

糠酸一步催化法制备四氢糠酸甲酯

李浙齐¹, 姜文凤^{2*}, 王慧龙

(1. 大连交通大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116023; 2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116023)

摘要: 以糠酸、甲醇、氢气为原料, 采用连续流动固定床微反应器, Pd-Ni/ γ -Al₂O₃为催化剂, 使糠酸一步加氢甲酯化生成 α -四氢糠酸甲酯. 研究了反应的温度, 压力, 气、液体流速, 进料流量等因素对催化反应的影响. 结果表明: 在1.5 MPa, 250℃, 氢气空速3300 h⁻¹, 液体空速3.0 h⁻¹ (氢油比为50)时, 糠酸转化率为96.6%, 四氢糠酸甲酯的选择性97.2.0%, 产率94.0%. 催化剂稳定性较好, 连续运转280小时后未见活性下降. 该反应体系活性高, 选择性好, 反应压力低, 催化剂性能稳定, 操作简单, 产物易分离.

关键词: 糠酸; 四氢糠酸甲酯; 加氢甲酯化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

四氢糠酸甲酯是重要的医药中间体和溶剂. 文献报道的制备方法都是按加氢、酯化两步完成. 一种是先采用多种催化剂将糠酸催化加氢成四氢糠酸^[1-4], 再用重氮甲烷甲酯化^[5]; 重氮甲烷是一种剧毒、易爆、沸点较低(-24℃)的化合物, 实际应用很不方便; 不同加氢催化剂的活性、选择性相差较大. 另一种是先酯化后加氢. 首先将糠酸溶于甲醇中, 加入浓硫酸后加热煮沸酯化四小时, 然后冷却、水洗、中和、蒸馏, 生成糠酸甲酯, 再用雷尼镍作催化剂, 于10.0 MPa下高压釜中加氢^[3]. 反应条件苛刻, 产物分离麻烦, 制备过程消耗大量强酸强碱, 对设备的要求较高, 只能间歇式操作. 糠醛多相催化加氢制备糠醇的研究国内曾有报道^[6-9], 而糠酸一步催化选择性加氢甲酯化制备四氢糠酸甲酯的研究国内外尚未见报道.

本文选用连续流动固定床微反装置, 以Pd-Ni/ γ -Al₂O₃为催化剂, 研究了糠酸加氢甲酯化制备四氢糠酸甲酯的反应, 考察了反应温度、压力、氢气空速、液态空速、反应进料流量等因素对反应的影响, 以及催化剂的稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

载体是自制的 γ -Al₂O₃ (BET比表面积为85 m²/g, 粒径0.45-0.90 mm), Ni(NO₃)₂·6H₂O为上海

化学试剂厂生产的分析纯. PdCl₂ (购自John Matthey公司), 甲醇是沈阳化学试剂厂生产的分析纯. 加氢甲酯化产物离线分析采用Agilent4890D气相色谱仪, 30米FFAP毛细管柱, FID检测器. 定性分析采用Agilent公司6890-5973 N型色-质谱联用仪.

1.2 催化剂的制备

采用浸渍方法制备负载催化剂. 先将自制的 γ -Al₂O₃在马弗炉中于750℃下焙烧4 h, 自然冷却后, 浸入含有金属氯化物和硝酸盐的溶液中. 然后将浸渍有金属硝酸盐、氯化物的催化剂在室温下晾干, 在120℃下烘干4 h, 接着在350℃下焙烧4 h. 金属Pd负载量为0.5%, Ni:Pd重量比为1:1.

1.3 糠酸催化加氢甲酯化反应

加氢反应在连续流动固定床微型反应器上进行. 反应器内径为5 mm, 长40 cm的不锈钢体. 催化剂装量1.0 g (1.5 ml). 催化剂于350℃通入纯氢气原位还原4 h. 糠酸甲醇溶液由SZB-2双柱塞型微型泵定量泵入气液混合预热罐, 氢气经脱水和脱氧净化后经由质量流量计计量, 通入气液混合预热罐后再进入反应器.

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

图1列出了不同温度对Pd-Ni/ γ -Al₂O₃催化剂上糠酸加氢甲酯化反应性能的影响. 在实验温度范

围内,糠酸的转化率随反应温度的升高而增大,200 ℃时转化率达到最大值;产物四氢糠酸甲酯的选择性也随温度的升高而增大,在 250 ℃时达到最佳.综合转化率和选择性的影响,四氢糠酸甲酯的产率,在反应温度 250 ℃时达到最大值.因此,反应的最佳温度为 250 ℃.反应对温度变化比较敏感,较高温度对酯化步骤有利.

