

Ru/ZrO₂·xH₂O 催化丙酸甲酯加氢制备丙醇的反应研究

樊光银

(西华师范大学化学化工学院, 四川 南充 637002)

摘要: 文章采用共沉淀法制备了 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂对丙酸甲酯进行加氢反应研究。考察了反应时间、温度、氢气压力、搅拌速度和溶剂等因素对丙酸甲酯加氢的转化率和产物丙醇选择性的影响。结果表明, 以醇作溶剂时, 反应的活性和选择性都比较差, 丙醇的最大收率仅为 27.5%, 而以水作溶剂时丙酸甲酯的转化率高达 94.8%, 丙醇的选择性为 91.7%。催化剂可以循环使用 6 次, 活性和选择性没有明显下降, 显示了良好的工业应用前景。

关键词: 丙酸甲酯; 丙醇; 亲水性催化剂; 酯加氢

中图分类号: O643

文献标识码: A

引言

羧酸及酯的加氢和醛、酮等羰基化合物加氢相比, 反应条件相对苛刻。传统的方法是用 LiAlH₄ 作为还原剂^[1-2], 但是该试剂不但价格昂贵, 而且安全性能差。而催化加氢方法则具有高效、对环境友好等特点, 因此是目前主要采用的方法。在早期用铜、铬等^[3-4] 复合氧化物作为催化剂, 这类催化剂虽然能够将羧酸及其酯加氢成为相应的醇, 但其反应条件苛刻, 往往需要很高的压力和反应温度, 限制了其在工业上的应用。后来, 研究者发现钨催化剂具有很高的活性。在均相催化中, 主要使用钨-膦配合物作为催化剂, 但是在没有添加剂的情况下, 活性很低。Teunissen 等发现加入金属锌或者三乙胺^[5-7] 等添加剂能够明显的提高反应的活性和选择性。虽然均相催化酯加氢成功的降低了反应的温度和压力, 但是催化剂的分离和循环使用是很大的问题。另外, 由于羰基加氢后会产生水, 在均相反应中会降低反应速度, 因此很多催化体系都必须是在无水的条件下进行即使是少量的水也必须除去^[8-9]。

因此, 酯的多相催化加氢往往受到研究者的重视。由于单金属催化剂对羧酸及酯的加氢活性和选择性往

往不高^[10], 因此往往需要加入助剂来提高催化剂的活性和醇的选择性。例如采用 M-Sn/SO₂ (M = Rh, Ru, Ni) 作为催化剂成功的对乙酸酯进行了气相加氢制备乙醇^[11]。

考虑到其它粒子存在对催化剂形貌有较大影响^[12], 因此, 本文参考文献办法^[13] 采用氨水作为共沉淀剂制备 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂, 考察了反应条件对丙酸甲酯加氢的影响。研究结果表明, 在反应温度为 150℃, 氢气压力为 5.0 兆帕, 以水作溶剂, 丙酸甲酯完全转化为丙醇, 该反应体系目前尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

安捷伦 GC-6890 气相色谱仪, 超级恒温槽, 高压反应釜。RuCl₃·xH₂O (AR, 昆明贵金属研究所), 丙酸甲酯、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、1,4-二氧六环、乙二醇、氨水 (28%) (AR, 成都长联化工试剂有限公司), 以上试剂在使用前未作进一步纯化。实验用水均为去离子水, 高纯氢 (99.99%, 四川天一科技股份有限公司)。

1.2 催化剂的制备

将 1.116g RuCl₃·3H₂O 置于 500mL 三颈瓶中, 加入 250mL 水, 恒温至 50℃, 向三颈瓶中同时滴加溶有

5. 165g $ZrClO_2$ 的 80mL 水溶液和稀释至 80mL 的 3 mol/L 氨水, 开动机械搅拌, 约 1.5h 滴完后, 继续搅拌 2h 恒温陈化 8h 去离子水洗涤催化剂, 直到用硝酸银水溶液检测不到氯离子, 真空烘干。

1.3 催化加氢反应

催化加氢反应在 60 mL 带电磁搅拌的不锈钢高压釜中进行。每次实验时将 128mg 催化剂、0.2mL 丙酸甲酯和 2.0mL 溶剂加入高压釜中。闭釜后用高纯氢置换釜中空气 5 次, 充氢气至所需压力, 升温至设定温度开始搅拌并计时。反应结束后, 冷却高压釜至室温, 减压后开釜取出产物, 经过滤除去催化剂后进行产物的含量分析, 实验数据均重复二次。丙酸甲酯加氢产物用带氢火焰离子化检测器的安捷伦 GC-6890 气相色谱仪分析, 毛细管色谱柱为 PEG (30m × 0.25mm × 0.15μm, 美国 Supelco 公司)。检测器和气化室温度均为 280°C。

