



# 生物质炭负载钌催化剂催化氢化双环戊二烯

曹画画<sup>1</sup>, 沈永森<sup>1</sup>, 施旭升<sup>2</sup>, 赵婷婷<sup>1</sup>, 吴尖平<sup>2</sup>, 项飞勇<sup>2</sup>

(1.浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2.肯特催化材料股份有限公司, 浙江仙居 317300)

**摘要:** 金属催化剂在二聚双环戊二烯(DCPD)催化加氢制备桥式四氢双环戊二烯的反应中至关重要, 其催化效率决定了反应的产率和成本。以椰壳粉末炭、木质粉末炭和生物质竹炭 3 种炭源为载体、 $\text{RuCl}_3$  为前驱体, 制备了 3 种负载型钌炭(Ru/C)催化剂, 分析其对 DCPD 加氢反应的影响。结果表明: 椰壳粉末炭的 Ru/C 催化剂和木质粉末炭的 Ru/C 催化剂催化活性略低, 生物质竹炭的 Ru/C 催化剂催化活性优于商品化的 Ru/C 催化剂, 且生物质竹炭的 Ru/C 催化剂在不进一步处理的情况下可循环使用两次, 并保持催化活性; 催化剂经扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)等仪器表征发现, 生物质基 Ru/C 催化剂的比表面积高, Ru 的分散性好, Ru 与载体间的相互作用提升了催化剂的性能。结果表明生物质基 Ru/C 催化剂对双环戊二烯具有较高的催化性能和稳定性, 可有效降低桥式四氢双环戊二烯的生产成本。

**关键词:** 双环戊二烯; 桥式四氢双环戊二烯; Ru/C 催化剂; 催化氢化; 循环利用; 生物质竹炭

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)09-0746-09

## The catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene by biomass bamboo carbon-loaded catalysts

CAO Huahua<sup>1</sup>, SHEN Yongmiao<sup>1</sup>, SHI Xusheng<sup>2</sup>, ZHAO Tingting<sup>1</sup>, WU Jianping<sup>2</sup>, XIANG Feiyong<sup>2</sup>

(1.School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2.Kente Catalysts Inc, Xianju 317300, China)

**Abstract:** Metal catalysts play an essential role in the reaction of the catalytic hydrogenation of dimeric dicyclopentadiene (DCPD) to obtain endo-tetrahydrodicyclopentadiene, and their catalytic efficiency determines the yield and cost of reaction. With three carbon sources as carriers, i. e., coconut shell powdered carbon, wood powdered carbon and biomass bamboo carbon and  $\text{RuCl}_3$  as the precursor, three kinds of supported ruthenium carbon (Ru/C) catalysts were prepared, and their effects on the DCPD hydrogenation were investigated. The results suggested that the catalytic activity of Ru/C catalysts from coconut shell powdered carbon and Ru/C catalysts from wood powdered carbon was slightly low, while that of Ru/C catalysts from biomass bamboo carbon was better than that of commercial Ru/C catalysts. Besides, Ru/C catalysts from biomass bamboo carbon could be recycled twice without further treatment and the catalytic activity can be maintained. The catalysts were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD) and other instruments, which revealed that the biomass-based Ru/C catalysts had high specific surface area, good dispersion of Ru, and the interaction between Ru and the carrier enhanced the properties of catalysts. The results of this paper showed that the biomass-based Ru/C catalysts had high catalytic activity and stability for dicyclopentadiene, which could effectively reduce the production cost of endo-tetrahydrodicyclopentadiene.

**Key words:** dicyclopentadiene; endo-tetrahydrodicyclopentadiene; Ru/C catalyst; catalytic hydrogenation; recycle and reuse; biomass bamboo carbon

收稿日期: 2022-03-21 网络出版日期: 2022-05-09

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2021C01080); 浙江理工大学科学启动基金(18062144-Y)

作者简介: 曹画画(1994-), 女, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事有机合成方面的研究。

通信作者: 沈永森, E-mail: shenym@zstu.edu.cn

## 0 引言

高密度碳氢燃料具有较高的密度和体积燃烧热值,密度一般大于  $0.80 \text{ g/cm}^3$ ,体积热值最高可达  $37 \text{ MJ/L}$ ,能够作为液体推进剂,并广泛应用于导弹、火箭以及战斗机等各类航空航天飞行器中,为体积有限的导弹和火箭提供重要的动力保障<sup>[1]</sup>。桥式四氢双环戊二烯(endo-Dicyclopentadiene, endo-THDCPD)不仅是一种高能密度固体燃料<sup>[2]</sup>,也是生产挂式四氢双环戊二烯(exo-Dicyclopentadiene, exo-THDCPD)<sup>[3-4]</sup>和合成金刚烷<sup>[5]</sup>的重要原料,因此受到国内外研究人员的广泛关注。

