

RuB-PEG 催化剂对喹啉加氢性能研究

张 晔

(赤峰学院 化学系, 内蒙古 赤峰 024001)

摘 要: 以 PEG 做稳定剂制备了 RuB 非晶态纳米催化剂. 采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)和等离子发射光谱(ICP)对催化剂进行了表征. 结果表明, RuB 以高分散态存在, 其中金属钌的平均粒径约为 2.4 nm. 该研究考察了聚合度、溶剂、催化剂用量、催化剂中钌钒比、压强和添加剂等因素对喹啉加氢反应转化率和选择性的影响, 对催化剂失活原因作了初步探讨. 该催化剂中金属的负载量低, 在较温和条件下, 对喹啉加氢表现出良好的催化活性和选择性. 以水为溶剂, 在氢气压力为 3 MPa 和反应温度为 90 °C, 喹啉与催化剂的物质的量比为 200:1 的条件下, 催化反应进行 60 min, 喹啉加氢转化率达到 98.4%, 生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性达 99.6%. TOF 值为 131.1 h^{-1} .

关 键 词: RuB 非晶态催化剂; 聚乙二醇; 喹啉加氢; 四氢喹啉

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

喹啉及其衍生物的部分加氢产物 1,2,3,4-四氢喹啉是重要的药物中间体和精细化学品^[1]. 目前, 工业上制备 1,2,3,4-四氢喹啉的方法主要有化学合成^[2]和催化加氢^[3-15]. 在催化加氢反应中, 以过渡金属为催化剂的报道较多. 过渡金属催化的喹啉加氢反应分为均相加氢和多相加氢. 多相催化加氢采用的催化剂通常以 Pd^[12]、Ni^[14]、Rh^{[13][15]}、Ru^[13-14]为活性组分的负载型催化剂. 文献[13]报道的 Ru 催化剂反应条件(10 MPa, 150 °C)较为苛刻. Bianchini 等^[16]曾探索在水/有机两相中对喹啉加氢以及将 Rh 配合物与高聚物结合使均相催化剂多相化^[17]和直接将 Ru 负载于 SiO₂上^[18]的反应研究. 虽然上述体系的反应条件不太苛刻, 但生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性不高. Yus 等^[19]用 NiCl₂-Li-Naphthalene 对喹啉进行加氢, 催化剂较为廉价, 但反应中底物与催化剂物质的量之比较小, 催化剂用量大. Delgado 等^[20]将纳米 Ru 固定于高分子材料上对喹啉进行加氢, 发现钌催化剂不易被底物和产物毒化, 但催化剂中金属 Ru 的担载量较高, 催化活性不高.

我们所述内容是采用水溶性高分子材料—聚乙二醇(PEG)做稳定剂, 制备出粒径在 3 nm 以下的非晶态 RuB-PEG 催化剂, 该催化剂制备方法简单,

金属用量小, 对喹啉加氢反应, 在温和的条件, 即可表现出良好的催化活性. 为了探明催化剂结构和活性的关系, 采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、原子发射光谱(ICP)分析等方法对催化剂进行了表征.

1 实验部分

1.1 材料

RuCl₃ · xH₂O: 购买于昆明贵金属研究所; PEG、NaBH₄、喹啉及其他溶剂均为分析纯; 喹啉经过两次蒸馏后使用; H₂纯度 > 99.99%.

1.2 催化剂的制备

称取一定量的 PEG, 放入烧瓶中, 可以微热. 然后加入一定量的 RuCl₃水溶液, 搅拌 2.0 h, 至混合均匀. 再以每分钟 3~4 滴的速度加入一定量的 NaBH₄水溶液. 使 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ru}}$ 为 8/1. Ru 在 PEG 中的质量分数为 3%, 再搅拌 30min. 然后减压蒸馏, 除去其中的水份.

