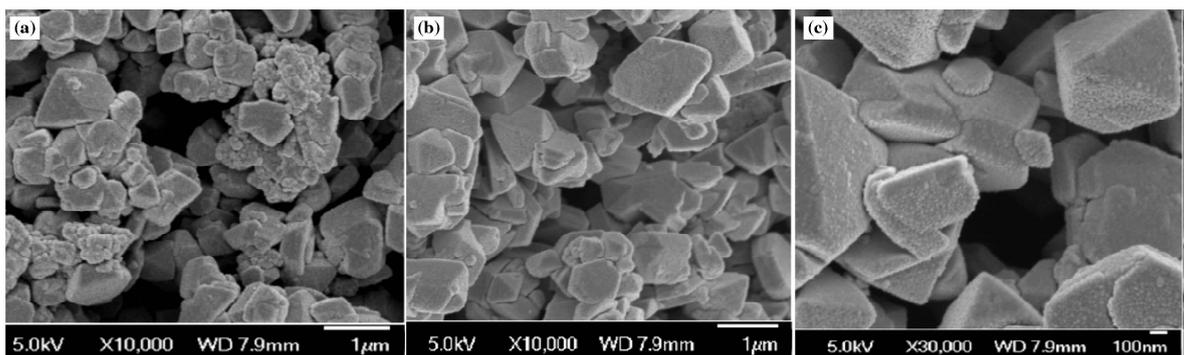


图 2 Ru/NaY 催化剂的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of Ru/NaY catalysts

(a) I-Ru/NaY; (b) M-Ru/NaY; (c) M-Ru/NaY (Increase the multiple)

粒大小不一, 在 NaY 表面有明显的团聚现象, 而图 2(b) M-Ru/NaY 催化剂 Ru 颗粒分布均匀, 没有出现团聚现象, 高度分散于 NaY 表面, 将倍数增加到 30 000 倍, 仍没有发现团聚现象, 这说明在微乳体系中纳米 Ru 颗粒分散性良好.

为了更好的观察研究 Ru/NaY 催化剂的微观形貌特征, 采用了 TEM 进一步表征, 如图 3 所示. 由

图可以看出, I-Ru/NaY 催化剂因发生团聚, 导致 Ru 粒子粒径大小不均且分散相对较差. 而 M-Ru/NaY 催化剂的钌粒子(粒径约为 1~2 nm)粒径小且均一并高度分散, 表明该催化剂具有平均粒径小且均一, 分布均匀, 高度分散等优点. 这与 XRD、BET 得出的结论一致.

图 4 是 M-Ru/NaY 催化剂中 Ru 3d 和 Ru 3p 的

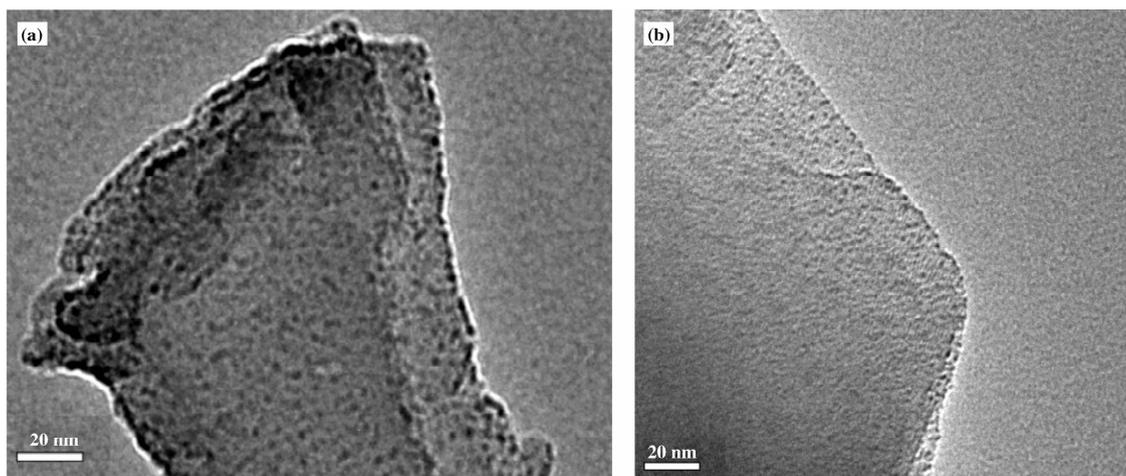


图3 Ru/NaY 催化剂的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of Ru/NaY catalysts

