

Pd/UiO-66 催化一锅法合成 2-丁基环己酮的研究

薛伟洋^{1,2}, 吴慧玲^{1,2}, 顾彬¹, 刘梦洋^{1,2}, 李敬美¹, 孙承林^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:制备了双功能 Pd/UiO-66 催化剂, 利用粉末 X 射线衍射、扫描氦离子显微镜、氮气物理吸附以及透射电子显微镜对其进行表征。该催化剂在正丁醛-环己酮一锅法制备 2-丁基环己酮反应体系中表现出良好的正丁醛转化率(100%)和 2-丁基环己酮选择性(62.6%)。考察了反应温度、Pd 负载量、催化剂投加量以及酮醛投料质量比对反应结果的影响, 并对催化剂进行循环评价。结果表明, 在循环过程中催化剂表现出良好的循环稳定性, 反应活性和产物选择性没有下降, 且催化剂结构未发生变化。

关键词:羟醛缩合; 加氢; Pd/UiO-66; 一锅法合成; 2-丁基环己酮

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0162-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.033

Pd/UiO-66 catalyst for one-pot synthesis of 2-butylcyclohexanone

XUE Wei-yang^{1,2}, WU Hui-ling^{1,2}, GU Bin¹, LIU Meng-yang^{1,2}, LI Jing-mei¹, SUN Cheng-lin^{1*}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Bifunctional Pd/UiO-66 catalyst is prepared and characterized by means of powder X-ray diffraction, scanning helium ion microscope, N₂ physical adsorption, and transmission electron microscope. As the catalyst is employed in preparation of 2-butylcyclohexanone from N-butylaldehyde and cyclohexanone through one-pot method, the conversion of n-butanal can reach 100% and the selectivity of 2-butylcyclohexanone can achieve 62.6%. The effects of reaction temperature, Pd loading amount, catalyst dosage and ketone/aldehyde feeding ratio on the reaction are investigated. During the cycling test, the catalyst shows good stability with little weak of activity and product selectivity. After 3 cycles of reuse, the structure of catalyst remains unchanged.

Key words: aldol condensation; hydrogenation; Pd/UiO-66; one-pot synthesis; 2-butylcyclohexanone

5(6)-癸烯酸(俗称牛奶内酯)是一种具有奶香味的食品香料, 被广泛添加在牛奶、奶油和乳酪中, 其主要由 2-丁基环己酮(2BCH)依次经 Baeyer-Villiger 氧化、皂化和脱水等反应制备。因此, 2-丁基环己酮是合成牛奶内酯的重要中间体^[1]。目前, 2-丁基环己酮的制备方法主要有: ①以环己酮为原料, 在 N-甲基胍及三氟乙酸的催化下经过一系列脱质子化和溴代烷的水解制备^[2]; ②由辛二酸经酯化、缩合、烃化和水解脱羧制备^[3]; ③以正丁醛和环己酮为起始原料, 经羟醛缩合和加氢还原制备^[4]。其中, 使用正丁醛和环己酮羟醛缩合-选择性加氢制备 2-丁基环己酮的工艺简单实用、原料易得, 是合成 2-丁基环己酮的最主要的合成路径。该传统工艺具有废水排放量大、设备腐蚀严重、操作步骤繁琐等问题。因此, 开发一种 2BCH 一步法合成工艺及其多相催化剂具有非常重要的意义。

UiO-66(Zr) 因其超高的比表面积(>1 000 m²/g)、良好的热稳定性^[5](可耐 300℃ 高温)以及良好的耐水和有机溶剂的性质^[6], 在吸附^[7-10]和催化^[10-12]领域受到越来越广泛的关注。如由于 Zr₆ 节点与 Pd 纳米粒子的静电作用以及 UiO-66 空腔限制效应, 使得 UiO-66 负载的 Pd 催化剂具有较高的 Pd 分散性, 且表现出良好的催化加氢性能^[13]。此外, 由于其具有配位不完全的锆离子和表面羟基, UiO-66 是一种弱的固体酸^[14], 在羟醛缩合反应体系中同样受到研究^[15-17]。因此, Pd/UiO-66 同时具有酸中心和加氢活性中心^[18-19], 如将其用于正丁醛和环己酮缩合-加氢反应中, 可实现 2BCH 的一锅法多相催化合成。

因此, 笔者制备了一系列双功能 Pd/UiO-66 催化剂, 研究了钯和 UiO-66 的协同催化作用, 考察了反应温度、钯负载量、催化剂投加量和酮醛投料质量

收稿日期: 2021-02-02; 修回日期: 2021-11-16

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21802135)

作者简介: 薛伟洋(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为精细化学品的绿色合成, xueweiyang2020@gmail.com; 孙承林(1963-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向为工业废水处理及工业催化, 通讯联系人, clsun@dicp.ac.cn。