1.3 催化反应

喹啉加氢反应在带磁力搅拌和温度控制的 60 mL 不锈钢高压釜中进行. 将一定量的催化剂、溶剂、喹啉, 装入高压反应釜. 以氢气置换釜内空气五次, 再充入氢气至所需的压力, 升温至设定的

温度后开始搅拌并计时. 控制搅拌速度 1 500 rpm. 反应结束后, 用乙醚萃取出反应产物. GC920 (SE—30 分析柱, 规格: 30 m × 0. 25 mm × 0. 25μm)型气相色谱仪上分析, 色谱分析数据采用面积归一法计算.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌特征

X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电镜 (TEM) 和等离子发射光谱 (ICP) 检测结果表明: 该催化剂为高分散非晶态纳米粒子, 粒径为 2.4 nm; 金属钌以 Ru⁰形式存在, 形成 RuB 合金; 硼与钌的比值 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ru}}$ 为 7.5/1, 与实验加入的比值 8/1 基本一致^[21].

2.2 影响催化活性的因素

2.2.1 PEG 聚合度对加氢的影响 我们以聚合度分别为 200、400、2 000、6 000、10 000 的 PEG 做载体制备了催化剂, 并进行催化活性实验. 结果如表 1 所示.

从表 1 看出, 用不同聚合度的 PEG 做载体制备的催化剂, 随聚合度的增大, 催化活性降低, 喹啉转化率明显降低, 对反应的选择性也有一定的影响. 这是因为聚合度越小, 同等质量的 PEG 提供的羟基越多, 催化剂的亲水性增强, 导致形成良好的水膜. 水膜的形成不仅可以和底物分子的氮原子形成氢键而有利于底物分子的吸附, 促进加氢反应的进行, 而且氢键的形成还有利于加氢产物从催化活性中心脱附, 加快反应速度^[18].

表 1 PEG 聚合度对喹啉加氢的影响
Table1 Influence of PEG polymerization degree on hydrogenation of quinoline

Degree of polymerization	Conversion(%)	1,2,3,4-Tetrahydro-quinoline selectivity(%)	TOF(h ⁻¹)
200	68.3	99.8	273.2
400	65.6	99.2	246.8
2000	62.3	98.5	236.1
6000	59.0	98.2	220.6
10000	58.4	98.3	222.3

Reaction conditions: $n_{\text{quinoline}}/n_{\text{Ru}} = 400/1$; $V_{\text{quinoline}} = 0.4 \text{ mL}$; $V_{\text{water}} = 1 \text{ mL}$; $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ MPa}$; $T = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$.

2.2.2 不同溶剂对加氢反应的影响 我们首先在不加溶剂的情况下进行实验, 结果转化率很低(见表 2). 我们又以极性大小不同的物质做溶剂. 其结果是: 溶剂的极性越大, 喹啉的转化率越高. 物质极性大小的顺序为: 水 > 乙醇 > 异丙醇 > 乙醚 > 环己烷. 反应的转化率, 与极性变化的规律一致. 这与 Sánchez-Delgado^[5]、张瑞敏^[22]等的研究结论一致. 可能由于该催化剂体系中的 PEG 含有亲水基团, 与水、醇类溶剂容易形成氢键. 金属纳米粒子周围形成的亲水环境在水中可以导致水膜的形成. 溶剂对反应的选择性也有较大的影响, 加氢生成 1, 2,3,4-四氢喹啉的选择性大小按“水 > 醇 > 醚 > 烷烃”的顺序递减. 在质子溶剂中, 尤其在水中生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性很高, 随着极性减弱或非质子溶剂, 生成 5,6,7,8-四氢喹啉和十氢喹啉的

选择性有所增加, 这是由于在质子溶剂中, 溶剂质子易和喹啉分子中的苯环形成氢键^[23], 抑制了喹啉分子中苯环在催化剂表面的吸附, 而在非质子溶剂中, 在金属粒子周围的 PEG 分子的羟基质子可以和喹啉分子的苯环形成氢键而吸附在催化剂表面, 导致 5,6,7,8-四氢喹啉和十氢喹啉的生成^[18].