(a) I-Ru/NaY; (b) M-Ru/NaY

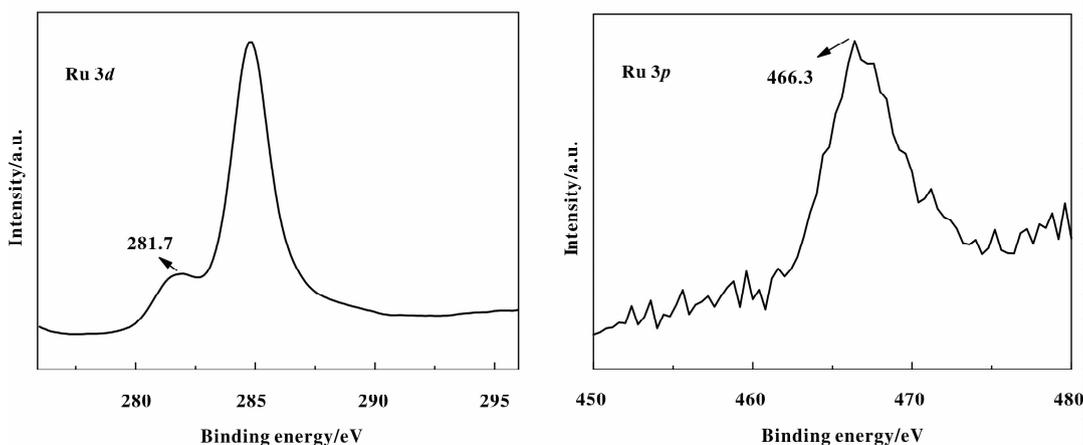


图4 M-Ru/NaY 催化剂 Ru 的 XPS 谱图

Fig. 4 Ru XPS spectra of M-Ru/NaY catalysts

XPS 谱图. Ru 3d 谱图中, 由于 Ru $3d_{3/2}$ 与 C 1s 的结合能相近, 所以对于 Ru 的研究一般以 Ru $3d_{5/2}$ 和 Ru $3p_{3/2}$ 的结合能为标准^[16-19]. Ru $3d_{5/2}$ 在 281.7 eV 出现峰值, Ru $3p_{3/2}$ 在 466.3 eV 出现能谱峰, 根据 Ru 物种的标准结合能, 这可能是 RuO_x/Ru^[20]. 但由文献可知以水合肼水溶液还原 RuCl₃ 可使其还原成 Ru⁰, 并在空气中也能稳定不被氧化^[21]. 图中对应的 Ru $3d_{5/2}$ 和 Ru $3p_{3/2}$ 的结合能比 Ru⁰ 的标准结合能要高, 这可能是 Ru 与 NaY 之间形成了一种较强的电子作用, 在加入破乳剂(四氢呋喃)后, Ru 将吸附于 NaY, NaY 对 Ru 产生较强的电子作用, 使 Ru⁰ 失去电子, 从而有助于对 H₂

的吸附解离^[22].

