

Ru/C 催化对苯二甲酸二甲酯加氢制 1,4-环己烷二甲酸二甲酯

史海, 赵许群*, 邹展

(中国科学院大连化学物理研究所航天催化与新材料研究室, 辽宁 大连 116023)

摘要:在低温、低压条件下,以 Ru/C 为催化剂,利用对苯二甲酸二甲酯催化加氢制备 1,4-环己烷二甲酸二甲酯。考察了溶剂、反应温度、反应压力、催化剂用量对对苯二甲酸二甲酯加氢的影响。实验结果表明,在乙酸乙酯用量为 100 mL、对苯二甲酸二甲酯质量为 10.0 g、催化剂质量为 0.5 g、100℃ 和 4 MPa 条件下反应 20 min,对苯二甲酸二甲酯的转化率为 99.9%,1,4-环己烷二甲酸二甲酯的选择性为 98.9%。

关键词:对苯二甲酸二甲酯;1,4-环己烷二甲酸二甲酯;Ru/C 催化剂;催化加氢

中图分类号:150.3035

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0185-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.041

Catalytic hydrogenation of dimethyl terephthalate to make dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate over Ru/C catalyst

SHI Hai, ZHAO Xu-qun*, ZOU Zhan

(Laboratory of Catalysts and New Materials for Aerospace, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate is synthesized by catalytic hydrogenation of dimethyl terephthalate over Ru/C catalyst under low temperature and low pressure in a reactor. The effects of solvent, reaction temperature, pressure and amount of catalyst are investigated. The conversion rate of dimethyl terephthalate can reach 99.9% and the selectivity of dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate is as high as 98.9% under optimal reaction conditions that the dosages of ethyl acetate, dimethyl terephthalate and catalyst are 100 mL, 10.0 g and 0.5 g, and reaction has carried out for 20 min at 100℃, 4 MPa.

Key words: dimethyl terephthalate; dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate; Ru/C catalyst; catalytic hydrogenation

1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD)是一种重要的有机化工原料^[1],不仅可用于聚合物的改性^[2-3],还可用于涂料的生产^[4],其进一步加氢得到的 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)是重要的聚酯和聚酯纤维的合成原料^[5-7],以 CHDM 为原料生产的聚酯可制成高性能釉料及涂料用的增塑剂。

DMCD 一般由对苯二甲酸二甲酯(DMT)催化加氢制得^[8],目前,仅有美国的伊斯曼和日韩合资的 SK NJC 公司实现规模化生产^[9-11]。DMT 加氢用的催化剂主要有 2 种:一种是以钌、铑、钨为活性组分的贵金属催化剂^[12-14];另一种是以镍为活性组分的非贵金属催化剂^[15-16]。美国的 Eastman 公司最早采用质量分数为 0.5%~5.0% Pd/Al₂O₃ 催化剂,在非常苛刻的反应条件下(180~250℃、20.0~41.0 MPa)对熔融态的 DMT 进行加氢,尽管 DMCD 的选择性较高,但催化剂的活性较低^[17]。20 世纪 90 年代 Eastman 公司开发出新型 Pd 基催化剂,在

Pd/Al₂O₃ 催化剂中添加第 2 组分金属如 Ni、Ru、Pt,催化剂活性显著提高,反应压力降至 12.5 MPa,最佳反应温度为 180~200℃,DMCD 的收率可达 99%^[18]。近年来,国内科研人员在 DMT 加氢催化剂改性方面也进行了大量研究,并取得一些成果。大连理工大学的王晓会等^[19]用还原沉积法制备了高分散 Ru/C 催化剂,以 THF 为溶剂,在 110℃、3 MPa 下催化 DMT 的氢化,DMT 的转化率达 99.0%,DMCD 的选择性为 96.5%。催化剂循环使用 17 次,DMT 转化率和 DMCD 选择性分别为 99.0%和 95.0%,但是反应时间延长至 8.5 h。朱志庆等^[20]制备的氧化铝负载 Ru 催化剂用于 DMT 的加氢反应,在 150℃、5 MPa 下得到较高的 DMCD 收率,该催化剂可重复使用 8~10 次,但催化剂活性低,加氢反应时间长。