2.2.3 底物与钌的物质的量比对加氢反应的影响 我们用 0.4 mL 喹啉和 1 mL 水, 在 3.0 MPa、90 °C 的条件下反应 60 min, 考察了底物与钌的比例对反应的影响, 结果见图 1. 从图 1 看出, 催化剂用量对喹啉加氢反应的选择性影响较小, 在所考察范围内, 1,2,3,4-四氢喹啉都保持较高的选择性 (>96.8%). 但催化剂用量对转化率影响较大, 当喹啉与钌物质的量之比从 400/1 降低到 200/1 时,

表 2 不同溶剂对喹啉加氢的影响

Table2 Influence of the solvent on hydrogenation of quinoline

Solvent;1.0 mL	Conversion(%)	1,2,3,4-Tetrahydro-quinoline selectivity(%)	TOF(h ⁻¹)
	26.1	99.1	95.7
Water	68.3	99.8	273.2
Ethanol	31.2	97.5	109.2
i-propanol	23.3	98.2	89.8
Diethylether	19.4	97.9	75.9
Cyclohexane	12.6	95.8	46.5

Reaction conditions: $n_{\text{quinoline}}/n_{\text{Ru}} = 400/1$; $V_{\text{quinoline}} = 0.4 \text{ mL}$; $V_{\text{Solvent}} = 1 \text{ mL}$; $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ MPa}$; $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$.

转化率由 68.3% 升高到 98.4%，催化剂用量进一步增加到喹啉与钌物质的量之比为 100/1 时，转化率略有增加. 这是因为随着催化剂用量的增加，活性中心增多，故反应速率加快，加氢反应的转化率增加；当催化剂用量达到一定值时，已能够提供足够的活性中心，继续增加催化剂用量，催化加氢的转化率无明显变化. 可见，催化剂用量有一个较合适的范围，在最佳条件下，可以保持较高反应速度.

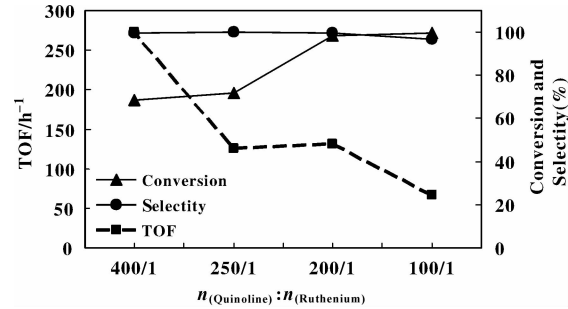


图 1 底物与钌的物质的量比对加氢反应的影响
Fig.1 Influence of substrate/Ru ratio on hydrogenation of quinoline

2.2.4 压强对加氢反应的影响 变化压强对反应的转化率有明显影响，对选择性几乎没有影响. 用 0.4 mL 喹啉、1 mL 水，使底物与催化剂中钌的物质的量比为 $n_{\text{quinoline}}/n_{\text{Ru}} = 200/1$ ，在 90 $^\circ\text{C}$ 下反应 60 min. 不同压强下的反应结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出，当压力为 1 MPa 时，喹啉加氢的转化率达到 77.4%，增加氢气的压力，喹啉的转化率快速增加，3 MPa 时，喹啉的转化率已经达到 98.4%. 因为增加氢气压力，可以使液相中氢气浓度增大，从而增加催化剂表面氢气的吸附量，加快反应速度. 但继续增大压强至 4 MPa，转化率降低. 这是因为在过高的压强下，催化剂会发生团聚而造成催化剂活

性下降. 这与文献[20]的报道是一致的.

