

高分散 Ru/MMT 催化剂的制备及其催化喹啉加氢性能

周丽梅^{1,2}, 付海燕¹, 李强¹, 陈华¹, 李瑞祥¹, 李贤均¹

¹四川大学化学学院有机金属络合催化研究所, 教育部绿色化学及技术重点实验室, 四川成都 610064

²西华师范大学化学化工学院, 四川南充 637002

摘要: 通过简单的离子交换法制备出高分散的蒙脱土(MMT)负载 Ru 催化剂, 采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、程序升温还原和高分辨透射电子显微镜等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 金属 Ru 在蒙脱土层间高度分散, Ru 的平均粒径约 2 nm。在喹啉加氢反应中, 该催化剂显示出很高的反应活性和选择性。在 2 MPa 和 60 °C 的温和条件下, 以水为溶剂时, Ru/MMT 催化喹啉加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性高于 96.4%, 喹啉转化率达 99.2%。当温度升高到 140 °C、压力增加到 3 MPa 时, 不需要补加催化剂就可以将喹啉一步加氢生成十氢喹啉, 选择性高达 98.1%。

关键词: 蒙脱土; 钌; 多相催化; 喹啉; 加氢; 1,2,3,4-四氢喹啉; 十氢喹啉

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of Highly Dispersed Ru/MMT Catalyst and Its Catalytic Activity for Quinoline Hydrogenation

ZHOU Limei^{1,2}, FU Haiyan¹, LI Qiang¹, CHEN Hua^{1,*}, LI Ruixiang¹, LI Xianjun¹

¹Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

²Department of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, Sichuan, China

Abstract: A highly dispersed montmorillonite-supported Ru catalyst (Ru/MMT) was prepared by the ion-exchange method and characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed reduction, and high resolution transmission electron microscopy. The results showed that Ru was well dispersed on the montmorillonite interlayers, and the average size of Ru particles was about 2 nm. The catalyst exhibited high activity in the hydrogenation of quinoline under the mild reaction conditions (60 °C, 2 MPa H₂, and H₂O as solvent). The conversion of quinoline was 99.2% and the selectivity for 1,2,3,4-tetrahydroquinoline was 96.4%. When the temperature and hydrogen pressure were increased to 140 °C and 3 MPa, respectively, quinoline could be directly hydrogenated to decahydroquinoline with the selectivity up to 98.1%.

Key words: montmorillonite; ruthenium; heterogeneous catalysis; quinoline; hydrogenation; 1,2,3,4-tetrahydroquinoline; decahydroquinoline

喹啉的部分加氢产物 1,2,3,4-四氢喹啉(1,2,3,4-THQ)及完全加氢产物十氢喹啉(DHQ)是重要的化工中间体, 广泛应用于医药、农药和染料等化工行业^[1]。采用过渡金属催化剂催化喹啉加氢生成 1,2,3,4-THQ 及 DHQ 是一种简单而可行的方法, 具有合成路线短、原料成本低等优点。喹啉的催化加氢可分为均相催化和多相催化。均相催化具有活

性高和选择性高等优点, 但是贵金属催化剂不易与产物分离, 从而限制了它的应用。因而多相催化喹啉加氢的研究显得尤为重要。实现喹啉加氢反应多相化通常有两种方式。一种是将均相催化剂通过负载实现多相化。该方法具有较高的活性和选择性, 可在一定程度上解决催化剂与产物的分离以及催化剂的流失等问题。但是, 用于喹啉加氢反应的均相

收稿日期: 2009-12-04.

联系人: 陈华. Tel/Fax: (028)85412904; E-mail: scuhchen@163.com

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973计划, G2000048008).

