

肉桂醛催化选择加氢制氢化肉桂醛

郭德波¹, 杨乐夫¹, 张国强², 方荣谦¹, 蔡俊修¹

(1. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用煤质活性炭作载体, 分别用 HNO_3 、 H_2O_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行预处理, 然后用浸渍法负载 PdCl_2 在 H_2 流中还原得到 Pd/C 催化剂, 用于肉桂醛(CAL)选择加氢制氢化肉桂醛(HCAL)的反应。考查了 Pd 负载量, 反应温度和压力对加氢反应的影响, 优化了反应条件。进一步考查了助剂 Fe 、 Co 、 Ni^{II} 对反应的影响。最终, CAL 转化率为 98%, HCAL 选择性为 88%。

关键词: Pd/C 催化剂; α - β 不饱和醛; 选择加氢; 肉桂醛; 氢化肉桂醛

中图分类号: O643.322 文献标识码: A 文章编号: 1002-7351(2006)02-0025-04

Selective Catalytic Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Hydrocinnamaldehyde

GUO De-bo¹, YANG Le-fu¹, ZHANG Guo-qiang², FANG Rong-qian¹, CAI Jun-xiu¹

(1. Department of Chemistry, Xiamen University Xiamen, Xiamen Fujian 361005, China;

2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Coal-based activated carbon was pretreated with HNO_3 , H_2O_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ before selected as support. A series of Pd/C catalysts were prepared by means of impregnation and with PdCl_2 as precursor. It was reduced in H_2 stream, and applied to selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde. Effects of Pd -loading, reaction temperature and pressure were discussed. In addition, promoters of Fe , Co , Ni were introduced to the catalysts. At last proper conditions for the reaction were found, and 88% selectivity to HCAL at 98% conversion of CAL was obtained.

Key words: Pd/C catalyst; α , β -unsaturated aldehyde; selective hydrogenation; cinnamaldehyde; hydrocinnamaldehyde

氢化肉桂醛(HCAL)是一种重要的香料原料, 广泛应用于各种花香型香精, 特别是紫丁香、茉莉和玫瑰花香型香精的配制。以肉桂醛(CAL)为原料, 选择加氢还原可得到HCAL。CAL是一种典型的 α - β 不饱和醛, 其结构如图1所示。 α - β 不饱和醛的选择加氢还原反应是一个模型反应, 在反应理论的研究和工业上的应用都有着重要的意义。该类反应通常有3种反应途径:

(1)仅 $\text{C}=\text{C}$ 键加氢得到饱和醛; (2)仅 $\text{C}=\text{O}$ 键加氢得到不饱和醇; (3)2个不饱和键完全加氢得到饱和醇^[2]。因为存在着 $\text{C}=\text{C}$ 键与 $\text{C}=\text{O}$ 键的竞争还原, 常使还原产物中既包含饱和醛, 又有不饱和醇, 甚至存在过度加氢产物饱和醇。CAL加氢还原反应的流程图如图2。由图中所示: 按照反应路线(1), 仅 $\text{C}=\text{C}$ 键加氢得到氢化肉桂醛(HCAL); 由路线(2), 仅 $\text{C}=\text{O}$ 键加氢得到肉桂醇(COL); 上述二者各自继续加氢反应, 则分别按照(3)、(4)的路径生成氢化肉桂醇(HCOL), 即苯丙醇。

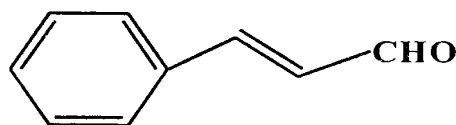


图1 肉桂醛的结构

$\text{C}=\text{C}$ 键的键能为 $615 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $\text{C}=\text{O}$ 键的键能为 $715 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[3], $\text{C}=\text{C}$ 键加氢要易于 $\text{C}=\text{O}$ 键。据报道, Pd 和 Ni 对 $\text{C}=\text{C}$ 加氢具有很高的选择性, Rh 和 Ru 对 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的加氢选择性不明显, Pt 则显示较高的 $\text{C}=\text{O}$ 加氢选择性, 而 Os 和 Ir 被公认是对 $\text{C}=\text{O}$ 加氢选择性最好的金属^[4]。在 Pd 的小颗粒上, CAL 分子可以平行吸附于金属颗粒上, 使 $\text{C}=\text{C}$ 双键加氢几率增大, 从而降低了 $\text{C}=\text{O}$ 加氢选择性。Graham R. Cairns 等人曾用 SiO_2 负载双金属基化合物 $[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I , $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) 来还原 CAL 得到 HCAL, 探讨了卤族元素对选择加氢的影响^[5]。Kam-Chung Tin 等人曾用 $\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2$ 选