为解决 DMT 催化加氢反应中催化剂活性低、反应温度高、压力高的不足,笔者制备了高活性 Ru/C

收稿日期:2018-06-18;修回日期:2019-01-10

作者简介:史海(1986-),男,硕士,助理研究员,研究方向为多相催化,sh1986@dicp.ac.cn;赵许群(1974-),男,硕士,正高级工程师,研究方向为航天催化与精细化学品,通讯联系人,xqzhao@dicp.ac.cn。

催化剂,用于 DMT 加氢制备 DMCD,系统研究了溶剂、反应温度、反应压力、催化剂用量等不同工艺条件对 DMT 加氢反应的影响,并于最优工艺条件下对催化剂的稳定性进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲酸二甲酯(DMT),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;异丙醇,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;乙酸乙酯,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;四氢呋喃,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;1,4-二氧六环,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产。

PAN Analytical X'Pert-Pro 型 X-射线衍射分析仪(XRD),荷兰帕纳克公司生产;Micromeritics ASAP-2010 型物理吸附仪,美国麦克公司生产;Jem-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社生产;Parr 4566 型台式反应釜,美国 Parr 公司生产;安捷伦 7890B 型气相色谱仪,美国安捷伦公司生产。

1.2 步骤

1.2.1 催化剂的制备

称取一定量预先处理的活性炭,加入适量的去离子水,搅拌分散,按钉的质量分数为 5% 计量,缓慢滴加三氯化钌水溶液,滴加完后,搅拌浸渍 4 h,再用 10% 碳酸钠溶液调节溶液 pH=9~10,过滤,将滤饼转移至高压釜中,在氢气压力为 4 MPa、温度为 150℃ 下还原 2 h,降至室温,抽滤,120℃ 真空干燥 2 h,得 5% Ru/C 催化剂。

1.2.2 催化剂的评价

DMT 的液相加氢反应在 300 mL 的哈氏合金高

压反应釜中进行。在高压反应釜中加入 DMT、溶剂、5% Ru/C 催化剂,密闭高压釜,用氮气置换 5 次,升温至设定值后,将 H₂ 压力调至设定值,开启搅拌,计时反应,反应至预定时间,终止反应。打开冷却系统,冷却至室温,放空 H₂,开釜取样分析。

1.3 分析方法

利用美国安捷伦 7890 型气相色谱仪对样品进行定量分析,采用 HP-5 型毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),FID 检测器。分析条件:初始柱温为 50℃,以 10℃/min 程序升温升至 150℃,保持 4 min,汽化温度为 260℃,FID 检测器温度为 300℃,分流比为 50:1,采用峰面积归一化进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的氮气物理吸附

用 BET 方法计算载体活性炭和 5% Ru/C 的比表面积及材料的孔容和孔径,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,活性炭负载钌后,催化剂的比表面积和孔容显著下降,其主要原因是金属颗粒负载在活性炭孔道中导致部分孔道无法接触氮气,另外,金属质量的增加也会导致部分载体比表面积及孔体积的降低。

表 1 载体及催化剂样品的 BET 分析结果

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
C	1062.25	0.62	3.47
5% Ru/C	633.73	0.45	4.02

2.1.2 催化剂的 XRD 表征

5% Ru/C 催化剂样品的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 2θ 为 38.6、42.7、44.2、

(上接第 184 页)

- [20] He Z, Hu M, Wang X. Highly effective hydrodeoxygenation of guaiacol on Pt/TiO₂: Promoter effects [J]. *Catalysis Today*, 2018, 302 (15): 136-145.
- [21] Resende N S, Jean-Guillaume Eon, Martin Schmal B. Pt-TiO₂-γAl₂O₃ catalyst I. Dispersion of platinum on alumina-grafted titanium oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 83 (1): 6-13.
- [22] Epling W S, Cheekatamarla P K, Lane A M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 93 (1): 61-68.
- [23] Pérez-Hernández R, Gómez-Cortés A, Arenas-Alatorre J, et al. Díaz, SCR of NO by CH₄ on Pt/ZrO₂-TiO₂ sol-gel catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108: 149-156.
- [24] Wang J A, Cuan A, Salmones J, et al. Studies of sol-gel TiO₂ and

Pt/TiO₂ catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 230 (1-4): 94-105.