催化剂多数含有膦配体,而分散在载体表面、与金属配位的膦配体在空气中易被氧化,所以催化剂的制备和保存通常需要在惰性气体保护下进行.另外一种方法是不使用配体,直接将 Rh, Ru 或 Pd 等过渡金属的纳米粒子负载到无机或高分子载体上^[2-7]. Bianchini 等^[7]将 Ru 负载到 SiO₂ 载体上,虽然反应条件不很苛刻,但生成 1,2,3,4-THQ 的选择性不高,且有较多的副产物 5,6,7,8-四氢喹啉 (5,6,7,8-THQ) 生成. Sanchez-Delgado 等^[4]将 Ru 负载到 P4VPy 高分子载体上催化喹啉生成 1,2,3,4-THQ,发现钌催化剂对产物和底物的抗中毒能力较好,但催化剂中 Ru 负载量高达 10%,且活性较低.本课题组将 Ru/C^[5]和 Ru/ZrO₂·xH₂O^[6]催化剂用于喹啉加氢,在温和的条件下,均可以高选择性的生成 1,2,3,4-THQ. Campanati 等^[2]将 Rh, Ru 和 Pd 负载到 Al₂O₃ 载体上,发现 Ru/Al₂O₃ 对喹啉加氢反应无活性,只有 Rh/Al₂O₃ 和 Pd/Al₂O₃ 对该反应有活性,且生成的主产物是 1,2,3,4-THQ,即使升高温度、增大压力或者添加 Brønsted 酸或碱,1,2,3,4-THQ 也很难进一步加氢生成 DHQ. 他们认为主要原因是部分加氢产物吸附在催化剂活性中心上不易脱落,使催化剂的活性大幅度降低,故加氢产物停留在 1,2,3,4-THQ,很难进一步生成 DHQ. 若要生成 DHQ,需补充催化剂.为了解决催化剂氮中毒的问题,该课题组将 Rh 负载到柱撑蒙脱土上,得到高分散的负载型 Rh 催化剂,该催化剂在较高温度下可以一步生成 DHQ^[3].

蒙脱土 (MMT) 是膨润土矿的主要成分,其理论结构式为 (1/2Ca,Na)_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si₄O₁₀)(OH)·nH₂O. 它是一类 2:1 型层状硅酸盐粘土,具有较高的离子交换能力、膨润能力、较大的比表面积以及较强的吸附和吸收能力,因而引起了学术界和工业界的广泛兴趣^[8]. 各种金属阳离子可以通过离子交换法引入到 MMT 层间,生成高效的固体催化剂^[9-13]. Kawabata 等^[12]将 Sc³⁺引入 MMT 层间,制得 Sc³⁺/MMT 催化剂,它对 Michael 加成反应具有很高的催化活性;该课题组又将 Pd²⁺引入到 MMT 层间,再使用 KBH₄ 还原制得 Pd/MMT (其中 Pd 具有亚纳米尺寸)^[13],该催化剂催化烯丙基取代反应具有很高的活性. Kawabata 等^[12]认为 MMT 可以很好的稳定金属纳米粒子,所制备的催化剂在空气中稳定性好,并且可以使用环境友好的水作为反应溶剂.

本文通过简单的离子交换法制备了高分散的 Ru/MMT 催化剂,采用 X 射线衍射 (XRD), X 射线光电子能谱 (XPS), 程序升温还原 (TPR) 和高分辨电子显微镜 (HRTEM) 等手段对载体和催化剂进行了表征,并将该催化剂应用于喹啉加氢反应,取得了较好的结果.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MMT 购自上海四赫化工有限公司,使用前按以下方法进行预处理.称取一定量的 MMT,配成一定浓度的悬浮液 (MMT 与 H₂O 的摩尔比为 1/10),于 70 °C 回流搅拌 10 h 后静置,使用 200 目滤布过滤两次,滤液离心分离,将上层液体倾出后,在 70 °C 真空干燥 12 h,研磨后过 220 目筛备用. Al₂O₃ (山西日化所), SiO₂ (山西日化所) 和 MgO (成都科龙化工试剂厂) 均为分析纯.