endo-THDCPD 的合成主要以双环戊二烯(Dicyclopentadiene, DCPD)为原料进行催化加氢反应制得<sup>[6]</sup>。在催化加氢反应过程中,催化剂的合成至关重要,因此学者们对其进行了一系列研究。Bai等<sup>[7]</sup>在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  的氢气气氛下,通过直接还原铜镍铝类化合物,制备出多种铜-镍-铝催化剂。通过利用负载铜-镍-铝催化剂对 DCPD 加氢性能的研究,发现在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $2 \text{ MPa}$  条件下,使用  $\text{Cu}_1 \text{ Ni}_3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3$  催化剂的 THDCPD 产率最高。但是,该反应时间长达  $6 \text{ h}$ ,催化剂的制备条件苛刻(高温高压),具有一定危险性。此外,由于金属-载体的强相互作用会导致加氢活性的降低,从而限制了多金属催化剂的应用。Zou等<sup>[8]</sup>研究了镍合金催化剂(SRNA-4)对 DCPD 的加氢作用,结果显示 SRNA-4 比 RaneyNi 的催化活性更高;对温度和氢气压力等反应条件进行探究,发现氢气压力为  $1.5 \text{ MPa}$  时催化效果最佳。但是,该实验在操作过程中需要通过持续提供氢气来保持压力的恒定,且需经历两个反应阶段来完成( $373 \text{ K}$  反应  $1 \text{ h}$ 、 $403 \text{ K}$  反应  $4 \text{ h}$ ),最终得到 THDCPD 的产率仅为  $71.2\%$ 。由此可见,该实验存在反应时间较长、操作过程复杂等缺点。Petrukhina等<sup>[9]</sup>研究了硫化镍钼催化剂催化 DCPD 加氢反应的催化活性,并与 GO-38 商业负载催化剂进行对比,发现合成催化剂的活性高于 GO-38 商业负载催化剂。硫化镍钼催化剂对 DCPD 加氢反应需要在高温高压下进行,且其所用的过渡金属和金属硫化物催化剂会对产品造成一定污染。Jia等<sup>[10]</sup>成功制备了氮掺杂炭基金属镍催化剂,并利用该催化剂对 DCPD 加氢的催化活性进行了研究。但是,该实验中催化剂的制备和 DCPD 加氢反应都需要较高的反应条件。其中催化剂的制备在氮气保护下进行,且温度高达  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ;DCPD 加氢反应需在氢

气压力  $3 \text{ MPa}$ 、温度  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应  $12 \text{ h}$ 。由于反应成本较高,从而限制了该催化剂的应用。DCPD 的完全氢化需要高温条件,但是高温会使 DCPD 裂解,导致产率低。大部分报道的文献主要集中在对催化剂催化效率的提升而忽略了催化剂成本,催化剂制备过程复杂、催化剂价格昂贵等缺点,造成 endo-THDCPD 产品价格偏高,从而限制了其在工业上的应用,因此寻找在低温下仍然具有良好活性且价格低廉的催化剂成为关键。

多孔型炭材料是制备多相催化剂载体材料的主要部分,其中活性炭是一类具有高比表面积载体<sup>[11]</sup>。为了制备具有对 DCPD 高效催化性能的廉价催化剂,本文以 3 种碳源为载体,  $\text{RuCl}_3$  为前驱体,利用浸渍法制备了 3 种负载型钌炭(Ru/C)催化剂,研究了不同 Ru/C 催化剂对 DCPD 加氢反应的影响,并探究该催化剂对 DCPD 加氢反应的催化活性以及催化剂的可重复性,寻找最佳工艺条件。通过比较不同 Ru/C 催化剂,发现自制的 Ru/C 催化剂(CAT 3)具有更优异的催化活性、更好的可回收性,可以有效降低 endo-THDCPD 生产成本,在 DCPD 催化加氢反应中具有潜在的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

无水甲醇(分析纯,萨恩化学技术上海有限公司);无水乙醇(分析纯,杭州双林化工试剂有限公司);DCPD( $98\%$ ,安徽泽升科技有限公司);氢气( $99\%$ ,杭州今工特种气体有限公司);商品化 Ru/C 催化剂(REF 1,安徽泽升科技有限公司);自制 Ru/C 催化剂 1(CAT 1),椰壳粉末炭(比表面积约  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ ,柚子建材旗舰店);自制 Ru/C 催化剂 2(CAT 2),木质粉末炭(比表面积约  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ,净川炭宝);自制 Ru/C 催化剂 3(CAT 3),生物质竹炭(比表面积约  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ,立泽环保科技)。

### 1.2 实验仪器

HT-100FC 型  $100 \text{ mL}$  高压反应釜(上海霍桐实验仪器有限公司);N-1100 型旋转蒸发器(东京理化器械株式会社);TG16-WS 型台式高速离心机(湘仪离心机仪器有限公司);SHZ-D(III)型循环水式真空泵(上海书培实验设备有限公司);GC9790-Plus 型气相色谱仪(浙江福立分析仪器股份有限公司);3 H-2000PS1 型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET,贝士德公司仪器有限公司);DX-2700BH 型 X 射线衍射仪(XRD,丹东浩元仪器有限公司);日

立 SU8100 型扫描电子显微镜(SEM,上海天美科学仪器有限公司);PerkinElmer 8300 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP,珀金埃尔默企业管理有限公司);HR Evolution 型拉曼光谱仪(Lab Ram,上海巨纳科技有限公司);K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技公司)。