图5为 M-Ru/NaY 催化剂和 I-Ru/NaY 催化剂的 DSC 曲线. 如图5所示, M-Ru/NaY 催化剂和 I-Ru/NaY 催化剂均在 125 °C 左右出现吸热峰, 这是由于催化剂中吸附的水或乙醇发生了脱附. 在 220 °C 时图5(b) M-Ru/NaY 催化剂的 DSC 曲线上又出现一个吸热峰, 这可能是 Triton X-100 的分解温度. 用水和乙醇洗涤后会将大多数引入的有机物和无机离子除去, 因为反应温度为 150 °C, 由 DSC 曲线可以看出在反应温度下不会使有机物分解或脱附到反应体系中^[23]. 所以, 对催化剂没有进行高温焙烧.

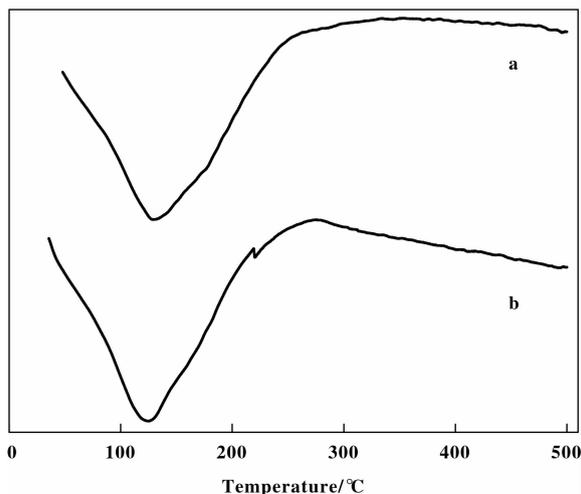


图5 Ru/NaY 催化剂的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of Ru/NaY catalysts
(a) I-Ru/NaY and (b) M-Ru/NaY

2.2 不同制备方法的催化剂性能

不同制备方法的催化剂对对苯二酚催化加氢反应的影响如表2所示。由表2可见,用微乳法制备的催化剂催化性能要远远高于传统浸渍法。这是由于 Ru 纳米粒子在“水核”中形成并处于微乳体系,保证了粒子的尺寸大小不会团聚,加入破乳剂四氢呋喃能够破坏微乳液的稳定,使粒子均匀地分散于载体上,这与表征结果一致。并且 M-Ru/NaY 催化剂在 30 min 就能够快速的完成反应,促进反应快速进行,大大提高了催化反应效率,这能够降低反应的能耗,实现绿色催化。

2.3 反应条件对催化剂性能的影响

我们深入研究了催化剂用量,反应温度,氢气压力对对苯二酚加氢活性的影响及最佳反应时间的确定。

在反应温度 150 °C,氢气压力 4.0 MPa 下,溶

表2 不同制备方法对反应的影响

Table 2 Influences of different preparation methods on reaction

Catalysts	Conversion /%	Selectivity/%				Reaction time/min
		4-Hydroxycyclohexanone	1,4-Cyclohexanediol	Cyclohexanol	Cyclohexane	
NaY	—	—	—	—	—	—
M-Ru/NaY	100	2.27	92.6	4.83	0.27	30
I-Ru/NaY	84.6	6.79	87.3	5.05	0.82	120

剂为异丙醇,分别对催化剂 M-Ru/NaY 与反应物对苯二酚的质量比(0.1 : 1, 0.2 : 1, 0.3 : 1, 0.4 :

1, 0.6 : 1) 对对苯二酚催化加氢反应的影响进行考察,结果见表3。由表3可见,随着质量比的增

表3 反应条件对催化剂性能的影响

Table 3 Influences of reaction conditions on catalytic performance

Results	Conditions														
	Catalyst dosage ($m(\text{M-Ru/NaY}) : m(\text{hydroquinone})$)					Temperature/°C					Pressure/MPa				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	120	130	140	150	160	3.4	3.7	4.0	4.3	4.5
Conversion/%	99.6	100	100	100	100	99.7	100	100	100	100	99.5	99.9	100	100	100
Selectivity/%	89.4	92.6	92.5	92.8	92.8	88.5	90.9	91.5	92.6	88.7	89.0	90.1	92.6	89.8	87.3