制备 Ru/MMT 时,在圆底烧瓶中加入 0.5 g 预处理过的 MMT 和 1.8 ml 的 RuCl₃ 溶液 (0.083 mol/L) 及 18 ml 的水,在一定温度下搅拌 24 h 后过滤,水洗至 AgNO₃ 溶液检查不到 Cl⁻ 为止,在 60 °C 下干燥 12 h,即得 Ru³⁺/MMT. 将 Ru³⁺/MMT 分散到 10 ml 水中,缓慢滴加 10 ml 的 NaBH₄ 水溶液 (NaBH₄ 与 Ru 摩尔比为 10) 进行还原,滴加完毕后室温搅拌 12 h,过滤并水洗至中性.在 60 °C 真空干燥 12 h,研磨备用,样品记为 Ru/MMT. 经电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测定,催化剂中 Ru 的质量分数为 1.3%.

制备 Ru/Al₂O₃ 时,在装有 0.5 g Al₂O₃ 的圆底烧瓶中,加入 1.8 ml 的 RuCl₃ 溶液 (0.083 mol/L) 和 10 ml 水,室温搅拌 1 h 后,缓慢滴加 10 ml NaBH₄ 水溶液 (NaBH₄ 与 Ru 摩尔比为 10) 进行还原,滴加完毕后室温搅拌 10 h,过滤并水洗至中性.在 60 °C 真空干燥 12 h,研磨备用,样品记为 Ru/Al₂O₃. Ru/SiO₂ 和 Ru/MgO 按类似方法制备.经 ICP-AES 测定, Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂ 和 Ru/MgO 催化剂中 Ru 的质量分数分别为 2.8%, 2.9% 和 2.7%.

1.2 催化剂的表征

催化剂的结构在 Rigaku D/max-rA 型 X 射线粉末衍射仪上进行测定,使用 Cu 靶 K_α 射线 (λ = 0.154 2 nm),扫描范围 2θ = 3°~50°. XPS 测试在

Kratos XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪上进行. 催化剂的形貌及粒径大小采用 Tecnai F20 场发射电镜观察, 加速电压为 200 kV.

催化剂的还原性能采用 TPR 方法表征, 将 40 mg 样品 (20~40 目) 置于 U 形石英反应管中, 在 N_2 气流 (20 ml/min) 中升温到 400 °C 并吹扫 1 h, 然后自然降至室温, 切换为 5% H_2 -95% N_2 还原气 (20 ml/min), 以 8 °C/min 的速率程序升温, TCD 检测.

1.3 催化剂的性能评价

加氢反应在带电磁搅拌的不锈钢反应釜 (60 ml) 中进行, 依次加入所需量的喹啉、催化剂和溶剂, 用高纯 H_2 置换反应釜内空气 5 次, 充 H_2 至所需压力, 升温至所需温度后开始搅拌计时. 反应结束后将反应釜放入冰水中, 冷却后产物在 GC 920 II 型气相色谱仪 (安捷伦上海分析仪器有限公司) 上分析, 色谱柱为 SE-30 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), FID 检测器, 色谱分析数据采用面积归一化法计算.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

Ru/MMT 催化剂的 XRD 谱如图 1 所示. 由图可知, 未负载 Ru 的 MMT 层间距是 1.33 nm, 负载 Ru 后, MMT 的层间距有所增大, 说明 Ru 粒子插入到 MMT 层间. 从图中看不出金属 Ru 的衍射峰, 可能是由于 Ru 粒子太小或者是处于高度分散. 还可以看出, 离子交换温度不同, 所制备的 Ru/MMT 的层间距也有所不同. 40 °C 以上交换温度制备的催

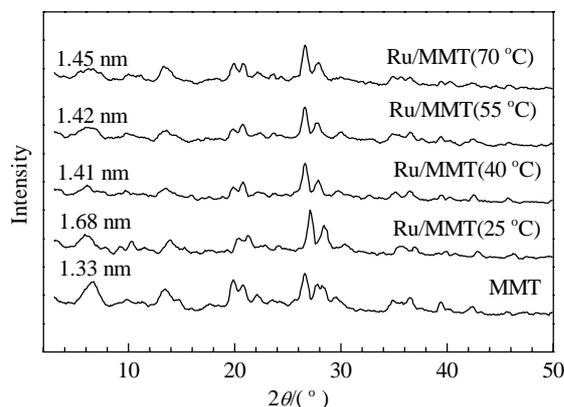


图 1 不同离子交换温度下制备的 Ru/MMT 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of the Ru/MMT catalysts prepared at different ion exchange temperatures.