### 1.3 DCPD 的加氢催化反应过程

#### 1.3.1 Ru/C 催化剂的制备

活性炭预处理:分别将椰壳粉末炭、木质粉末炭和生物质竹炭煮沸,用去离子水清洗至洗涤液呈中性,放置于 100 °C 的真空干燥箱中干燥至恒重,保存备用;称取 5.0 g 活性炭放入 100 mL 浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液中,室温下浸渍 12 h,用去离子水洗涤、过滤,放置于 100 °C 的真空干燥箱中干燥至恒重,保存备用。

称取 1 g 预处理过的活性炭,加入 25 mL 去离子水,搅拌分散均匀,按照理论负载量配置  $\text{RuCl}_3$  前驱体水溶液,缓慢滴加于上述预处理活性炭载体中,搅拌浸渍 8 h;加入  $\text{NaBH}_4$  水溶液进行还原,在室温下充分搅拌,用布氏漏斗过滤,水洗 3 次、丙酮洗 3 次,在 110 °C 真空干燥箱中干燥 5 h,得到 3 种负载型 Ru/C 催化剂:椰壳粉末炭负载钌催化剂 CAT 1,木质粉末炭负载钌催化剂 CAT 2,生物质竹炭负载钌催化剂 CAT 3;CAT 3 在循环使用 1 次后记为 CAT 3',循环使用 4 次后记为 CAT 3''。

#### 1.3.2 DCPD 催化加氢反应

在 100 mL 聚四氟高压反应釜中,将 5 g DCPD 和 7 mL 乙醇投入反应釜中,加入 Ru/C 催化剂(催化剂按照 Ru/C 催化剂与原料的质量百分比 0.2%~0.6% 投料),密封反应釜;用氩气吹扫 10 min 以排除空气,随后通入氢气(1~3 MPa),加热搅拌(温度 60~90 °C,转速 600 r/min)。反应方程式如图 1 所示。

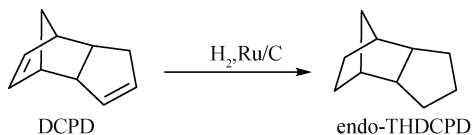


图 1 DCPD 加氢反应方程式

后处理:反应结束后,取出反应釜,冷却至室温;泄压,离心分离 Ru/C 催化剂固体,减压浓缩得到产物。

产率计算:产率由气相色谱面积归一法计算。扣除溶剂峰,GC 产率/% = 目标产物含量 × 100;分离产率/% = (得到产物质量 × 目标产物含量) / 理论产物质量 × 100。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的结构表征及分析

为确定 Ru/C 催化剂及载体的结构特征,使用 X 射线衍射(XRD)对催化剂进行物相分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,所有的 Ru/C 催化剂均呈现两个主要的衍射峰,分别位于 25.5° 和 45.0°。根据 PDF 卡片对比,在 25.5° 的宽衍射峰对应于活性炭晶面<sup>[12-14]</sup>,在 45.0° 的峰对应于 Ru 的特征衍射峰晶面;Ru/C 催化剂的 XRD 图与活性炭的 XRD 图相差一个 Ru 的特征衍射峰,这说明已成功制备出 Ru/C 催化剂,并且图中 Ru 的特征衍射峰呈现弥散状态,说明 Ru 在载体上具有较高的分散度<sup>[15-16]</sup>。

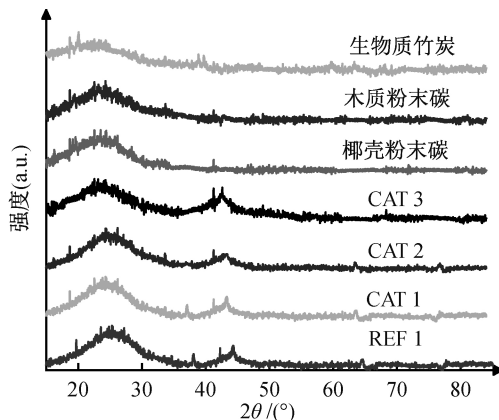


图 2 4 种 Ru/C 催化剂及载体的 XRD 谱图

为确定 Ru/C 催化剂中 Ru 的含量,对 4 种催化剂进行 ICP 测试。4 种催化剂的 Ru 含量均低于 5%,其中 REF 1 中 Ru 含量最高为 2.64%,3 种自制的催化剂中 CAT 1 的 Ru 含量最低,但总体 Ru 含量差别较小。4 种 Ru/C 催化剂的 SEM 图像与 EDS 能谱如图 3 所示。图 3 的 SEM 图显示,4 种催化剂形貌不同,REF 1 呈现颗粒状,CAT 1 和 CAT 2 呈现粉末状,CAT 3 号呈现碎木屑状,结合催化加氢研究结果,说明催化剂的形貌结构影响其性能,可以推断出呈现碎木屑状的竹炭载体所负载的金属 Ru 具有更好的分散性。从图 3 的 EDS 能谱图观察到催化剂具备金属 Ru 的元素特征峰,与图 2 的结果相吻合,说明 Ru/C 催化剂的成功制备。

EDS 能谱元素分析如表 1 所示,可以看出 CAT 1 和 CAT 2 中 Ru 的含量比较低,分别为 1.47% 与 2.21%;CAT 3 的 Ru 元素占比最高为 2.02%,原因是 CAT 3 中的 Ru 主要分散在活性炭表面<sup>[17]</sup>,有利于在氢化反应中充分发挥钌的催化性能,进一步提高催化氢化的效率。