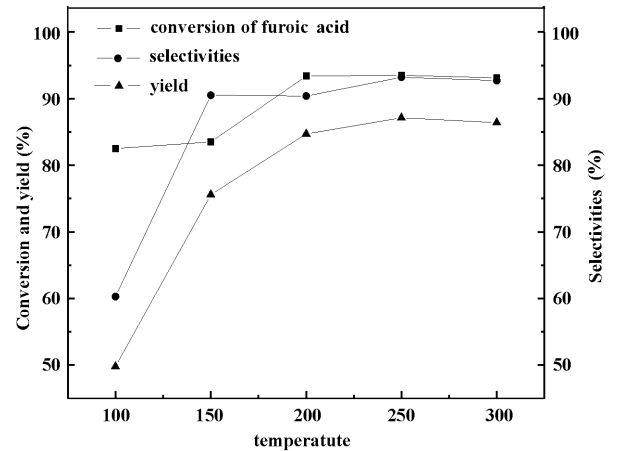


图 1 反应温度对糠酸加氢甲酯化反应性能的影响
Fig.1 Effect of reaction temperature on the performance of furoic acid hydrogenation and methyl esterification over Pd-Ni / γ -Al₂O₃ catalyst

Reaction conditions: $p = 2.0$ MPa, H_2 space velocity 3 300 h^{-1} , $n(H_2) : n(\alpha\text{-furan acid}) = 50$, liquid($\alpha\text{-furan acid and methol}$) space velocity 3.0 h^{-1}

2.2 氢气压力的影响

反应压力对 Pd-Ni / γ -Al₂O₃ 催化剂上糠酸加氢甲酯化反应性能的影响见表 1. 结果表明,低压时反应压力对催化反应性能的影响不明显,糠酸转化率和四氢糠酸甲酯选择性随压力的升高变化不大.在反应压力 1.5 MPa 时产率达到最大值,继续增加反应压力反而导致糠酸转化率和四氢糠酸甲酯选择性双双下降.反应可能是按着先加氢后酯化的方式进行.

2.3 氢气空速的影响

表 2 列出了不同氢气空速对 Pd-Ni / γ -Al₂O₃ 催化剂上糠酸加氢甲酯化反应性能的影响. 结果表明: 氢气空速较低时, 还原和酯化反应不充分, 糠酸的转化率、四氢糠酸甲酯的选择性都较低. 随着氢气空速的增加, 糠酸的转化率、四氢糠酸甲酯的选择性先增大而后减小. 因此, 氢气空速过高或过低都不利于反应, 3 300 h^{-1} 的氢气空速较为适宜.

表 1 反应压力对糠酸加氢甲酯化反应性能的影响
Table 1 Effect of reaction pressure on the performance of furoic acid hydrogenation and methyl esterification over Pd-Ni / γ -Al₂O₃ catalyst

p , MPa	Conversion of furoic acid, %	Selectivity, %	Yield, %
1.0	90.1	96.1	86.6
1.5	94.6	96.0	90.9
2.0	83.5	90.5	75.6
3.0	43.7	82.3	36.0

Reaction conditions: $t = 150$ ℃, H_2 space velocity 3 300 h^{-1} , $n(H_2) : n(\alpha\text{-furan acid}) = 50$, liquid space velocity 3.0 h^{-1}

表 2 氢气空速对糠酸加氢甲酯化反应性能的影响
Table 2 Effect of space velocity of H_2 on the performance of furoic acid hydrogenation and methyl esterification over Pd-Ni / γ -Al₂O₃ catalyst

H_2 space velocity, h^{-1}	Conversion of furoic acid, %	Selectivity, %	Yield, %
1500	83.3	93.1	77.6
3300	94.6	96.0	90.9
6600	90.5	97.1	87.9
13200	51.5	80.8	41.6

Reaction conditions: $t = 150$ ℃, $p = 1.5$ MPa, liquid space velocity 3.0 h^{-1}

2.4 液态空速的影响

液态空速(即糠酸的甲醇溶液)对反应的影响见表 3. 可以看出,当氢气空速一定时,糠酸的转化率、四氢糠酸甲酯选择性和产率在低液态空速时都较低,但随液态空速的增加而增大,在 3.0 h^{-1} 时达到最大.继续增加液态空速则迅速降低.

表 3 液态空速对糠酸加氢甲酯化反应性能的影响
Table 3 Effect of space velocity of feed on the performance of furoic acid hydrogenation and methyl esterification over Pd-Ni / γ -Al₂O₃ catalyst

Liquid space velocity, h^{-1}	Conversion of furoic acid, %	Selectivity, %	Yield, %
1.0	88.5	79.9	70.7
2.0	90.3	96.4	87.0
3.0	96.6	97.2	94.0
7.0	73.1	91.4	66.8

Reaction conditions: $t = 250$ ℃, $p = 1.5$ MPa, H_2 space velocity 3300 h^{-1}

2.5 进料流量的影响

在氢油比($n(\text{H}_2):n(\alpha\text{-furan acid})$)固定的情况下, 改变反应进料流量以考察反应时间对反应的影响, 实验结果见表4. 不难发现, 进料流量低时, 糠酸的转化率、四氢糠酸甲酯选择性及产率都较低, 并随进料流量的增加而增大. 说明在低进料流量时, 反应物在催化剂表面的流速较小, 滞留时间长, 副反应较多, 对反应不利. 进料流量适当增大, 糠酸的转化率、四氢糠酸甲酯选择性和产率都增加. 继续加大进料流量, 将超出催化剂的负荷, 对反应不利.