化剂层间距差别不大, 而在室温时制备的样品层间距最大. 其原因可能是温度较低时, 离子交换不够充分, Ru^{3+} 在 MMT 层间分散不好, 还原时形成的金属 Ru 颗粒较大.

图 2 是 Ru/MMT (70 °C) 催化剂的 XPS 谱. 可以看出, Ru $3d_{5/2}$ 和 Ru $3d_{3/2}$ 的结合能分别为 281.4 和 285.6 eV, 比 Ru^0 的理论结合能值 (280.0 和 284.1 eV) 高 1.4~1.5 eV. 这说明所制备的催化剂中金属 Ru 是以低价氧化态形式存在的.

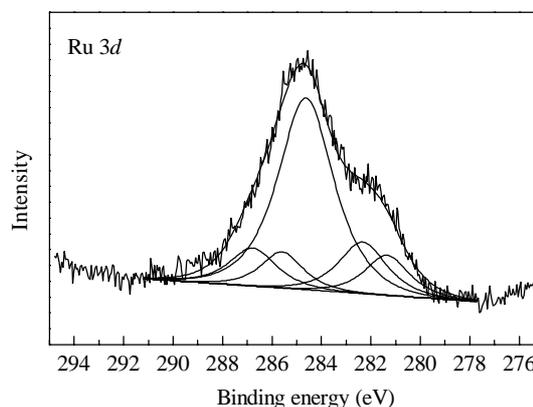


图 2 Ru/MMT 催化剂的 Ru 3d XPS 谱

Fig. 2. Ru 3d XPS profile of the Ru/MMT(70 °C) catalyst.

图 3 是不同载体负载 Ru 催化剂的 TPR 谱. 可以看出, 各催化剂的高温还原峰温度按 Ru/MMT < Ru/ Al_2O_3 < Ru/ SiO_2 < Ru/MgO 顺序逐渐升高. Ru/MMT 在 152 和 200 °C 出现两个还原峰. 低温还原峰对应于载体上分散良好的 Ru 物种的还原, 而高温还原峰则对应于结晶良好的 RuO_2 颗粒的还原^[14].

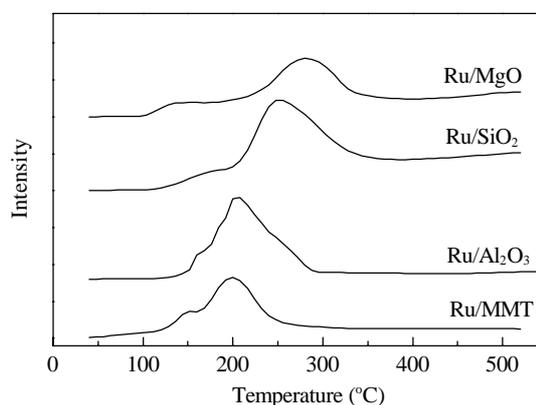


图 3 不同载体负载 Ru 催化剂的 TPR 谱

Fig. 3. TPR profiles of the Ru catalysts supported on different supports.