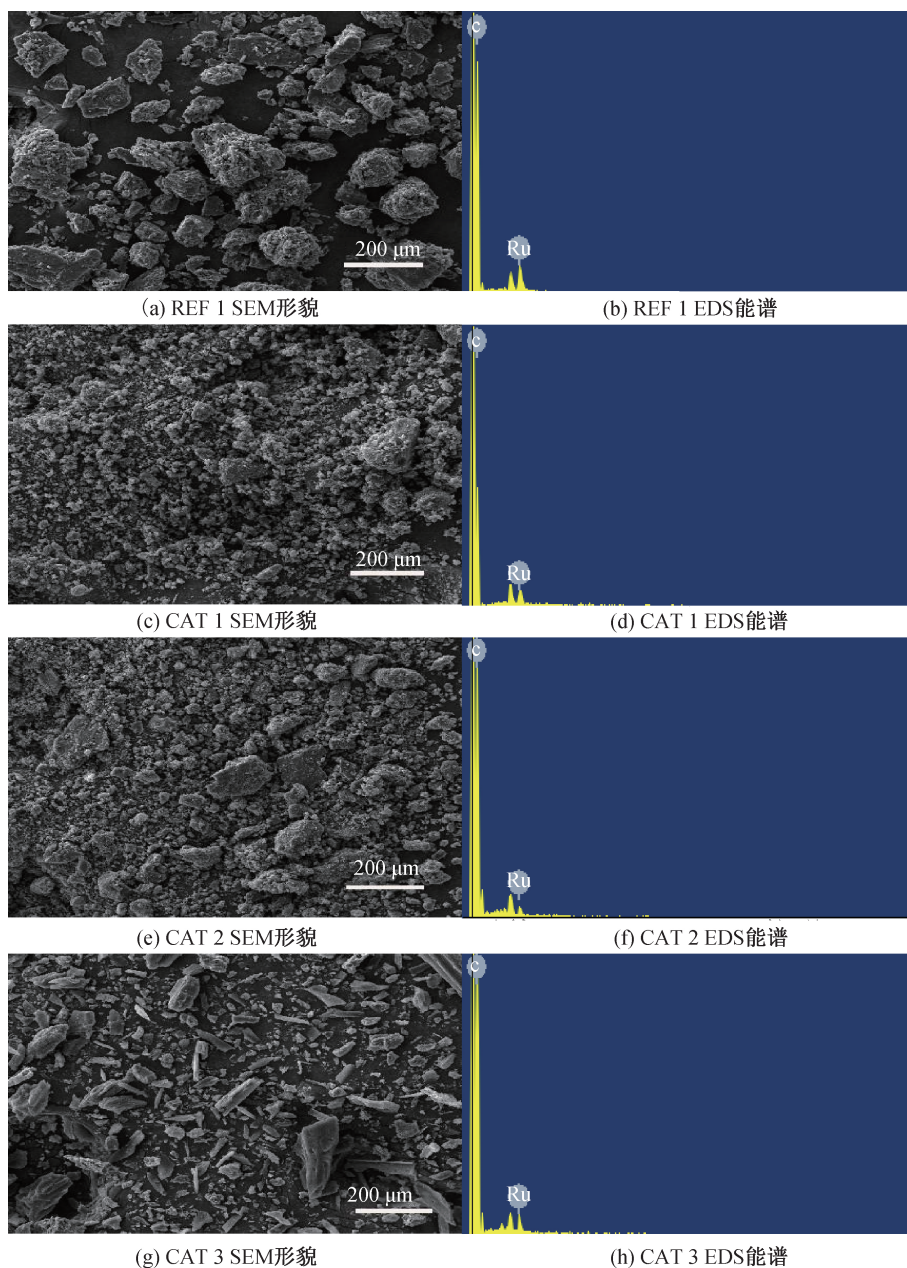


图 3 4 种 Ru/C 催化剂的 SEM 及 EDS 谱图

对 4 种 Ru/C 催化剂进行拉曼测试,结果如图 4 和表 2 所示。测试结果表明,以  $1335\text{ cm}^{-1}$  (D 带)和  $1590\text{ cm}^{-1}$  (G 带)为中心的两个显著带是 Ru/C 催化剂的炭载体的主要特征<sup>[18]</sup>;通过计算 D 带与 G 带之间的相对强度比( $I_D/I_G$ )可知催化剂的  $I_D/I_G$  比值大致相近,说明 4 种催化剂的石墨化程度相似,其中 REF 1 的  $I_D/I_G$  比值较低,非晶态炭少于另外 3 种催化剂,且石墨化程度最高;CAT 3 反应前后  $I_D/I_G$  比值变化范围较小,说明 CAT 3 具有较高的稳定性与活性<sup>[19]</sup>。以上结果表明,碳载体对负载钌催化剂的催化性能有较大影响。

表 1 4 种 Ru/C 催化剂的 EDS 能谱元素分析表

催化剂	C 元素质量百分比/%	Ru 元素质量百分比/%
REF 1	80.66	19.34
CAT 1	91.70	8.30
CAT 2	89.79	10.21
CAT 3	77.95	22.05