2 结果与讨论

2.1 反应搅拌速度的影响

在液相加氢反应中, 反应的搅拌速度起着重要作用, 它可以改进传质效果。从图 1 中可以看出, 在搅拌速度较低时, 丙酸甲酯的水解速度很快, 有大量的水解产物丙酸生成, 丙醇的选择性仅为 18.4%。随着搅拌速度增加, 丙醇选择性逐渐增加, 当达到 1000rpm 时, 基本消除了传质的影响。当搅拌转速达到 1500rpm 时, 底物完全转化, 丙醇的选择性达到最高的 82.0%。因此, 在本实验条件下, 采用 1500rpm 转速来考察其它因素的影响。

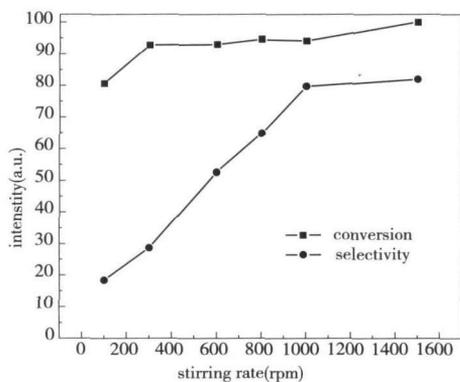


图 1 搅拌速度对丙酸甲酯加氢影响

2.2 反应时间的影响

从图 2 中可以看出, 在反应初始阶段, 丙酸甲酯转化率较快, 丙醇的选择性也较差, 随着反应时间延长, 丙醇的选择性逐渐增加, 反应 6h 后, 丙酸甲酯转化率增加到 93.6%, 丙醇选择性也逐渐增加到 96.0%。反应 12h 后, 丙酸甲酯转化率达到 100.0%, 丙醇的选择性达

99.9%。从时间规律可以看出, 在初始阶段, 丙酸甲酯加氢和水解同时进行, 但水解速度大于加氢速度, 在 3h 后, 水解产物也被快速加氢成为丙醇, 因而选择性大幅上升。在 6h 后, 仅有 6.3% 丙酸甲酯没有转化。

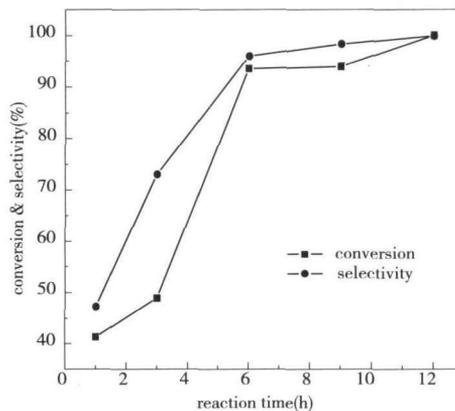


图 2 反应时间对丙酸甲酯加氢影响

2.3 氢气压力的影响

在反应温度为 150°C, 反应时间为 10h 条件下, 考察了氢气压力变化对丙酸甲酯加氢影响, 结果如图 3 所示。和温度比较, 氢气压力对丙酸甲酯加氢的影响主要体现在反应活性上。氢气压力为 2.0MPa 时, 丙酸甲酯的转化率仅为 27.1%, 选择性为 95.4%。随着氢气压力的增加, 反应的活性逐渐增加, 当到 6.0MPa 时达到最大值 94.3%。进一步增到 7.0MPa 丙酸甲酯的转化率则有稍微下降。然而, 丙醇的选择性随着压力的增加没有明显的变化, 在 6.0MPa 时达到最大值 98.7%。这可能是因为随着压力的增加催化剂活性中心吸附的氢量增加, 反应的速度加快, 但是, 过量的吸附往往导致部分活性中心被覆盖, 底物和催化剂活性中心的接触受到一定抑制, 因而反应活性降低。