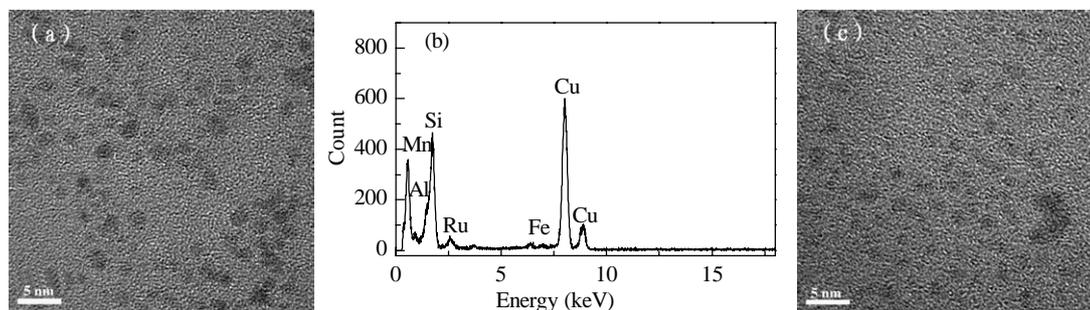


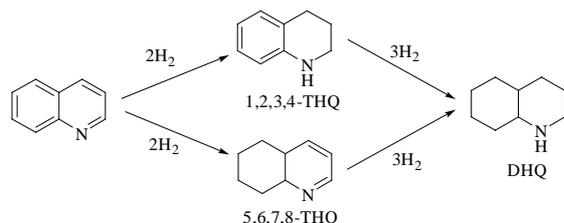
图4 Ru/MMT 催化剂的 HRTEM 照片和 EDS 分析

Fig. 4. (a) HRTEM image of the fresh Ru/MMT catalyst; (b) EDS analysis of the fresh Ru/MMT catalyst; (c) HRTEM image of the Ru/MMT catalyst after reaction.

图4是 Ru/MMT (70 °C) 催化剂的 HRTEM 照片。由图4(a)可知, Ru 颗粒在 MMT 表面上均匀分散, 其平均粒径约 2 nm。通过 X 射线能量色散谱 (EDS) 分析确定了 Ru 元素的存在 (图4(b))。从图4(c)可以看出, 反应后金属 Ru 分散仍比较均匀, 且 Ru 粒径没有明显变化。

2.2 Ru/MMT 催化剂的催化性能

喹啉加氢反应如图式1所示。其产物有 1,2,3,4-THQ, 5,6,7,8-THQ 和顺/反式 DHQ。Fish 等^[15]对喹啉均相催化加氢的机理进行了详细研究, 认为喹啉的氮原子与金属形成 η^1 配位有利于生成 1,2,3,4-



图式1 喹啉加氢反应示意图

Scheme 1. Hydrogenation of quinoline.

THQ, 而与芳香环形成 η^6 配位则有利于生成 5,6,7,8-THQ。陈华等^[5,6]通过对负载 Ru 纳米粒子催化喹啉加氢反应机理进行了研究, 认为喹啉是含氮杂环, 喹啉环氮原子所具有的孤对电子没有与环上的 π 电子共轭而显示出较强的碱性, 因而易与催化剂活性中心结合生成配位键。反应首先发生在与金属配位较强的氮环一侧, 所以该反应的主产物为 1,2,3,4-THQ, 而 5,6,7,8-THQ 量很少。文献[2]报道, 加氢产物在催化剂表面的吸附性很强不易脱落, 使催化剂的活性大幅降低, 故加氢产物停留在 1,2,3,4-THQ, 很难进一步加氢生成 DHQ, 只有补加催化剂, 才能得到 DHQ^[2,5]。

2.2.1 反应条件对喹啉加氢反应的影响

反应温度、压力和溶剂对喹啉加氢反应的影响如表1所示。由表可见, 温度低于 60 °C 时, 喹啉转化率随着温度的升高而快速升高, 而 1,2,3,4-THQ 选择性变化不大 (由 98.4% 降到 96.3%)。当温度为 60 °C 时, 喹啉转化率达到 99.2%, 1,2,3,4-THQ 的选择性为 96.4%。当温度升高到 90 °C 时, 喹啉转化率

表1 反应温度、压力和溶剂对 Ru/MMT 催化剂上喹啉加氢反应的影响

Table 1 Effect of reaction temperature, hydrogen pressure, and solvent on the hydrogenation of quinoline over the Ru/MMT catalyst