表 2 4 种 Ru/C 催化剂的拉曼谱图数据

样品	$I_D/I_G$
REF 1	0.98
CAT 1	1.10
CAT 2	1.03
CAT 3	1.01
CAT 3'	1.04

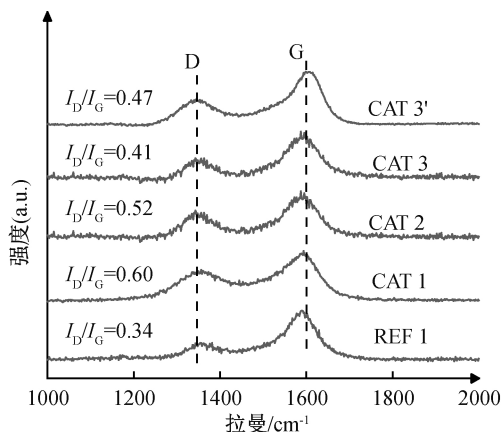


图4 4种 Ru/C 催化剂的拉曼光谱图

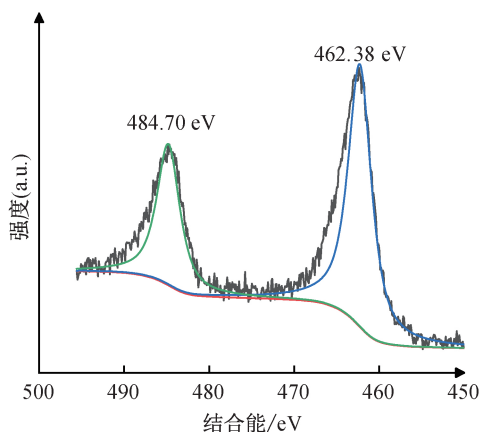
4种 Ru/C 催化剂 BET 表征结果如表 3 所示。从表 3 可知,4 种催化剂孔径大小相近,且均属于介孔范围,3 种自制催化剂的比表面积均大于 REF 1,表明不同载体负载的 Ru 使催化剂颗粒细化程度不同;CAT 3 比表面积为  $1311 \text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔径为  $4.58 \text{ nm}$ ,能够提供更多的活性位点,在氢化反应中能够使反应物充分接触活性金属 Ru<sup>[20]</sup>,从而提高 endo-THDCPD 产率;CAT 3' 反应后的比表面积减

少,说明催化反应过程中可能有部分底物吸附在孔道里,催化剂表面被堵塞,从而导致其催化活性下降,催化剂在回收之后需要进行一定的活化处理,此结论在催化剂循环利用部分及 ICP 数据得到验证。

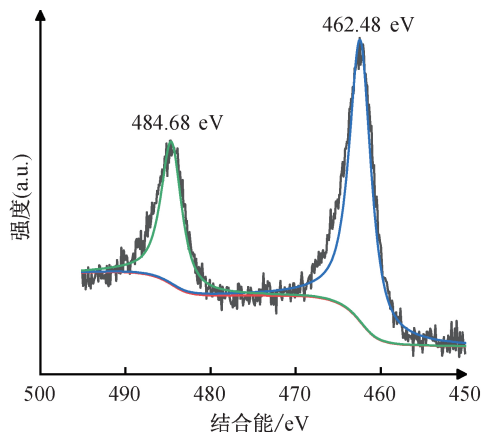
利用 XPS 探究了 Ru 在不同碳载体上的电子转移过程和价态。Ru 3p 精细图谱分析结果如图 5 所示。图 5 表明:每个 Ru 3p 精细图谱都有明显的两个峰主要为 Ru 3P<sub>1/2</sub> 与 Ru 3P<sub>3/2</sub> 对别对应  $484.7 \text{ eV}$  左右与  $462.4 \text{ eV}$  左右,分析可知负载在不同的碳载体上的 Ru 都为零价<sup>[21]</sup>,因制备过程中 RuCl<sub>3</sub> 前驱体加入了 NaBH<sub>4</sub> 水溶液进行还原,原来的 Ru<sup>3+</sup> 被还原成 Ru,故都是零价 Ru 参与后面的加氢反应。

表3 4种 Ru/C 催化剂的物理结构性质

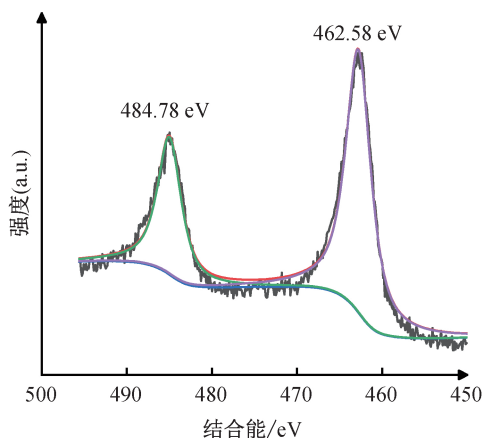
样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	朗格缪尔比表 面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
REF 1	1073	1212	5.59
CAT 1	1487	1685	4.04
CAT 2	1463	1657	4.10
CAT 3	1311	1483	4.58
CAT 3'	1094	1239	5.49