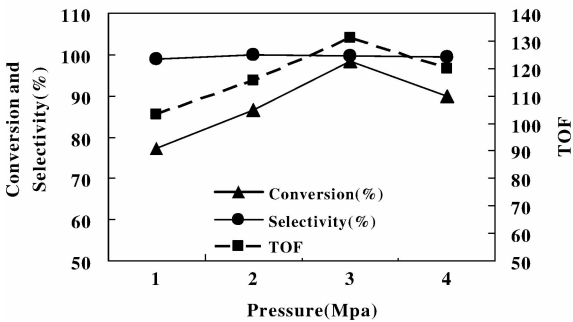


图 2 压强的影响

Fig.2 Influence of pressure on hydrogenation of quinoline

2.2.5 催化剂中钌硼含量对加氢反应的影响 以底物与钌物质的量比为 $n_{\text{quinoline}}/n_{\text{Ru}} = 400/1$ 的比例，加入 0.4 mL 喹啉和 1 mL 水，在 3 MPa、90 $^\circ\text{C}$ 下，改变催化剂中钌硼含量，反应 60 min. 实验结果证明，催化剂中钌硼含量不同，对加氢反应有一定的影响，见图 3.

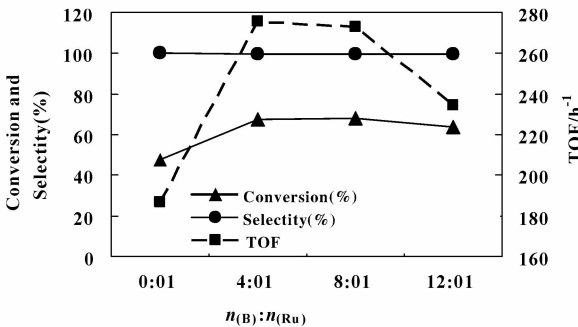
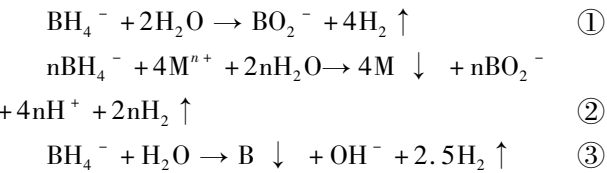


图 3 钌硼含量的影响

Fig.3 Influence of ratio of $n_{\text{B}}/n_{\text{Ru}}$ on hydrogenation of quinoline

使用硼氢化钠做还原剂，还原三氯化钌溶液，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^[24].



从实验结果看，其它条件相同时，仅变化 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ru}}$ 的比值时，选择性变化不大，转化率以 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ru}}$ 为 8/1 的最高。

另外，我们把 $n_{\text{B}}/n_{\text{Ru}}$ 为 8/1 的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。结果转化率明显下降。由此说明，硼元素的存在对提高催化剂的活性有明显的作用。

2.2.6 添加剂的影响 文献[25]报道，在喹啉加氢反应中，添加一定量的三乙基胺有利于提高转化率。我们在相同条件下($n_{\text{quinoline}}/n_{\text{Ru}} = 400/1$, 0.4 mL 喹啉, 1 mL 水, 3 MPa, 90 ℃, 反应 60 min.)添加一定量的三乙基胺，有效提高了转化率，见图 4。

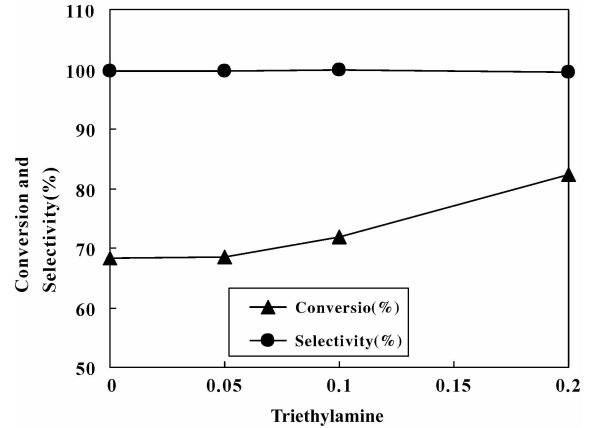


图 4 添加三乙胺的影响

Fig. 4 Influence of Triethylamine on hydrogenation of quinoline

添加一定量的冰醋酸，转化率提高更加明显，见图 5。因为加三乙基胺可促进 H_2 异裂成 H^- 和 H^+ [13]。加冰醋酸可使 N 原子质子化生成 $\text{H}:\text{N}$ ，降低生成物或中间产物对催化剂的毒化作用，两种作用均可促进加氢反应的进行 [15]。