加,对苯二酚的转化率均为 100%,说明该催化剂具有良好的加氢效果,选择性虽逐渐增加,但在质量比 0.2 以后增加幅度不显著,这可能由于在一定反应温度下,反应物对苯二酚的量是一定的,即参

与加氢的活化分子数也是一定的。因此,考虑催化剂的经济因素和在反应体系中的传质因素^[24],催化剂 M-Ru/NaY 与反应物对苯二酚的质量比为 0.2 时,催化剂的用量较佳。

当氢气的压力为 4.0 MPa, $m(\text{M-Ru/NaY}) : m(\text{对苯二酚}) = 0.2 : 1$, 溶剂为异丙醇, 考察温度对对苯二酚催化加氢反应的影响, 结果见表 3. 由表 3 可见, 随着温度的增加, 转化率均为 100%, 而 1,4-环己二醇的选择性则随之增加, 在 150 °C 时达到 92.6%, 随后又降低, 这是由于部分产物 1,4-环己二醇过度反应生成了脱水副产物^[6]. 因此, 选取 150 °C 为最佳反应温度.

在反应温度 150 °C, $m(\text{M-Ru/NaY}) : m(\text{对苯二酚}) = 0.2 : 1$, 溶剂为异丙醇, 考察压力对对苯二酚加氢反应的影响见表 3. 由表 3 可知, 随着压力的增加, 对苯二酚的转化率为 100%, 当反应压力为 4.0 MPa 时, 1,4-环己二醇的选择性达到最大, 提高反应系统的压力, 即可提高系统氢分压, 氢分压越高, 溶液中氢浓度就越高, 则反应速率越快^[25]. 但当压力大于 4.0 MPa 时, 1,4-环己二醇的选择性会逐渐减小, 这由于产物发生了副反应. 因此, 最佳反应压力为 4.0 MPa.

在反应温度 150 °C, 氢气压力 4.0 MPa, $m(\text{M-Ru/NaY}) : m(\text{对苯二酚}) = 0.2 : 1$, 溶剂为异丙醇, 考察反应时间对对苯二酚加氢反应结果的影响, 结果如图 6 所示. 将高压反应釜刚放入油浴锅

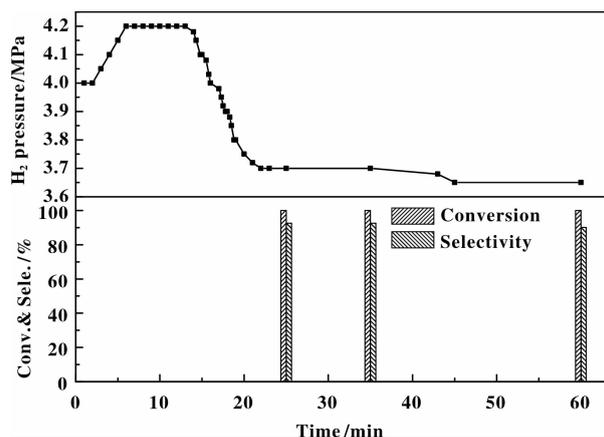


图 6 最佳反应时间确定

Fig. 6 Determine the optimal reaction time

加热时, 随着温度的上升, 压力先是增加, 过一定时间后, 反应开始, 压力逐渐降低, 在 22 min 时降至 3.7 MPa, 压力保持稳定, 在保持 15 min 后, 将试样分析, 发现对苯二酚的转化率为 100%, 1,4-环己二醇的选择性达 92.6%. 随着反应时间的延长, 反应继续, 但在反应的后期反应速率随浓度的降低而变慢^[26], 并且会发生副反应而使 1,4-环己

二醇的选择性有所降低. 所以在最佳反应时间选取 30 min, 此时 1,4-环己二醇的收率最大, 生产效率最高.