- [25] Giovanni Bagnasco. Improving the Selectivity of NH₃-TPD Measurements [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 159 (1): 249-252.
- [26] Gianmario Martra. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase relationships between surface morphology and chemical behaviour [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 200 (1-2): 275-285.
- [27] Guillemot F, Portém C, Labrugère C, et al. Ti⁴⁺ to Ti³⁺ conversion of TiO₂ uppermost layer by low-temperature vacuum annealing: Interest for titanium biomedical applications [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 255 (1): 75-78.
- [28] Zhang X, Tian H, Wang X, et al. The role of oxygen vacancy-Ti³⁺ states on TiO₂ nanotubes' surface in dye-sensitized solar cells [J]. *Materials Letters*, 2013, 100 (1): 51-53. ■

58.4°、69.5°和78.4°处出现明显的吸收峰,分别对应于钌的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)晶面。与标准卡片(JCPDS NO. 06-0663)衍射峰位置一致。

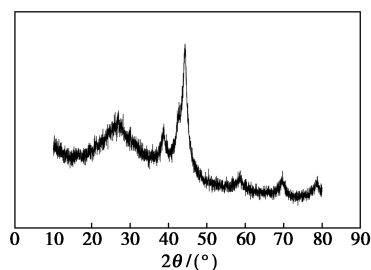


图1 催化剂的XRD谱图

2.1.3 催化剂的TEM表征

Ru/C 催化剂的透射电镜图如图2所示。

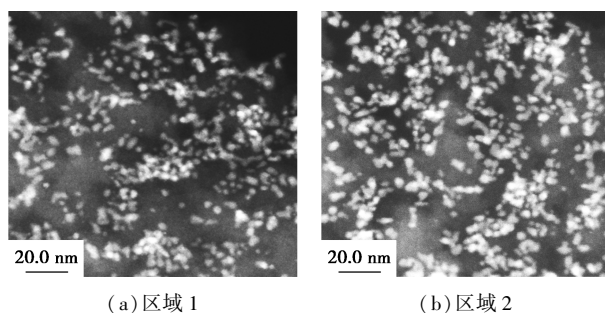


图2 催化剂的TEM图

由图2可以看出,Ru 纳米粒子均匀分布在活性炭载体上,经过统计计算,钌的平均粒径为3.4 nm。

2.2 反应条件考察

2.2.1 溶剂的影响

主要考察了异丙醇、乙酸乙酯、四氢呋喃和1,4-二氧六环4种溶剂对DMT加氢反应的影响,结果如表2所示。

表2 不同溶剂对DMT加氢反应的影响

溶剂	反应时间/min	DMT 转化率/%	DMCD 选择性/%
异丙醇	20	100	98.3
乙酸乙酯	20	99.9	98.9
四氢呋喃	20	90.7	98.3
二氧六环	20	84.0	97.3

反应条件:溶剂用量为100 mL,DMT 质量为10.0 g,5% Ru/C 质量为0.5 g,反应温度为100℃,反应压力为4.0 MPa。

由表2可以看出,相同时间内,用上述4种物质作溶剂时,DMT 的转化率大小为:异丙醇≈乙酸乙酯>四氢呋喃>1,4-二氧六环。乙酸乙酯和异丙醇作溶剂具有相似的DMT 转化率和DMCD 选择性,THF 和1,4-二氧六环作溶剂,DMT 转化率明显降

低。乙酸乙酯具有较好的溶解氢气和传递氢原子的能力,易与产物分离,可以循环利用。因此,综合考虑选择乙酸乙酯作该反应的溶剂。

2.2.2 反应温度的影响

反应温度对DMT 加氢反应的影响如表3所示。从表3中可以看出,随着温度的升高,催化剂反应活性明显升高,当温度升高至120℃时,只需一半的反应时间即可完全转化,但是温度升高DMCD 的选择性略有下降。这是因为反应温度升高易导致酯基断裂发生副反应,从而DMCD 的选择性有所下降。综合考虑反应温度对转化率和选择性的影响,适宜的反应温度为100℃。