表4 进料流量对糠酸加氢甲酯化反应性能的影响
Table 4 Effect of feed flow on the performance of furoic acid hydrogenation and methyl esterification over Pd-Ni / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Feed flow ,mL · h ⁻¹		Conversion of furoic acid, %	Selectivity , %	Yield , %
Furan acid solution	H ₂			
1. 25	1250	81. 2	91. 0	73. 9
2. 5	2500	90. 4	93. 5	84. 5
5	5000	96. 6	97. 2	94. 0
10	10000	78. 4	90. 5	71. 0

Reaction conditions: t =250 ℃, p = 1. 5 MPa,
 $n(\text{H}_2):n(\alpha\text{-furan acid})=50$

2.6 Pd-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的稳定性

催化剂活性随反应时间的变化见表5. 数据表明, 催化剂活性随反应时间的变化不明显, 在实验范围内, 糠酸的转化率、四氢糠酸甲酯选择性和产率变化都不大, 说明催化剂的稳定性良好.

表5 催化剂稳定性试验结果
Table 5 Results of Pd-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst stability of furoic acid hydrogenation and methyl esterification

Reaction time , h	Conversion of furoic acid, %	Selectivity , %	Yield , %
10	96. 3	96. 9	93. 3
70	96. 3	97. 1	93. 5
140	96. 6	97. 2	94. 0
210	96. 1	97. 0	93. 2
280	96. 4	97. 1	93. 6

Reaction conditions: t =250 ℃, p = 1. 5 MPa,
H₂ space velocity 1 500 h⁻¹,
liquid space velocity 3. 0 h⁻¹,
 $n(\text{H}_2):n(\alpha\text{-furan acid})=50$

3 结论

3.1 糠酸、甲醇、氢气在 Pd-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在下

可进一步加氢甲酯化反应.

3.2 催化加氢甲酯化优化的反应条件为: 1. 5 MPa、250 ℃, 氢气空速 3 300 h⁻¹, 糠酸水溶液空速 3. 0 h⁻¹, 氢气与糠酸的摩尔比为 50 时, 糠酸的转化率为 96. 6%, 四氢糠酸甲酯的选择性 97. 2%, 产率 94. 0% .

3.3 Pd-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性高, 选择性好, 性能稳定, 连续运转 280 h 后未见活性下降, 具有良好的催化性能.

3.4 提出了一个无“三废”排放、环境友好、可连续操作的糠酸一步催化加氢甲酯化制备四氢糠酸甲酯方法.

参考文献:

[1] Li Zhe-qi (李浙齐), Jiang Wen-feng (姜文凤), Ding Yu-jie (丁云杰). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2005, **19** (6): 336 ~ 339

[2] Li Zhe-qi (李浙齐), Jiang Wen-feng (姜文凤), Ding Yu-jie (丁云杰). *Petrochem. Tech.* (石油化工) [J], 2005, **34** (6): 561 ~ 564

[3] Gentaro Noyori, Hidemoto Kurokawa, Hidehiro Okazaki. US: 3342838[P], 1967, 1 ~ 15

[4] Kaufmann W E, Adams R. *J. Am. Chem Soc.* [J], 1923, **45**: 3 029 ~ 3 045

[5] Patrice C B, Haydn W R, Williams Can. *J. Chem.* [J], 1983, **61**: 1383 ~ 1385

[6] Lu Wei-wei (卢伟伟), Xu Xian-lun (徐贤伦). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2006, **20** (1): 67 ~ 69

[7] Le Zhi-ping (乐治平), Huang Yan-qiu (黄艳秋), Dai Li-li (代丽丽). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2005, **19** (1): 69 ~ 71

[8] Wu Jing (吴 静), Shen Yan-ming (申延明), Wang Kun-yuan (王坤院), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2003, **17** (5): 321 ~ 325

[9] Luo Hong-shang (骆红山), Zhuang Li (庄、莉), Li He-xing (李和兴). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2003, **16** (1): 49 ~ 54

One-Step-Catalytic Preparation of Methyl tetra-hydro-furan Formiate from Furoic Acid

LI Zhe-qi¹, JIANG Wen-feng², WANG Hui-long

(1. *Environmental and Chemical Engineering Institute, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning 116023, China;*

2. *Chemical Engineering Institute, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116023, China*)

Abstract: The hydrogenation and methyl esterification of furoic acid over Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts was investigated in fixed bed micro-reactor under different conditions such as reaction temperature, pressure, H₂ space velocity, space velocity of furoic acid and methol, ratio of H₂ and furoic acid and so on. The results obtained showed that the conversion of furoic acid was up to 96.6%, while the selectivity toward methyl tetra-hydro-furan formiate dramatically reached 97.2%, consequently, the yield of methyl tetra-hydro-furan formiate was 94.0%. The stability test showed that no sign of deactivation in furoic acid hydrogenation and methyl esterification observed over the period of more than 280 hour. The catalyst and catalytic process with high activity and selectivity, high stability, facile separation of catalyst from products, and mild process conditions would open interesting and perspective route for hydrogenation and methyl esterification of furoic acid both for research and applications.

Key words: furoic acid; methyl tetra-hydro-furan formiate; hydrogenation and methyl esterification