2.4 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性决定了催化剂的使用寿命. 催化剂理论上在反应过程中自身并不消耗和变化, 然而实际上在参加化学反应后, 它的某些化学物理性质会发生变化. 这一结论通过实际运用后转化率和选择性的改变得以证明^[27]. 在最佳反应条件下, 考察了 M-Ru/NaY 催化剂的稳定性见图 7.

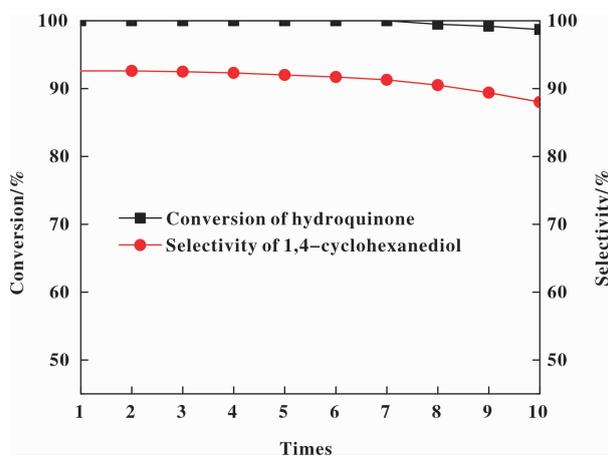


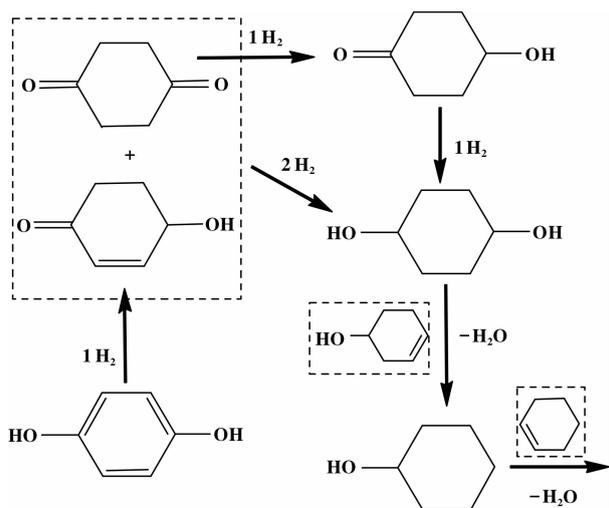
图 7 M-Ru/NaY 催化剂的稳定性

Fig. 7 Stability of the M-Ru/NaY catalyst

由图 7 可以看出, 催化剂 M-Ru/NaY 重复使用 7 次, 转化率均为 100%, 随后略有降低. 1,4-环己二醇的选择性重复使用 4 次, 仍保持在 92.6% 左右, 在反应 8 次以后, 选择性将至 90% 以下, 并在实验过程中发现反应速率也有所降低, 这说明随着催化剂使用次数的增加, 催化剂发生变化导致失活. 但由结果可见, M-Ru/NaY 催化剂在一定次数内仍保持较高的活性和选择性, 具有较好的稳定性和较长的使用寿命, 这将直接降低催化剂的成本和影响生产过程的经济效益.

2.5 反应路径的初步分析

对对苯二酚加氢反应的反应路径的初步分析如图示 2 所示. 由图示 2 可见, 对苯二酚与 1 mol H_2 反应生成不稳定的中间产物 4-羟基-2-环己烯酮和 1,4-环己二酮, 中间产物再经过深度加氢 (2 mol H_2), 生成目标产物 1,4-环己二醇; 中间产物 1,4-环己二酮与 1 mol H_2 反应生成 4-羟基环己酮, 继续加氢生成目标产物 1,4-环己二醇. Ru/NaY 具有 Bronsted 酸中心和 Lewis 酸中心^[28], 醇在 Lewis 酸



图示2 对苯二酚加氢反应的反应路径

Scheme 2 Proposed reaction routes for the hydrogenation of hydroquinone

作用下,加热可发生分子内的脱水反应^[4],即1,4-环己二醇发生副反应生成3-环己烯醇,进而快速加氢生成环己醇,环己醇继续发生脱水副反应生成环己烯,加氢生成环己烷.中间产物4-羟基-2-环己烯酮、1,4-环己二酮、3-环己烯醇和环己烯均不稳定,均快速加氢生成其他产物,故反应产物中未检测到它们.