Temperature (°C)	$p(\text{H}_2)/\text{MPa}$	Solvent	Conversion (%)	Selectivity (%)		
				1,2,3,4-THQ	5,6,7,8-THQ	DHQ
20	2	H ₂ O	34.5	98.4	1.1	0.5
40	2	H ₂ O	74.8	96.3	2.5	1.2
60	2	H ₂ O	99.2	96.4	2.1	1.5
90	2	H ₂ O	99.2	89.3	3.2	7.5
60	1	H ₂ O	71.9	95.8	3.0	1.1
60	3	H ₂ O	99.8	94.8	2.2	3.0
60	2	CH ₃ OH	98.7	97.5	1.3	1.1
60	2	<i>i</i> -PrOH	60.3	97.2	1.6	1.3
60	2	tetrahydrofuran	29.0	97.3	1.2	1.5
60	2	cyclohexane	18.0	97.3	1.6	1.1

Reaction conditions: Ru 0.0036 mmol, quinoline 0.25 ml (2.1 mmol), solvent 1.75 ml, 3 h.

保持不变, 1,2,3,4-THQ 选择性有所下降, 产物中 DHQ 比例增加. 升高温度, 可以使催化剂与底物分子得到充分的活化, 有利于克服反应的能垒, 促进 1,2,3,4-THQ 进一步加氢生成 DHQ. 这与文献[3]结果一致.

从表 1 还可以看出, H₂ 压力对喹啉加氢反应也有影响. 当 H₂ 压力由 1 MPa 升高到 2 MPa 时, 喹啉转化率和 1,2,3,4-THQ 选择性均有所提高. 继续增加压力, 转化率保持不变, 1,2,3,4-THQ 的选择性稍有下降, 而 DHQ 的含量有所增加. 增大压力可以使液相中 H₂ 浓度增大, 从而增加催化剂表面 H₂ 的吸附量, 加快反应速率, 同时也有助于 DHQ 的生成.

溶剂对喹啉加氢反应活性的影响很大, 在所考察的溶剂中, 喹啉加氢的活性顺序是水>甲醇>异丙醇>四氢呋喃>环己烷. 这与文献[4,6]报道的结果一致. Sanchez-Delgado 等^[4]认为喹啉加氢反应机理属于离子反应机理, 所以极性溶剂有利于该反应的发生. Mitsudome 等^[13]的研究表明, 负载型 MMT 催化剂在水和醇等极性溶剂中可以很好地溶胀, 其层间距比在非极性溶剂中增加的更多, 这有助于反应底物进入层间与催化剂更充分地接触, 因而极性溶剂更有利于该反应的进行.

2.2.2 离子交换温度对催化剂活性的影响

离子交换温度对催化剂活性有重大影响, 其结果如表 2 所示. 随着离子交换温度的升高, 催化剂活性逐渐升高. 可能的原因是随着离子交换温度的升高, 离子交换得更充分, 这有利于钌物种的分散. 从图 1 可知, 室温离子交换条件下 Ru 物种分散较

表 2 离子交换温度对 Ru/MMT 催化剂上喹啉加氢反应的影响

Table 2 Effect of ion exchange temperature on the hydrogenation of quinoline over the Ru/MMT catalyst

Ion exchange temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		1,2,3,4-THQ	5,6,7,8-THQ	DHQ
25	53.9	98.5	0.8	0.7
40	72.8	97.3	1.8	0.9
55	94.3	98.3	1.1	0.6
70	99.2	96.4	2.1	1.5

Reaction conditions: Ru 0.0036 mmol, quinoline 0.25 ml (2.1 mmol), solvent H₂O 1.75 ml, $p(\text{H}_2) = 2.0$ MPa, 60 °C, 3 h.

差, 所形成的纳米粒子颗粒较大, 因而 MMT 的层间距比高温离子交换条件下大.