收稿日期: 2005-11-20; 修回日期: 2006-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20203014)

作者简介: 郭德波(1980-), 男, 河南焦作人, 厦门大学化学系 2003 级研究生, 从事选择催化加氢研究。

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

择还原 CAL, 但 HCAL 的选择性只达到 80%^[6]。

本实验用煤质活性炭负载钯作催化剂, 选择还原 CAL 来制备 HCAL。

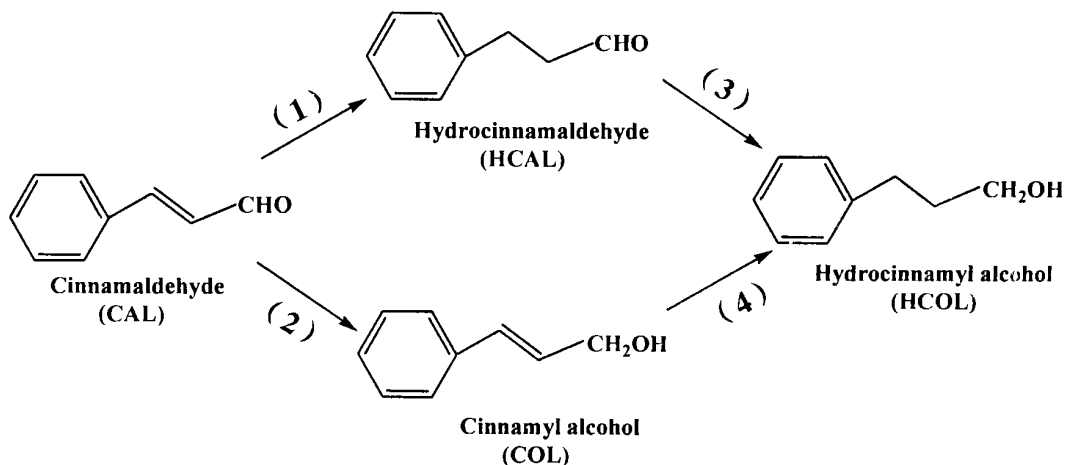


图 2 肉桂醛加氢还原流程

1 实验部分

1.1 材料和试剂

煤质活性炭, PdCl₂(分析纯), 肉桂醛(CAL), 浓 HNO₃, 浓 HCl, 高纯氢(99.99%), 高压反应釜(大连通达反应釜), 硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)(分析纯), 醋酸钴(Co(CH₃COO)₂·4H₂O)(分析纯), 醋酸镍(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O)(分析纯)。

1.2 载体和催化剂的制备

1.2.1 载体制备 粉碎并筛取 200 目的煤质活性炭, 做如下预处理: ①取 10 g 煤质活性炭在 50 mL 浓 HNO₃ 中加热至 90℃, 回流 24 h。完毕后用蒸馏水洗净, 烘干备用; ②另取 10 g 煤质活性炭, 室温下在 30% H₂O₂ 中浸渍 24 h, 用蒸馏水洗净, 烘干备用; ③再取 10 g 煤质活性炭, 室温下在 1 mol·L⁻¹ 的 Na₂S₂O₄ 溶液中浸渍 24 h, 用蒸馏水洗净, 烘干备用。

1.2.2 催化剂制备 称取计量的 PdCl₂, 用适量浓 HCl 溶解, 稀释至 pH=4, 加入 3 g 预处理过的活性炭, 浸渍过夜, 在 60℃ 下搅拌, 缓慢蒸干, 然后在 110℃ 下烘干 2 h, 制得负载量分别为 0.5%、1.0%、3.0% 和 5.0% 的催化剂前体。对于添加了助剂的催化剂, 是将 PdCl₂ 的 HCl 溶液分别与助剂 Fe(NO₃)₃、Co(CH₃COO)₂、Ni(CH₃COO)₂ 的溶液按计量混合, 亦稀释至 pH=4, 各加入 3 g 预处理过的活性炭, 干燥过程同上。催化剂前体在 40 mL·min⁻¹ H₂ 流中, 以 2℃·min⁻¹ 的速率由室温升至 450℃, 在此温度下还原 6 h, 所得催化剂用于加氢反应或表征。