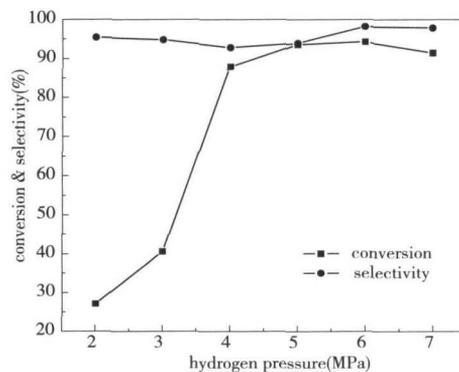


图 3 氢气压力对丙酸甲酯加氢影响

2.4 反应温度的影响

保持氢气压力为 5.0 MPa 反应时间为 6h 考察了反

应温度变化对丙酸甲酯加氢反应影响, 结果如图 4 所示。在较低的温度时, 丙酸甲酯的转化率较低, 只有 55.3%, 丙醇的选择性也很低, 大部分水解成了丙酸, 丙醇的选择性仅为 39.0%。随着温度的升高, 反应速度加快, 生成丙醇的选择性也逐渐增加。在温度为 150℃ 时出现突跃, 转化率达到 93.9%, 生成丙醇的选择性也激增到 93.6%。进一步升高温度则对丙酸甲酯的转化率和丙醇选择性影响不大。

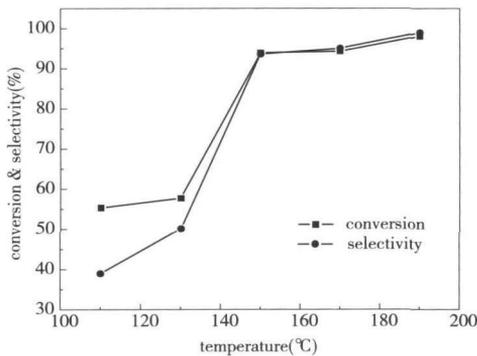


图 4 反应温度对丙酸甲酯加氢影响

2.5 溶剂的影响

本实验考察了 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂在不同溶剂中对丙酸甲酯加氢的影响。从表 1 中可以看出, 以醇作溶剂, 反应的活性和选择性都比较差。在甲醇中丙醇的收率最低, 只有 6.4%, 而在活性最高的异丙醇溶剂中, 丙醇最大收率也不过 27.5%。在非极性溶剂正己烷中, 丙酸甲酯的加氢活性仍然不高, 丙醇的收率仅为 7.0%。而在以水作溶剂时 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂显示了非常好的活性和选择性, 丙酸甲酯的转化率高达 94.8%, 丙醇的选择性也高达 91.7%。该实验中, 水作溶剂时, 催化剂的优良性能可能归结为催化剂的亲水性, 有利于底物和催化剂接触。同时, 水能够在催化剂表面形成一层水膜, 有利于底物的吸附和产物的脱附。

表 1 溶剂对丙酸甲酯加氢影响

溶剂	转化率 (%)	选择性 (%)	产率 (%)
甲醇	10.2	62.8	6.4
乙醇	40.0	18.8	7.5
异丙醇	57.6	47.8	27.5
正己烷	11.8	59.3	7.0
乙二醇	35.9	30.9	11.1
水	94.8	91.7	87.0

反应条件: 温度: 150℃, 氢气压力: 5.0 MPa 反应时间: 10h

2.6 催化剂稳定性

催化剂的稳定性测试如下进行, 每次反应完成后, 将反应液用高速离心机分离, 取出液相用气相色谱分析, 然后在催化剂中新加入去离子水和丙酸甲酯反应, 结果见表 2。催化剂循环使用 6 次后, 催化剂的活性和

选择性仍然保持较高水平, 这表明催化剂的稳定性很好, 有良好的工业应用前景。

表 2 催化剂稳定性

Runs	转化率 (%)	选择性 (%)	产率 (%)
1	91.8	98.9	90.8
2	98.6	96.0	94.7
3	98.4	95.0	93.5
4	98.5	95.0	93.6
5	98.5	94.8	93.4
6	95.1	93.7	89.1

反应条件: 温度: 150℃, 氢气压力: 5.0 MPa 反应时间: 10h

3 结束语

本文采用共沉淀方法制备了亲水性催化剂 Ru/ZrO₂·xH₂O, 考察了反应条件、溶剂等对丙酸甲酯加氢制备丙醇的影响。结果表明, 水做溶剂时能够明显提高催化剂的活性和选择性, 在温度为 150℃, 氢气压力 5.0 MPa 反应 12h 后, 丙酸甲酯的转化率高达 100.0%, 丙醇的选择性大于 99.9%。催化剂重复使用 6 次, 活性和选择性未见明显下降, 显示了良好的工业应用前景。