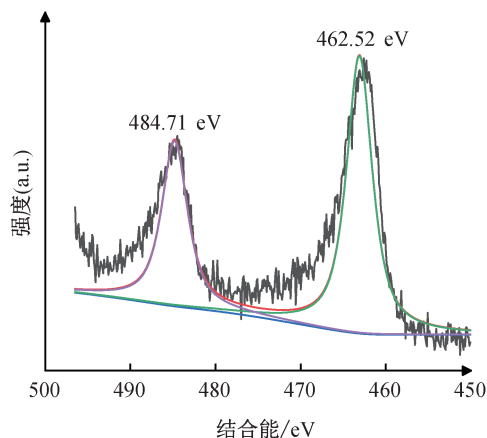
(a) REF 1 的 Ru 3P 精细谱图



(b) CAT 1 的 Ru 3P 精细谱图



(c) CAT 2 的 Ru 3P 精细谱图



(d) CAT 3 的 Ru 3P 精细谱图

图5 不同 Ru/C 催化剂的 Ru 3P 精细谱图

## 2.2 催化氢化条件的优化

### 2.2.1 不同条件下催化剂的性能

4 种不同 Ru/C 催化剂对 DCPD 加氢反应的影响如图 6 所示。由图 6 可知,不同活性炭载体制备的催化剂对 DCPD 加氢反应的影响比较大。当在反应条件 1(温度 110 °C、压力 2 MPa、时间 4 h、催化剂质量百分比 2.5%)时,4 种催化剂催化性能相

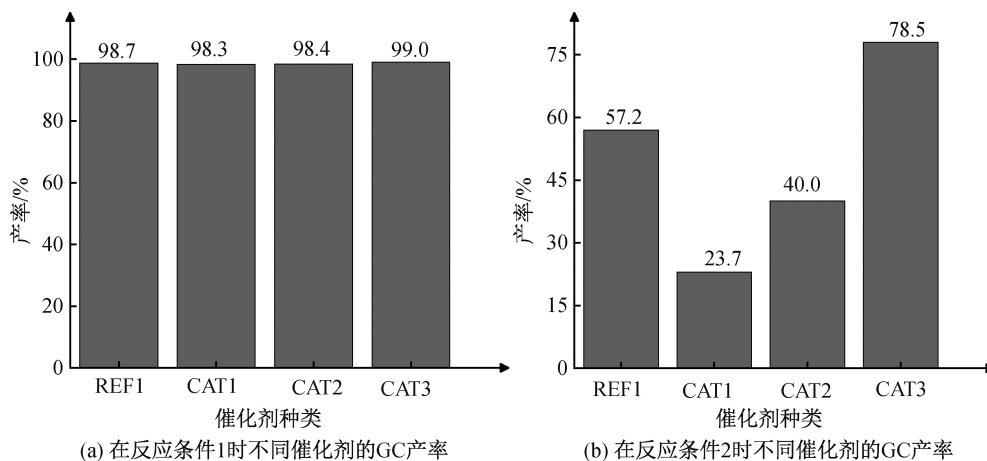


图 6 不同反应条件下不同种类催化剂的 GC 产率

对 CAT 3 催化 DCPD 加氢反应的条件进行初步筛选的结果如表 4 所示。由于甲醇乙醇的区别不大,以乙醇为溶剂,进一步考察温度、时间、氢气压力以及催化剂的量对反应的影响。从表 4 可以看出,反应产率随着温度升高而升高,当温度达到 70 °C 时,产率达到 98.0% 以上;对比实验序号 5 和 7,随着反应时间从 12 min 延长至 30 min,产率由

当,产率均达到 98% 以上;当反应条件为 2(温度 60 °C、压力 1.2 MPa、时间 20 min、催化剂质量百分比 0.2%)时,CAT 3 催化活性较高,达到 78.5%,而 CAT 1 催化的产率仅为 23.7%,活性明显下降。后续选择 CAT 3 作为 DCPD 加氢反应的催化剂,对反应条件进行优化。

70.4% 提升至 95.5%;对比实验序号 7 和 8 可以看出,氢气压力对反应有较大影响,在氢气压力达到 1.5 MPa 及以上时,产率可达 98.0% 以上;对比表 4 中实验序号 8 和 9 发现,催化剂用量较少会使产率明显降低。结合上述结果,利用正交实验对影响反应产率的 4 个因素(温度、时间、氢气压力和催化剂质量百分比)进行优化。

表 4 不同条件对 DCPD 加氢反应的影响

实验序号	CAT 3 质量百分比/%	溶剂	时间/min	温度/°C	氢气压力/MPa	GC 产率/%
1	3.2	乙醇	240	120	2.0	99.0
2	3.2	甲醇	240	120	2.0	98.0
3	1.6	乙醇	60	80	2.0	98.7
4	1.6	乙醇	30	70	1.5	98.3
5	1.6	乙醇	30	60	1.5	95.5
6	1.6	乙醇	30	50	1.5	81.9
7	1.6	乙醇	12	60	1.5	70.4
8	1.6	乙醇	12	60	1.0	51.8
9	0.8	乙醇	12	60	1.0	21.6

正交试验设计是研究多因素多水平的一种设计方法,根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的条件进行试验,可以通过有限次的实验快速找到最优的实验方案。根据上述单因素反应条件的初步筛选结果,选取反应时间、反应温度、氢气压力与催化剂质量百分比作为自由参数,每个参数包括三个水平,采用  $L_9(3^4)$  表,以 endo-THDCPD 产率为