1.3 催化剂活性评价

在 100 mL 不锈钢高压反应釜中, 加入 0.2 g Pd/C 催化剂, 3.0 g 肉桂醛和 50 mL 异丙醇。先用 H₂ 置换釜内空气 5 次, 在反应温度为 50~100℃ 之间进行反应, 将 H₂ 压力分别增至 0.1 MPa、0.5 MPa、1.0 MPa、2.0 MPa、3.0 MPa、4.0 MPa, 搅拌速率 900 rpm。每间隔 1 h 取样, 样品经离心后, 用 GC-950 气相色谱仪(上海计算技术研究所)分析。色谱柱为 OV101 毛细管柱, 氢焰检测器。色谱条件为: 柱温 180℃, 汽化室温度 250℃, 检测器温度 250℃; 载气 N₂, 压力 0.06 MPa。

2 结果与讨论

2.1 载体预处理对反应的影响

先在 80℃、2.0 MPa 压力下, 取不同处理方法载体的催化剂(无助剂)进行反应。下面选取负载量是 1.0% 的 Pd/C 催化剂反应的结果见表 1。从表中可知, 未作任何处理的活性炭作载体的催化剂, 使反应转

化率和选择性明显低于其它 3 种, CAL 的转化率仅为 66%, HCAL 的选择性仅为 55%。经过处理的活性炭, 其 CAL 的转化率都在 90% 以上, HCAL 的选择性也都在 80% 附近。其中 HNO_3 处理法的结果更优于另外两者。它们的差异在于, 经过氧化剂处理的活性炭, 表面积会增大, 体表生成一些氧化基团, 在浸渍过程中对 Pd 的吸附有很大的影响, 使得催化剂的性能有所不同。 HNO_3 处理法使活性炭表面获得最多的氧化基团, 因此效果更好^[7]。在后面的实验中所使用的活性炭载体均用 HNO_3 法作预处理。

2.2 负载量对反应的影响

由于 Pd 是催化反应的活性中心, 催化剂的负载量对反应有较大的影响, 选取 Pd 负载量为 0.5%、1.0%、3.0%、5.0% 的催化剂进行加氢反应, 结果见表 2。从表中可以看出, 产物中没有发现 COL, 主要副产物是过度加氢生成的 HCOL。催化剂负载量对反应的选择性的影响主要表现在过度加氢上。Pd 负载量为 5.0% 时, 反应速率较快, 但是 HCAL 的选择性并不高, 仅为 58%; 当负载量为 1.0% 时, 选择性最好, 可达 83%, 反应速率略小; 当负载量为 0.5% 时, 选择性稍有降低, 但转化率却降到 65%, 以致只有延长反应时间才能使 CAL 转化率提高, 不利于生产。

2.3 反应温度的影响

选择 Pd 负载量为 1.0% 的催化剂, 在 60~100 °C 的范围内, 在 2.0 MPa 的压力下进行反应, 其转化率及选择性结果见表 3。由表中可知, 反应温度不仅制约着反应的速率, 还对选择性有影响。在 50~100 °C 的范围内, 随着温度的升高, CAL 反应速率逐渐加快, 转化率提高; 而 HCAL 选择性却经历了一个先平后降的过程。在 50 °C 时, CAL 转化率只达到 60%; 在 100 °C 时, HCAL 选择性比 80 °C 时降低了 14%。在 80 °C 时, CAL 的反应速率、转化率和 HCAL 的选择性都达到了较好的效果。可以认为: 在高温下, 流程图 2 中 (3)、(4) 步的反应会以较快的速率向前推进, 最终生成 HCOL。而在低于 80 °C 时, 步骤 (3) 进程减缓或者停滞, 使 HCAL 选择性提高。

2.4 H_2 压力的影响

在 80 °C 时, 选择 H_2 压力为 0.1~4.0 MPa 之间进行反应, 其结果见表 4。从表中可知, H_2 压力增大, 反应速率加快。可能是由于溶液中溶解的

H_2 随压力增大而增多, 加速了反应进程。 H_2 压力低于 1.0 MPa 时, CAL 转化率太低, 不适于生产应用。同时可以看到, 常压下反应几近停滞。在超过 3.0 MPa 的压力下, H_2 选择的目标位置显得盲目无序, 使得 HCAL 选择性降低。在 2.0 MPa 压力下, CAL 转化率和 HCAL 选择性都达到了较好的效果。

2.5 助剂的影响

以过渡金属 Fe、Co、Ni 作为助剂, 其前体分别是 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 。Pd 与助剂金属的摩尔比例为 4:1, 即得到 $\text{Pd}_4\text{Fe}/\text{C}$ 、 $\text{Pd}_4\text{Co}/\text{C}$ 和 $\text{Pd}_4\text{Ni}/\text{C}$ 。其反应结果见表 5。从表中可知, 助