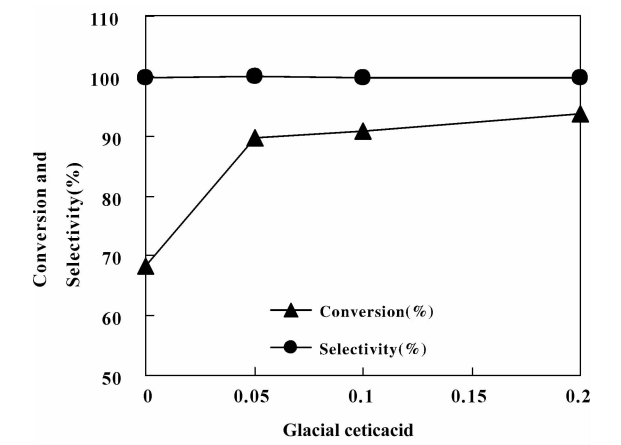


图 5 添加冰醋酸的影响

Fig. 5 Influence of glacial acetic acid on hydrogenation of quinoline

3 催化剂的循环

我们对催化剂能否循环做了简单的探讨，催化反应完成后，取出催化剂和反应物，用乙醚萃取 3 次，乙醚层用于分析产物， $\text{RuB-PEG-H}_2\text{O}$ 层用于循环，其结果总结于表 3。从表 3 可以看出，催化剂的循环效果不理想。根据文献[21]分析，导致催化活性下降的原因可能是由于催化剂被氧化引起；另一个引起催化活性下降的原因应该是纳米粒子的长大，文献[13]曾有过报道；再者由于使用的催化剂较少，在每次分离时，难免会引起催化剂流失，也会导致催化反应的产率下降。

表 3 催化剂的循环			
Table 3 Catalyst recycling results			
Frequency	Conversion(%)	1,2,3,4 - Tetrahydro-quinoline selectivity(%)	TOF(h ⁻¹)
1	98.4	99.6	131.1
2	83.8	99.3	161.0
3	63.4	99.3	121.8
4	55.4	99.7	106.3
5	42.8	99.7	82.1

4 结 论

以 PEG200 做保护剂, 制备 RuB—PEG 非晶态催化剂. 催化剂中 RuB 以高分散态存在, Ru 的平均粒径约为 2.4 nm. 在喹啉与催化剂的物质的量比为 200:1, 90℃, 3 MPa 的条件下, 以水为溶剂, 反应 60 min, 喹啉加氢的转化率为 98.4%, 主要产物 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性达 99.6%.

参考文献:

- [1] Katritzky A R, Rachwal S, Rachwal B. *Tetrahedron*. [J], 1996, **52**(48):15 031
- [2] Avemaria F, Vanderheiden S, Braäse S. *Tetrahedron*. [J], 2003, **59**(35): 6 785
- [3] Alvarado Y, Busolo M A, López-Linares F. *J. Mol. Catal. A*. [J], 1999, **142**(2):163
- [4] Rosales M, Vallejo R, Soto J J, Chacón G, González A, Conzález B. *Catal. Lett.* [J], 2006, **106**(3-4):101
- [5] Sánchez-Delgado R A, Rond n D, Andriollo A, Herrera V, Mart n G, Chaudret B. *Organometallics*. [J], 1993, **12**(11): 4 291
- [6] Wang W B, L u S M, Yang P Y, Han X W, Zhou Y G. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(35):10 536
- [7] Yang P Y, Zhou Y G. *Tetrahedron*. [J], 2004, **15**(7): 1 145
- [8] Lu S M, Han X W, Zhou Y G. *Adv. Synth. Catal.* [J], 2004, **346**(8): **909**
- [9] Fujita K, Kitatsuji C, Furukawa S, Yamaguchi R. *Tetrahedron Lett.* [J], **2004**, **45**(16): 3 215.
- [10] Busolo M A, López-Linares F, Andriollo A, Páez D E. *J. Mol. Catal. A*. [J], 2002, **189**(2): 211
- [11] Frediani P, Pistolesi V, Frediani M, Rosi L. *Inorg. Chim. Acta*. [J], 2006, **359**(3): 917
- [12] a. Campanati M, Vaccari A, Piccolo O. *J. Mol. Catal. A*. [J], 2002, **179**(1-2):287
b. Zheng Chun-zhi (郑纯智), Zhang Guo-hua (张国华), Zhao De-jian (赵德建), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2009, **23**(4): 323-328
- [13] a. Campanati M, Casagrande M, Fagiolino I, Lenarda M, Storaro L, Battagliarin M, Vaccari A. *J. Mol. Catal. A*. [J], 2002, **184**(1-2):267
b. Mu Xin-yuan (慕新元), Hu Bin (胡 斌), Xia Chu-gu (夏春谷), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2009, **23**(4): 215-221
- [14] a. Hiroshi O, Kiyotaka O, Mahito S, Yoshio I, Ryuji T, Isao M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* [J], 1990, **63**(11): 3 167
b. Xiao Xiu-jie (肖秀杰), Wang Dan-hong (王丹红), Zhang Ming-hui (张明慧), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2009, **23**(2): 112-117
- [15] Solladié-Cavallo A, Roje M, Baram, Šunjić V. *Tetrahedron Lett.* [J], 2003, **44**(46): 8 501
- [16] Rojas I, L pez Linares F, Valencia N, Bianchini C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1999, **144**: 1
- [17] Bianchini C, Frediani M, Mantovani G, Vizza F. *Organometallics*. [J], 2001, **20**: 2 660
- [18] Bianchini C, Dal Santo V, Meli A, Moneti S, Moreno M, Oberhauser W, Psaro R, Sordelli L, Vizza F. *J. Catal.* [J], 2003, **213**: 47
- [19] Alonso F, Yus M. *Adv. Synth. Catal.* [J], 2001, **343**: 188
- [20] Sánchez-Delgado R A, Machalaba N, Ng-a-qui N. *Catal. Commun.* [J], 2007, **8**: 2 115
- [21] Zhang Ye (张 晔), Fan Guang-yin (樊光银), Wang Lei (王 磊) *et al. Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报). [J], 2009, **25**(11): 2 270
- [22] Zhang Rui-min (张瑞敏), Fan Guang-yin (樊光银), LI Chen (李 诚), *et al. Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报)[J], 2008, **24** (6): 965
- [23] Sun Y P, Fu H Y, Zhang D L, *et al. Commun.* doi:10.1016/j.catcom.2010.09.005
- [24] Bu Juan (卜 娟), Wang Jian-qiang (王建强), Qiao Ming-hua (乔明华), *et al. Acta. Chimica Sinica* (化学学报)[J], 2007, **65**: 1 338
- [25] Chen Jun (陈 骏), Xue Fang (薛 芳), Fu Hai-yan (付海燕), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2007, **28**: 275

The Performance of RuB-PEG Catalyst for the Hydrogenation of Quinoline

ZHANG Ye

(*College of Chemistry, Chifeng University, Chifeng 024000, Inner Mongolia, P. R. China*)

Abstract: Amorphous RuB nano-catalyst was stabilized by poly ethylene glycol(PEG). The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), and atomic emission spectroscopy (AES). The results showed that RuB nanoparticles were highly dispersed and their average particle diameter was about 2.4 nm. The effect of degree of polymerization, solvents, the amount of catalysts, the ratio of ruthenium to boron, pressure of hydrogen and additive on the reaction was investigated. The catalyst shows the high activity and good selectivity for the hydrogenation of quinoline to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline. When water was used as solvent, the molar ratio of quinoline/Ru was 200:1, hydrogen pressure 3 MPa, and reaction temperature 90 °C in 60 min, the conversion of quinoline was up to 98.4% and the selectivity to 1,2,3,4-tetrahydroquinoline was over 99%. with the TOF value of 131.1 h^{-1} .

Key words: amorphous RuB; PEG; hydrogenation; tetrahydroquinoline