参考文献:

- [1] Ege S N. Organic Chemistry [M]. Lexington D. C. Health and Company, 1989.
- [2] March J. Advanced Organic Chemistry [M]. New York: Wiley/Interscience, 1992.
- [3] Adkins H. Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols [J]. Org React 1964, 8: 1-27.
- [4] Rieke R D, Thakur D S, Roberts B D, et al Fatty methyl ester hydrogenation to fatty alcohol part I correlation between catalyst properties and activity/selectivity [J]. J Am. Oil Chem. Soc 1997, 74 (4): 333
- [5] Van Engelen M C, Teunissen H T, Devries J G. Suitable Ligands for Homogeneous Ruthenium-Catalyzed Hydrogenolysis of Esters [J]. JMol Catal A, 2003, 206 (1-2): 185-192
- [6] Teunissen H T, Elsevier C J. Ruthenium Catalysed Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol [J]. Chem Commun 1997, (7): 667-668
- [7] Nomura K, Ogura H, Inanishi Y. Ruthenium Catalyzed Hydrogenation of Methyl Phenylacetate under Low Hydrogen Pressure [J]. JMol Catal A, 2002, 178 (1-2): 105-114
- [8] Lyons J E. Hydrogenation of Carboxylic Acid Anhydrides to Lactones or Esters by Homogeneous Catalysis USP, 3957827 [P]. 1976
- [9] Hsu C Y, Lyons J E. Hydrogenation of Carboxylic Acid

Anhydrides to Lactones or Esters Using a Ruthenium Trichlorostannate Catalyst USP, 4485245[P]. 1984

[10] Luo G, Yan S R, Fan K N, et al Effect of Tin on Ru-B/Y-A₂O₃ Catalyst for the Hydrogenation of Ethyl Lactate to 1, 2-Propanediol[J]. Appl Catal A Gen, 2004, 275 (1-2): 95-102

[11] Bournonville J P, Mabilon G, Candy J P, et al Surface Organometallic Chemistry on Metals Part IV. Selective Hydrogenation of Ethyl Acetate to Ethanol on

Rh-Sn/SO₂ Bimetallic Catalysts A Mechanistic Study[J]. JMol Catal 1991, 67(3): 283-294

[12] 邓建国, 金永中. 影响纳米二氧化钛制备的因素[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2007, 20(2): 81-85

[13] Wang J Q, Wang Y Z, Fan K N, et al Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ Nanocomposite Catalyst[J]. Appl Catal A, 2004, 272(1-2): 29-36

Catalytic Hydrogenation of Methyl Propionate to Propanol Alcohol over Ru/ZrO₂ · xH₂O Catalyst

FAN Guang-yin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, China)

Abstract The Ru/ZrO₂ · xH₂O catalyst prepared by coprecipitation method was able to effectively catalytic hydrogenation of methyl propionate to propanol alcohol with high yields. The effect of reaction time, temperature, hydrogen pressure, stirring rate, solvent were studied, the results showed that the reaction activity and selectivity are poor when alcohols were used as solvent, the maximum yield of propanol alcohol was only 27.5%, while using water as solvent, the conversion of methyl propionate increased to 94.8% and propanol selectivity reached 91.7%. The catalyst could be reused six times without significant decline in activity and selectivity, which indicates a good prospect for industrial application.

Key words Methyl propionate; alcohol; hydrophilic catalyst; ester hydrogenation

(上接第 310 页)

Study on Allylation Reaction of Benzaldehyde Mediated by Sn Powder in Aqueous Media

HE Lin-xin¹, FENG Jian-shen^{1,2}, LAI Chuan³, XIE Bin^{1,2}

(1 School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China

2 Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Provincial University, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China

3 School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract The allylation of benzaldehyde mediated by Sn powder in presence of lower concentration solution of acid or acid salt as catalyst promoter at room temperature was studied. The research results show that the catalysis systems composed of Sn powder with 0.1 mol · L⁻¹ acid or acid salt have catalytic activity to different extents, and the yield reaches 82.1% in presence of Sn powder in 0.1 mol · L⁻¹ p-Toluenesulfonic acid and 69.2% in presence of Sn powder in 0.1 mol · L⁻¹ sodium bitartrate.

Key words green chemistry; aqueous media; metal mediated; benzaldehyde; allylation