2.2.3 催化剂高活性的原因

文献中报道负载型 Ru 催化剂用于喹啉加氢反应生成 1,2,3,4-THQ 的反应条件通常为: 温度 ≥ 100 °C, H₂ 压力 3~4 MPa, 使用有机溶剂^[4,5,7]. 而本实验中制备的 Ru/MMT 催化剂在 60 °C, H₂O 为溶剂, H₂ 压力 2.0 MPa 的温和条件下, 催化喹啉加氢生成 1,2,3,4-THQ 的选择性超过 96.4%, 转化率达到 99.2%. 为了进一步探讨该催化剂高活性的原因, 使用浸渍法将 Ru 负载到常见的催化剂载体上, 并评价了其催化活性, 结果列于表 3. 可以看出, 以 MMT 为载体的催化剂的活性最高. 这可能是由于 Ru/MMT 通过离子交换法制备, 金属 Ru 分散得较好, 这一点已由 HRTEM (图 4(a)) 证实. 另外, MMT 表面的硅羟基可以与反应底物喹啉发生氢键作用, 有利于提高底物在催化剂表面的浓度, 从而提高催化剂的催化活性和选择性. 文献[2]报道, 喹啉加氢

表 3 不同载体负载 Ru 催化剂对喹啉加氢的催化活性

Table 3 Catalytic performance of Rh-based catalysts with different supports for the hydrogenation of quinoline

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%) (TOF)		
			1,2,3,4-THQ	5,6,7,8-THQ	DHQ
1	Ru/MMT	99.2	96.4 (185.9)	2.1 (4.0)	1.5 (2.9)
2	Ru/Al ₂ O ₃	37.8	99.1 (33.8)	0.9 (0.3)	0
3	Ru/SiO ₂	27.8	99.2 (24.0)	0.8 (0.2)	0
4	Ru/MgO	50.9	98.6 (46.9)	0.4 (0.2)	0
5 ^{a[3]}	Rh/PLC	10.1	9.4 (2.2)	0	0
6 ^{b[3]}	Rh/PLC	99.9	49.6 (114.9)	0	41.9 (97.0)
7 ^c	Ru/MMT	99.9	1.9 (1.8)	0	98.1 (95.3)

Reaction conditions: catalyst 28.3 mg, quinoline 0.25 ml, solvent H₂O 1.75 ml, $p(\text{H}_2) = 2.0$ MPa, 60 °C, 3 h.

TOF—Turnover frequency, defined as the moles of the product per mole of catalyst per hour.

^aReaction conditions: catalyst 2% Rh on pillared layered montmorillonite (Rh/PLC), Rh/PLC 1.125 g, quinoline 15.0 ml, *i*-propanol 135.0 ml, $p(\text{H}_2) = 2.0$ MPa, 100 °C, 2.5 h.

^bReaction conditions: 200 °C, others are the same as in entry 5.

^cReaction conditions: $p(\text{H}_2) = 3.0$ MPa, 140 °C, 6 h, others are the same as in entry 1.

产物在催化剂表面的吸附性很强不易脱落,使催化剂的活性大幅降低,所以加氢产物停留在 1,2,3,4-THQ,很难进一步加氢生成 DHQ. Campanati 等^[3]研究表明,使用高分散金属催化剂可以避免催化剂在反应中失活.表 3 列出了 Rh/PLC 催化剂^[3]催化喹啉加氢的活性数据.可以看出,在低温反应条件下,与 Rh/PLC 相比,Ru/MMT 具有更高的催化活性.升高反应温度,Ru/MMT 与 Rh/PLC 两种催化剂都可以将喹啉一步加氢生成 DHQ. Ru/MMT 催化剂在温度为 140 °C,压力为 3 MPa 的条件下,不需要补充催化剂就可以将喹啉一步加氢生成 DHQ,选择性高达 98.1%(表 3,实验 7).

2.2.4 催化剂的重复使用性能

Ru/MMT 催化剂在喹啉加氢反应中的重复使用结果见表 4.可以看出,Ru/MMT 催化剂在重复使用中喹啉的转化率呈下降趋势,而 1,2,3,4-THQ 选择性有所提高.纳米粒子的团聚^[3]或者氮杂环加氢产物在催化活性中心上的吸附^[5],会使催化剂逐渐失活.从 Ru/MMT 使用前后的分辨透射电镜照片(图 4(a)和(c))可以看出,反应后金属 Ru 的分散仍比较均匀,且粒径没有明显变化.这表明本文所观察到的催化活性下降并不是 Ru 粒子团聚所致.反应后的水溶液经 ICP-AES 分析,其金属 Ru 的流失率仅为 0.28%.因此,催化剂的失活可能是由于金属活性中心吸附了氮杂环加氢产物.