3 结论

3.1 采用 Triton X-100/正己醇/正庚烷/RuCl₃·3H₂O 水溶液构成的微乳液,以水合肼为还原剂,制备了纳米 Ru 颗粒,再破乳将其负载于 NaY 分子筛得到 M-Ru/NaY 催化剂.经研究发现,采用微乳法制得的 Ru/NaY 催化剂平均粒径小(1~2 nm)且均一,其催化性能明显优于浸渍法.

3.2 M-Ru/NaY 催化剂在用于对苯二酚加氢制1,4-环己二醇的反应中,表现出很好的转化率和选择性,在反应温度 150 °C,氢气压力 4.0 MPa, $m(\text{M-Ru/NaY}) : m(\text{对苯二酚}) = 0.2 : 1$ 下,经 30 min 就能够快速完成反应,要优于其他相关文献所报道的研究成果,该催化剂促进反应快速进行,能够降低反应的能耗,实现绿色催化. M-Ru/NaY 催化剂具有良好的稳定性.

参考文献:

[1] GALAL A M, GUL W, SLADE D, *et al.* Synthesis and evaluation of dihydroartemisinin and dihydroartemisinin

acetal dimers showing anticancer and antiprotozoal activity [J]. *Bioor & Med Chem*, 2009, **17**(2): 741-751.

- [2] Fan Zhao-xin(范兆馨), Gu Chao-ran(顾超然), Yang Zhong-bao(杨忠保). Production process and catalyst of 1,4-cyclohexanedimethanol(1,4-环己二甲醇生产工艺及催化剂)[J]. *Petrkchem Technol*(石油化工), 2004, **33**(z1): 1029-1031.
- [3] Anon. Pharmaceutical and liquid crystal materials monomer-1,4-cyclohexanediol(医药和液晶材料单体-1,4-环己二醇)[J]. *Rea Fine Chem*(试剂与精细化学品), 2006, (2): 13-13.
- [4] a. Gao Hong-bin(高鸿宾). Organic Chemistry(有机化学(第4版))[M]. Beijing: Higher Education Press(北京:高等教育出版社), 2009, 155-349.
b. Sun Hai-jie(孙海杰), Zhu Bing(朱冰), Huang Zhen-xu(黄振旭), *et al.* Effect of the concentration of the promoter precursor ZnSO₄ on the performance of the Ru-Zn catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene(助剂前体 ZnSO₄ 浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2016, **30**(2): 105-114.
- [5] Mo Ran(莫然). Market prospects for hydroquinone(苯二酚市场前景十分乐观)[J]. *Zhejiang Chem Ind*(浙江化工), 2006, **37**(3): 38-39.
- [6] LI G X, DONG P, WANG X R, *et al.* Study of catalytic hydrogenation of 1,4-benzenediol over Ru/HY catalyst [J]. *J Mol Catal*, 2012, **26**(01): 26-31.
- [7] Li H, Ji D, Li Y, *et al.* Effect of alkaline earth metals on the liquid-phase hydrogenation of hydroquinone over Ru-based catalysts[J]. *Sol Sta Sci*, 2015, **50**: 85-90.
- [8] Wang Hong-jun(王洪军), Wang Xing-quan(汪星全), Zhang Li(张丽), *et al.* Study on the synthesis of 1,4-cyclohexanediol through catalytic hydrogenation of hydroquinone(对苯二酚催化加氢制备1,4-环己二醇的研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2010, **24**(4): 315-321.
- [9] Sun Liang(孙亮), Rong Ze-ming(荣泽明), Zhang Wen-jun(张文君), *et al.* Selective hydrogenation of hydroquinone to 1,4-cyclohexanediol over Ru-Rh/AC catalyst (Ru-Rh/AC 催化对苯二酚选择性加氢制备1,4-环己二醇)[J]. *Petrkchem Technol*(石油化工), 2013, **42**(2): 146-151.
- [10] Li Gui-xian(李贵贤), Gao Yuan(高远), Sun Lie-dong(孙烈东), *et al.* Preparation of Ru-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst and study on its catalytic performance in the hydrogenation of hydroquinone (Ru-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态催化剂的制备及其对苯二酚加氢催化性能的