指标进行正交结果的数据统计,全面评价 DCPD 催化氢化工艺参数的影响,并确定此反应条件的最佳组合。为确保所有水平数都是平等的,在此忽略每个因素的交互作用,每个级别在正交数组的某列中出现的次数相等,任意两列的一行级别组合只发生一次<sup>[22]</sup>。

## 2.2.2 通过正交试验优化反应条件

率并进行数据统计,具体结果见表5。

依据  $L_9(3^4)$  的试验方案进行实验,计算反应产

表5  $L_9(3^4)$ 正交试验的直观分析

试验序号	因素				GC产率/%
	质量百分比 A/%	时间 B/min	温度 C/°C	氢气压力 D/MPa	
1	0.2	20	50	1.50	27.5
2	0.2	30	60	1.75	90.2
3	0.2	40	70	2.00	96.7
4	0.4	20	60	2.00	97.9
5	0.4	30	70	1.50	95.7
6	0.4	40	50	1.75	88.7
7	0.6	20	70	1.75	98.6
8	0.6	30	50	2.00	95.1
9	0.6	40	60	1.50	98.2
均值1	71.5	74.7	70.4	73.8	
均值2	94.1	93.7	95.5	92.5	
均值3	97.3	94.5	97.0	96.6	
极差	25.8	19.9	26.6	22.7	

在正交实验结果中,极差只反映因参数本身的变化对结果的影响,极差越大,对选取的指标影响越大,敏感度越高。由表5可以看出,极差从大到小的顺序为:C、A、D、B,即影响 endo-THDCPD 产率的因素主次顺序为:反应温度、质量百分比、氢气压力、反应时间。从极差结果看出,反应温度是影响反应的主要因素,质量百分比为次要因素,反应时间对反应的影响不明显。

以表5中各列均值的最大值作为各因子的最优水平,得出最佳生产工艺为 A3B3C3D3 组合,即 CAT 3 质量百分比为 0.6%,反应时间为 40 min,反应温度为 70 °C,氢气压力为 2.00 MPa。由于最佳工艺组合不在 9 个试验当中,为进一步验证结果的准确性,对 A3B3C3D3 组合进行重复试验,结果如表6所示。观察表6,3次重复实验 GC 产率保持 98.0%以上,将得到的 endo-THDCPD 经后处理后计算分离产率发现平均的合成产率可达到 96.5%,表明该实验条件的可信度高,可应用于工业生产。

表6 最优条件下重复性实验

试验序号	GC产率/%	分离产率/%
1	98.9	95.9
2	99.1	97.4
3	98.9	96.2

## 2.2.3 催化剂循环利用

为了分析催化剂的稳定性并降低催化氢化反应的成本,本文研究了 CAT 3 和 REF 1 的循环利用实验,按照反应条件为底物 5 g、乙醇 7 mL、反应温

度 70 °C、反应时间 40 min、氢气压力 2 MPa 进行实验,结果如表7所示。从表7中可以看出,CAT 3 的稳定性良好,前3次反应中催化剂的活性相对稳定,产率保持 97.0%以上;循环3次实验中由于 Ru/C 量以及负载的金属 Ru 的损失,催化活性有所下降,产率减少到 80.0%以下;REF 1 的 Ru 含量要明显高于 CAT 3,相同投料的情况下实际反应中 Ru 的用量是 CAT 3 的 1.3 倍,但是产率确比 CAT 3 要低,且催化剂的稳定性也相对较差,循环1次时产率已经只有 70.3%,表明自制催化剂具有一定的优势。

表7 催化剂循环利用性能研究

循环次数	CAT 3 催化的 GC产率/%	REF 1 催化的 GC产率/%
原始 Ru/C	99.0	94.5
循环1次	98.2	70.3
循环2次	97.7	56.7
循环3次	79.3	—
循环4次	65.3	—

对 CAT 3 循环利用 1 次 (CAT 3') 和 4 次 (CAT 3'') 后进行 ICP 测试,得出 CAT 3 中 Ru 的含量为 2.02%,CAT 3' 中 Ru 的含量为 1.95%,CAT 3'' 中 Ru 的含量为 1.24%。检测结果表明,CAT 3 与 CAT 3' 中 Ru 的含量相差不大,而循环 4 次后的催化剂 CAT 3'' 中 Ru 含量降低,可能是由于在反应中有少量有机物吸附在活性炭表面,以及剧烈的搅拌导致 Ru 的流失,从而影响催化剂的活性。

结合表7的循环利用结果,表明 CAT 3 可直接重复利用两次。具体工业化时每次回收的催化剂需

要进行一定的后处理再投入使用,具体的活化过程有待进一步研究。将 CAT 3 与现有文献[6-8,23]中 DCPD 加氢反应使用的催化剂进行对比,结果如表 8 所示。从表 8 中可以看出,使用少量 CAT 3 能

够在低温、氢气压力较低条件下,使 DCPD 短时间内转化为 endo-DCPD。由于 CAT 3 制备过程简单、成本低、反应条件温和、效果好及可回收利用等优点,从而具有很好的应用前景。