表 1 载体处理方法对反应的影响

预处理方法	时间 / min	转化率 / %	选择性 / %		
			HCAL	COL	HCOL
未处理	180	66	55	0	45
HNO_3	180	96	83	0	17
H_2O_2	180	93	78	0	22
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	180	92	79	0	21

表 2 Pd 负载量对反应的影响

Pd 负载量 / %	时间 / min	转化率 / %	选择性 / %		
			HCAL	COL	HCOL
5.0	120	98	58	0	42
3.0	120	98	64	0	36
1.0	180	96	83	0	17
0.5	360	65	76	0	24

表 3 温度对反应的影响

温度 / °C	时间 / min	转化率 / %	选择性 / %		
			HCAL	COL	HCOL
50	480	60	80	0	20
60	360	77	78	0	22
70	240	88	81	0	19
80	180	96	83	0	17
90	120	98	71	0	29
100	120	98	69	0	21

表 4 H_2 压力对反应的影响

压力 / MPa	时间 / min	转化率 / %	选择性 / %		
			HCAL	COL	HCOL
0.1	480	—	—	—	—
0.5	360	55	81	0	19
1.0	180	93	80	0	20
2.0	180	96	83	0	17
3.0	120	98	78	0	22
4.0	120	99	73	0	27

剂对催化剂的选择性有一定影响。添加助剂后的 Pd/C 催化剂不仅使 CAL 转化率保持在 98%，且 HCAL 选择性提高 1%~5%。尤其是 Co 的掺入，选择性达到了 88%。

3 结论

通过本次实验，我们获得了较好的 CAL 选择

加氢生成 HCAL 的反应条件：用浓 HNO₃ 处理煤质活性炭，以 1.0% 的 Pd 负载量，在 80℃ 和 2.0 MPa 压力下，反应 180 min，CAL 转化率为 96%，HCAL 的选择性达到 83%，助剂对提高 HCAL 选择性有帮助。反应中没有出现预计的肉桂醇。

1) 煤质活性炭经浓 HNO₃、30% H₂O₂ 或 1 mol·L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₈ 处理后，表面产生氧化基团，对 Pd 的吸附有益，对 CAL 转化率有很大提高，使 HCAL 选择性也有提高。

2) 当中间的 C=C 先被还原，苯环与 C=O 的共轭被破坏而不易还原；当 C=O 先还原，C=C 仍与苯环共轭，可继续反应，生成饱和醇。故认为在图 2 的反应流程中，过程(4)是一个快速反应，因此由路径(2)生成的 COL 很少停留，很快生成了最终产物 HCOL。

3) Fe、Co、Ni 助剂的加入，使 HCAL 的选择性提高。尤其是 Co 的加入，其选择性提高到了 88%。

参考文献：

- [1] 张源魁, 廖世健, 徐 筠, 等. 肉桂醛催化选择加氢反应中双金属的协同效应[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(11): 1823—1825.
- [2] F. Delbecq and P. Saute Competitive C=C and C=O Adsorption of α - β unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selective of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach [J]. J. Catal, 1995, 152: 217—236
- [3] Noller H, Lin W M. Activity and Selectivity of Ni-Cu/Al₂O₃ Catalysts for Hydrogenation of Crotonaldehyde and Mechanism of Hydrogenation [J]. J. Catal, 1984, 85: 25.
- [4] 李 涛, 李光进, 徐奕德. Sn 对肉桂醛加氢催化剂 Pt/AO₂O₃ 的修饰作用[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 219—223.
- [5] Graham R. Cairns, Ronald J. Cross, Diane Stirling Hydrogenation of Cinnamaldehyde Using Catalysts Prepared from Supported Palladium Phosphine Complexes [J]. J. Catal, 1997, 166: 89—97.
- [6] Kam-Chung Tin, Ning-Bew Wong, Rui Xiang Li, Yao-Zhong Li, Jia-Yuan Hu, Xian-Jun Li Hydrogenation of crotonaldehyde and cinnamaldehyde catalyzed by water-soluble palladium complex [J]. J. MOL CATAL A-CHEM, 1999, 137: 121—125.
- [7] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasci-Marin, and J. Rivera-Utrilla Activated Carbon Surface Modification by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments [J]. LANGMUIR, 1995, 11: 4386—4392.

表 5 添加助剂对反应的影响

助剂	时间 / min	转化率 / %	选择性 / %		
			HCAL	COL	HCOL
无	180	98	83	0	17
Fe	180	98	84	0	16
Co	180	98	88	0	12
Ni	180	98	85	0	15