- 研究)[J]. *Mod Chem Ind*(现代化工), 2017, **37**(5): 115-119.
- [11] Boutonnet M, Kizling J, Stenius P, *et al.* The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions[J]. *Coll Surf*, 1982, **5**(3): 209-225.
- [12] Li Zhao-hui(李朝晖), Dai Wei(戴伟), Fu Ji-quan(傅吉全). Advances in preparation of nano-catalyst by micro-emulsification(微乳液法制备纳米催化剂的应用研究进展)[J]. *Chem Ind Eng Prog*(化工进展), 2008, **27**(4): 499-502.
- [13] Chen Wei(陈葳), Xiao Yi-hong(肖益鸿), Zhang Ying-ying(詹瑛瑛), *et al.* Au/Fe₂O₃ Water-gas shift catalyst prepared by microemulsion method I. effect of synthesis parameters on catalyst activity(微乳法制备 Au/Fe₂O₃ 水煤气变换反应催化剂 I. 制备参数对催化剂活性的影响)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2003, **24**(11): 867-871.
- [14] Jin Xiao-ping(金小平), Cong Yu(丛昱), Zhou Zhi-jiang(周志江), *et al.* A novel deposition method for preparation of Ag/SiO₂ catalyst in microemulsions(以新的沉积方法在微乳液中制备 Ag/SiO₂ 催化剂(英文))[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2005, **26**(7): 536-538.
- [15] Eriksson S, Nylén U, Rojas S, *et al.* Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis[J]. *Appl Catal A Gener*, 2004, **265**(2): 207-219.
- [16] Gao Shuang(高爽), Yan Jian-biao(颜见标), Cong De-quan(丛德全), *et al.* Preparation of Sn-modified Ru/H-CMK-3 catalysts and their application in the hydrogenation of cinnamaldehyde(Sn改性的 Ru/H-CMK-3 催化剂的制备及其肉桂醛选择性加氢性能的研究)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2015, **37**(7): 1391-1398.
- [17] Yang Xiao-long(杨晓龙), Xia Chun-gu(夏春谷), Tang Li-ping(唐立平), *et al.* Effect of alumina support and barium oxide on the structure and catalytic activity of ruthenium catalysts for ammonia synthesis(氧化铝载体和氧化钡助剂对钌基氨合成催化剂结构和性能的影响)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2010, **26**(12): 3263-3272.
- [18] Larichev Y V, Moroz B L, Bukhtiyarov V I. Electronic state of ruthenium deposited onto oxide supports: An XPS study taking into account the final state effects[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **258**(4): 1541-1550.
- [19] Wang Zi-qing(王自庆), Chen Geng(陈赓), Lin Jian-xin(林建新), *et al.* Preparation of Ru/Ba-ZrO₂ catalyst and its performance for ammonia synthesis (Ru/Ba-ZrO₂ 催化剂的制备及其氨合成性能研究)[J]. *Acta Chim Sin*(化学学报), 2013, **71**(2): 205-212.
- [20] Shen J Y, Adnot A, Kaliaguine S. An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium[J]. *Appl Surf Sci*, 1991, **51**(1/2): 47-60.
- [21] Wang Rong(王榕), Wei Ke-mei(魏可镁), Lin Jian-xin(林建新), *et al.* Preparation of Ru/AC ammonia synthesis catalyst reduced with hydrazine hydrate(用水合肼还原的 Ru/AC 氨合成催化剂的制备)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2003, **24**(12): 929-932.
- [22] Xu San-kui(徐三魁), Wang Xiao-dong(王晓栋), Li Li-min(李利民), *et al.* Effect of supercritical methanol treatment on the properties and structures of Ru/AC catalysts(超临界甲醇处理对 Ru/C 催化剂结构及性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2010, **24**(6): 516-522.
- [23] Wei Guo-bin(卫国宾), Yang Si-yuan(杨思源), Zhang Jing-chang(张敬畅), *et al.* Supported Pd nanoparticle catalyst prepared by microemulsion method for selective hydrogenation of acetylene(微乳液法制备 Pd 负载型催化剂及其催化性能)[J]. *Petrkchem Technol*(石油化工), 2012, **41**(11): 1239-1244.
- [24] Zhang Su-juan(张素娟). Preparation of solid base catalyst for synthesis of DMC by transesterification(酯交换法合成碳酸二甲酯固体碱催化剂的制备)[D]. Master dissertation of China University of Petroleum(中国石油大学硕士论文). 2009.
- [25] Wang Zhen-xin(王振新), Zeng Chong-yu(曾崇余). Effect of hydrogen partial pressure on terephthalic acid hydrogenation(氢气分压对对苯二甲酸加氢反应的影响)[J]. *Chin Synth Fib Ind*(合成纤维工业), 2004, **27**(5): 21-23.
- [26] Wang An-jie(王安杰), Zhou Yu-zhi(周裕之), Zhao Bei(赵蓓). Chemical reaction engineering(化学反应工程学)[M]. *Beijing: Chemical Industry Press*(北京: 化学工业出版社), 2005, 29.
- [27] Li Cheng-lie(李承烈). Catalyst Deactivation(催化剂失活)[M]. *Beijing: Chemical Industry Press*(北京: 化学工业出版社), 1989, 1-3.
- [28] Gucci L, Kónya Z, Koppány Z, *et al.* Influence of pretreatment conditions on acidity of cobalt-based bimetallic systems in NaY zeolite[J]. *Catal Lett*, 1997, **44**(1): 7-10.