表3 反应温度对DMT加氢的影响

反应温度/℃	反应时间/min	DMT 转化率/%	DMCD 选择性/%
80	30	99.7	99.1
90	22	99.9	98.9
100	20	99.9	98.9
110	17	99.8	98.4
120	16	99.9	98.2

反应条件:乙酸乙酯用量为100 mL,DMT 质量为10.0 g,5% Ru/C 的质量为0.5 g,反应压力为4 MPa。

2.2.3 H₂ 压力的影响

由于苯环对位2个酯基的钝化作用,使得DMT 氢化反应的压力较高,升高压力有利于提高反应速率。H₂ 压力对DMT 加氢反应的影响如表4所示。由表4可以看出,随着H₂ 压力的升高,反应速率显著提高,当压力提升到5 MPa 时,与4 MPa 相比,反应速度变化并不明显,考虑到安全和对设备的要求,选择H₂ 压力为4 MPa 较适宜。

表4 H₂ 压力对DMT加氢的影响

H ₂ 压力/MPa	反应时间/min	DMT 转化率/%	DMCD 选择性/%
2	70	99.9	98.4
3	40	99.9	98.8
4	20	99.9	98.9
5	17	99.9	98.9

反应条件:乙酸乙酯用量为100 mL,DMT 质量为10.0 g,5% Ru/C 的质量为0.5 g,反应温度为100℃。

2.2.4 催化剂质量分数的影响

催化剂质量分数对DMT 加氢反应的影响如表5所示。当催化剂的质量为原料质量的1%时,反应时间较长,催化剂的利用率低。增加催化剂的质量分数,反应速率明显加快,当催化剂质量分数为7%时,反应11 min,DMT 的转化率即可达100%,但是选择性有所下降。由于钌是贵金属,从经济上考虑

应尽量减少催化剂质量,同时考虑对 DMT 转化率和选择性的影响。因此,催化剂质量为原料质量的 5% 为宜。

表 5 催化剂质量分数对 DMT 加氢的影响

催化剂 质量分数/%	反应时间/ min	DMT 转化率/ %	DMCD 选择性/ %
1	130	99.9	99.0
3	38	99.8	99.0
5	20	99.9	98.9
7	11	100	98.4

反应条件:乙酸乙酯用量为 100 mL,DMT 质量为 10.0 g,反应温度为 100℃,反应压力为 4 MPa。

2.3 催化剂寿命的考察

在工业生产过程中,催化剂的使用寿命直接影响到生产成本。在优化的实验条件下,考察 Ru/C 催化剂的寿命。每次反应结束后,用离心机将反应液和催化剂分离,再将催化剂、10.0 g DMT 和 100 mL 乙酸乙酯加入到反应釜中,重复加氢反应,考察催化剂的稳定性。反应过程中不再补充新鲜催化剂,实验结果如表 6 所示。

表 6 Ru/C 催化剂催化加氢 DMT 稳定性考察

套用次数	反应时间/min	DMT 转化率/%	DMCD 选择性/%
1	20	99.9	98.9
2	22	100	99.4
3	24	100	99.3
4	25	99.9	99.5
5	27	99.9	99.5
6	29	99.8	99.4
7	31	99.9	99.5
8	35	99.9	99.2
9	37	99.8	99.4
10	39	99.9	99.5

反应条件:乙酸乙酯用量为 100 mL,DMT 质量为 10.0 g,反应温度为 100℃,反应压力为 4 MPa,5% Ru/C 质量为 0.5 g。

从表 6 中可以看出,催化剂套用 10 次仍表现出较好的活性,但是随着套用次数的增加,反应所需时间逐渐延长,套用到第 10 次所需的反应时间是第一次反应时间的 2 倍,说明催化剂的活性有所下降。其原因是 Ru/C 催化剂表面活性组分流失以及 Ru 颗粒发生团聚造成的。催化剂连续使用 10 次,DMT 的转化率为 99.9%,DMCD 的选择性为 99.5%。