表 4 Ru/MMT 催化剂在喹啉加氢反应中的重复使用性能
Table 4 Reusability of the Ru/MMT catalyst in the hydrogenation of quinoline

Run	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		1,2,3,4-THQ	5,6,7,8-THQ	DHQ
1	99.2	96.4	2.1	1.5
2	86.0	98.0	2.0	0
3	70.1	99.0	1.5	0
4	46.8	100.0	0	0

Reaction conditions: Ru 0.0036 mmol, quinoline 0.25 ml (2.1 mmol), solvent H₂O 1.75 ml, $p(\text{H}_2) = 2.0$ MPa, 60 °C, 3 h.

3 结论

通过离子交换法将 Ru³⁺引入到 MMT 层间,并以 NaBH₄ 为还原剂进行原位还原制得高分散的纳

米金属催化剂 Ru/MMT. 该催化剂对喹啉加氢反应具有较高的催化活性,在适当条件下,可催化喹啉高选择性生成 1,2,3,4-THQ,也能高选择性地将喹啉一步加氢制备 DHQ. 该催化剂 Ru 物种分散性好,制备方法简单,可用于其它纳米金属催化剂的制备.此外,该催化剂有望应用于其他类似的加氢催化反应.

致谢 感谢清华大学化学系刘冬生教授对高分辨透射电镜测试给予的帮助.

参 考 文 献

- Katritzky A R, Rachwal S, Rachwal B. *Tetrahedron*, 1996, **52**: 15031
- Campanati M, Vaccari A, Piccolo O. *J Mol Catal A*, 2002, **179**: 287
- Campanati M, Casagrande M, Fagiolino I, Lenarda M, Storaro L, Battagliarin M, Vaccari A. *J Mol Catal A*, 2002, **184**: 267
- Sanchez-Delgado R A, Machalaba N, Ng-a-qui N. *Catal Commun*, 2007, **8**: 2115
- 陈骏, 薛芳, 付海燕, 樊光银, 袁茂林, 陈华, 李贤均. 催化学报 (Chen J, Xue F, Fu H Y, Fan G Y, Yuan M L, Chen H, Li X J. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 975
- 张瑞敏, 樊光银, 李诚, 王瑛瑛, 李瑞祥, 陈华, 李贤均. 物理化学学报 (Zhang R M, Fan G Y, Li Ch, Wang Y Y, Li R X, Chen H, Li X J. *Acta Phys-Chim Sin*), 2008, **24**: 965
- Bianchini C, Santo V D, Meli A, Moneti S, Moreno M, Oberhauser W, Psaro R, Sordelli L, Vizza F. *J Catal*, 2003, **213**: 47
- Qi L Y, Liao W S, Bi Z C. *Colloid Surf A*, 2007, **302**: 568
- Ebitani K, Kato M, Motokura K, Mizugaki T, Kaneda K. *Res Chem Inter*, 2006, **32**: 305
- Zhou C H, Tong D S, Bao M H, Du Z X, Ge Z H, Li X N. *Top Catal*, 2006, **39**: 213
- Mitsudome T, Nosaka N, Mori K, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *Chem Lett*, 2005, **34**: 1626
- Kawabata T, Mizugaki T, Ebitani K, Kaneda K. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 10486
- Mitsudome T, Nose K, Mori K, Mizugaki T, Ebitani K, Jitsukawa K, Kaneda K. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 3288
- 马兰, 贺德华. 催化学报 (Ma L, He D H. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 471
- Fish R H, Kim H S, Fong R H. *Organometallics*, 1989, **8**: 1375