Preparation of Ru/NaY Nanoparticle Catalysts by Microemulsion Method for Catalytic Hydrogenation of Hydroquinone

LI Gui-xian, LI Qiang, ZENG Xiao-liang, BIAN Jie, LI Hong-wei, Yun Hong-fei
(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Using TritonX-100, *n*-hexanol, *n*-heptane and $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution to form microemulsion. The ruthenium nanoparticles were prepared by the hydrate hydrazine reducing. The demulsifier was added to the ruthenium microemulsion system, the Ru nanoparticles were loaded on the NaY to get the M-Ru/NaY catalysts. The catalysts were characterized by XRD, BET, XPS, SEM, TEM, and DSC. The results of characterization show that the M-Ru/NaY catalysts have the advantages when the average size of Ru particles is small (1 ~ 2 nm), uniformly and highly dispersed, comparing with the Ru/NaY catalysts prepared by microemulsion and impregnation for application in the hydrogenation of hydroquinone to 1,4-cyclohexanediol. The influence of reaction conditions on hydrogenation activity was investigated in detail. The results show that the optimized reaction temperature is 150 °C, hydrogen pressure is 4.0 MPa, $m(\text{M-Ru/NaY}) : m(\text{hydroquinone}) = 0.2 : 1$ and the solvent is isopropyl alcohol. Under the optimal conditions, the reaction was carried out 30 min, the M-Ru/NaY catalysts exhibited high activity. The conversion of hydroquinone was 100% and the selectivity of 1,4-cyclohexanediol was up to 92.6%. In addition, the M-Ru/NaY catalyst has good stability. Finally, the reaction pathways were also analyzed preliminarily.

Key words: microemulsion; ruthenium nanoparticles; hydroquinone; catalytic hydrogenation