3 结论

(1) 采用沉淀法制备的 Ru/C 催化剂用于 DMT 加氢制备 DMCD 具有很高的催化活性,优化的工艺

条件为:乙酸乙酯做溶剂、反应温度为 100℃、反应压力为 4 MPa、催化剂质量为原料质量的 5%。

(2) 在反应温度为 100℃、氢压力为 4 MPa 条件下反应 20 min,DMT 的转化率为 99.9%,DMCD 的选择性为 98.9%。

(3) Ru/C 催化剂循环使用 10 次后,DMT 的转化率仍达 99.9%,DMCD 的选择性为 99.5%,说明该催化剂具有较高的稳定性和良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] Hiroshi I, Yasuhisa Y, Mikio N, *et al.* Process for the preparation of cyclohexanedimethanol; US, 6187968B1 [P]. 2001-02-13.
- [2] Colonna M, Berti C, Binassi E, *et al.* Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene-1,4-cyclohexanedicarboxylate): Analysis of parameters affecting polymerization and cis-trans isomerization [J]. *Research International*, 2011, 60(11): 1607-1613.
- [3] Patel B R, Smith G F, Banach T E, *et al.* Crystalline polyester and process for their preparation; US, 5986040 [P]. 1999-11-16.
- [4] Lin L. 1, 4-cyclohexanedimethanol [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 1998, 7(12): 17-18.
- [5] 吴志泉, 涂晋林. 工业化学 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1991: 77-79.
- [6] 郝素娥, 强亮生. 精细有机合成单元反应与合成设计 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001: 25-26.
- [7] 魏文德. 有机化工原料大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 1.
- [8] 孙绪江. 对苯二甲酸二甲酯合成 1,4-环己烷二甲酸二甲酯的研究进展 [J]. *精细石油化工*, 2003, (2): 58-60.
- [9] Schlossman M L. Universal nail polish using polyester resin; US, 4301046A [P]. 1981-11-17.
- [10] Appleton P, Wood M A. Process; US, 5414159 [P]. 1993-12-30.
- [11] Kyungki-do. Process for the preparation of cyclohexanedimethanol; US, 6187968A [P]. 2001-02-13.
- [12] 吕连海, 郭方, 辛俊娜, 等. 一种高活性加氢催化剂纳米 Ru/C 的制备方法; CN, 1970143A [P]. 2007-05-30.
- [13] 林培滋, 段大勇, 丁云杰, 等. 对苯二甲酸二甲酯加氢生成 1,4-环己烷二甲酸二甲酯的催化剂及其制备方法; CN, 1380282 [P]. 2002-11-20.
- [14] Magara M, Onoda Y, Yamazaki F, *et al.* Production of 1,4-cyclohexanedimethanol; JP, 06-192146 [P]. 1994-07-12.
- [15] Hans B, Thomas K, Klaus B. Process for preparing cyclohexanedicarboxylic esters; US, 6740773 [P]. 2002-06-03.
- [16] 徐晓清, 荣泽明, 吕连海, 等. 改性骨架镍催化对苯二甲酸二甲酯加氢制备 1,4-环己烷二甲酸二甲酯 [J]. *精细化工*, 2010, 27: 1239-1243.
- [17] Akin G A, Lewis H J, Reid T F. Plural stage hydrogenation of dialkylterephthalate using palladium and then copper chromite; US, 3334149 [P]. 1964-07-21.
- [18] 古斯塔森 B L, 坦南特 B A, 郭永键. 苯二甲酸二甲酯氢化生成相应的环己烷二甲酸二甲酯的低压方法; CN, 1099745A [P]. 1994-06-10.
- [19] 王晓会, 辛俊娜, 吕连海, 等. 低压加氢合成 1,4-环己烷二甲酸二甲酯 [J]. *石油化工*, 2007, 36: 433-436.
- [20] 朱志庆, 吕自红, 霍鑫, 等. 对苯二甲酸二甲酯加氢合成 1,4-环己烷二甲醇 [J]. *精细石油化工*, 2004, 6: 7-9. ■