表 8 不同催化剂对 DCPD 加氢性能对比结果

催化剂种类	用量/g	压力/MPa	温度/°C	时间/h	GC 产率/%	重复性实验/次
CuNi <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[7]</sup>	0.10	2.0	40	6	98	0
SRNA-4 <sup>[8]</sup>	0.05	1.5	130	4	98	0
Pd/C <sup>[23]</sup>	0.10	1.0	60	1	97	0
Ni/SBA-15 <sup>[6]</sup>	0.20	3.0	130	3	80	0
Ru/SBA-15 <sup>[6]</sup>	0.30	2.0	130	3	64	0
CAT 3	0.03	1.5	70	0.3	99	2

### 3 结论

本文以不同活性炭为载体,用浸渍还原法制备出 3 种 Ru/C 催化剂,考察了 Ru/C 催化剂对 DCPD 的催化加氢反应性能,并表征手段研究了 Ru/C 催化剂的表面结构和形态与催化活性之间的关系,通过设计正交试验,优化了加氢反应条件,所得主要结论如下:

a) 生物质竹炭为载体制备的 Ru/C 催化剂催化性能最好。

b) DCPD 加氢反应的最佳条件为反应温度 70 °C, 压力 2 MPa, 反应时间 40 min, CAT 3 质量百分比 0.6% 时, endo-THDCPD 产率达到 98% 及以上。

c) 自制催化剂 CAT 3 可在不进行活化处理的条件下循环使用两次并保持催化活性。

### 参考文献:

- [1] Bakke J M, Lundquist M, Långström B, et al. The endo to exo isomerisation of dicyclopentadiene [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1990, 44: 860-861.
- [2] Khan A, Ali S S, Chodimella V P, et al. Catalytic conversion of dicyclopentadiene into high energy density fuel: a brief review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(5): 1977-1988.
- [3] Zou J J, Xu Y, Zhang X W, et al. Isomerization of endo-dicyclopentadiene using Al-grafted MCM-41[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421/422: 79-85.
- [4] Huang M Y, Wu J C, Shieu F S, et al. Preparation of high energy fuel JP-10 by acidity-adjustable chloroaluminate ionic liquid catalyst[J]. *Fuel*, 2011, 90(3): 1012-1017.
- [5] Navrátilová M, Sporka K. Synthesis of adamantane on commercially available zeolitic catalysts [J]. *Applied*

- Catalysis A: General*, 2000, 203(1): 127-132.
- [6] Tamizhdurai P, Ramesh A, Krishnan P S, et al. Hydrogenation of dicyclopentadiene into endo-tetrahydrodicyclopentadiene over supported different metal catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 290: 109678.
- [7] Bai Z X, Chen X, Yang K X, et al. Hydrogenation of dicyclopentadiene resin and its monomer over high efficient CuNi alloy catalysts [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(20): 6035-6042.
- [8] Zou J J, Zhang X W, Kong J, et al. Hydrogenation of Dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4[J]. *Fuel*, 2008, 87(17/18): 3655-3659.
- [9] Petrukhhina N N, Korchagina S A, Khan O I, et al. Hydrogenation of polymeric petroleum resins in the presence of unsupported sulfide catalysts synthesized from water-soluble precursors [J]. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58(14): 1192-1197.
- [10] Jia D D, Zhao J, Tao Z P, et al. Highly dispersed Ni nanocatalysts supported by MOFs derived hierarchical N-doped porous carbon for hydrogenation of dicyclopentadiene[J]. *Carbon*, 2021, 184: 855-863.
- [11] Iwanow M, Gärtner T, Sieber V, et al. Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2020, 16: 1188-1202.
- [12] Gong X L, Zhao R, Peng M Q, et al. Experimental study on NO removal by surface activated bamboo charcoal[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, 10(2): 474-479.
- [13] Du Q S, Li D P, Long S Y, et al. Graphene like porous carbon with wood-ear architecture prepared from specially pretreated lignin precursor[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 90: 109-115.



- [14] Hoang L P, van H T, Nguyen T T H, et al. Coconut shell activated carbon/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite for the removal of rhodamine B from aqueous solution [J]. Journal of Chemistry, 2020, 2020: 9187960.
- [15] De S, Zhang J G, Luque R, et al. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(11): 3314-3347.
- [16] Feng J, Gu X C, Xue Y D, et al. Production of  $\gamma$ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 426-432.
- [17] Pinzón M, Romero A, de Lucas Consuegra A, et al. Hydrogen production by ammonia decomposition over ruthenium supported on SiC catalyst [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 94: 326-335.
- [18] Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(4): 235-246.
- [19] Lin B Y, Guo Y J, Lin J D, et al. Deactivation study of carbon-supported ruthenium catalyst with potassium promoter [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 541: 1-7.
- [20] Axet M R, Philippot K. Catalysis with colloidal ruthenium nanoparticles [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 1085-1145.
- [21] Ju Q J, Ma R G, Pei Y, et al. Ruthenium triazine composite: a good match for increasing hydrogen evolution activity through contact electrification [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(21): 2000067.
- [22] Qu F J, Jiang Z Y, Xia W Z. Evaluation and optimisation of micro flexible rolling process parameters by orthogonal trial design [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 95 (1/2/3/4): 143-156.
- [23] Hao M L, Yang B L, Wang H G, et al. Kinetics of liquid phase catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene over Pd/C catalyst [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(11): 3811-3817.

(责任编辑:张会巍)