比对反应结果的影响,在优选出的条件下对催化剂的循环稳定性进行评价。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 UiO-66(Zr)的制备

UiO-66的合成方法参考文献[20],将1 mmol的 $ZrCl_4$ 和1 mmol的对苯二甲酸分散在50 mL的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中,超声至完全溶解。所得混合溶液密封在聚四氟乙烯的水热釜中,120℃烘箱反应48 h,冷却,过滤,并用甲醇洗涤3次,之后于真空条件下80℃干燥12 h,分别得到UiO-66。

1.1.2 浸渍法制备 Pd/Uio-66

采用浸渍法负载钯,将1 g经真空80℃活化12 h的载体分散到20 mL含氯钯酸的20%乙醇-水溶液中,室温下搅拌4 h,经过滤、去离子水洗涤3次后,于真空条件下80℃干燥12 h。之后于200℃氢气还原,得到的催化剂记为 $xPd/Uio-66$, x 为钯的质量分数(%)。

1.2 催化剂表征

利用PANalytical X'Pert PRO X射线衍射仪进行粉末X射线衍射(XRD)分析,以 $Cu K\alpha$ 为发射源,电压为40 kV,电流为40 mA。利用康塔Quadrasorb SI型 N_2 物理吸附仪对催化剂进行测试,测试温度为77 K,测量前,催化剂在200℃下脱气6 h。利用JEOL JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)对催化剂进行TEM分析,加速电压为200 kV,配备能量色散X射线检测器进行元素分析。利用Orion Nanofab扫描氦离子显微镜(SHM)观察催化剂表面形貌,成像束流为0.1~5.0 pA。

1.3 2-丁基环己酮的催化合成

将5.0 g正丁醛、15.0 g环己酮和0.5 g 0.4% Pd/Uio-66催化剂(即催化剂投加量为反应原料的2.5%)加入100 mL高压反应釜中。用0.2 MPa的 N_2 和0.5 MPa的 H_2 依次各置换3次,排除高压釜中的氧气。之后将 H_2 压力充至3.5 MPa,升温至反应温度,并恒温反应400 min,反应结束后自然冷却至室温。

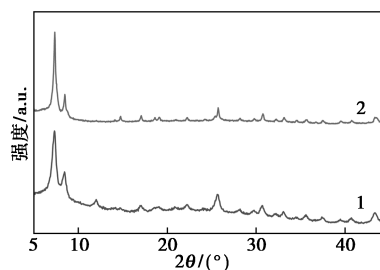
过滤分离出催化剂,所得液体产物于Agilent 7890A气相色谱仪(GC)上进行分析,使用HP-5MS毛细管柱和火焰电离检测器(FID)或质谱检测器(MS)。

过滤后的催化剂用100 mL乙醇清洗3次,在真空条件80℃下干燥12 h,用于循环反应实验。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

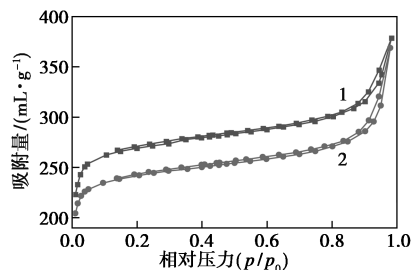
UiO-66及Pd/Uio-66催化剂的XRD谱图如图1所示。由图1可知,所制备的UiO-66在 2θ 分别为7.4、8.5、17.1、25.8°和30.8°处出现较强的特征衍射峰,对应其(111)、(002)、(004)、(006)和(117)晶面^[20],说明所制备的UiO-66具有良好的晶型。负载Pd后,Pd/Uio-66具有与UiO-66相同的特征衍射峰,说明少量Pd的负载未改变UiO-66的晶体结构^[6]。此外,Pd/Uio-66催化剂上没有观察到Pd或者 PdO_x 的特征衍射峰,这是由于Pd被高度分散或Pd负载量较低。



1—UiO-66;2—0.4% Pd/Uio-66

图1 UiO-66和0.4% Pd/Uio-66催化剂的XRD图

UiO-66的 N_2 物理吸附-脱附等温线如图2所示。由图2可知,制备的UiO-66呈现出II型吸附等温线。在较低相对压力(0~0.1)下出现吸附量迅速上升的趋势^[21],并在相对压力大于0.8时出现滞后环,说明材料中存在大量微孔和少量由粒子堆积产生的大孔。负载Pd后,Pd/Uio-66的吸附等温线与UiO-66基本一致,说明少量Pd的负载不会改变UiO-66的孔道结构。通过BET方程计算得到UiO-66和Pd/Uio-66的比表面积分别为1083 m^2/g 和961 m^2/g ^[22],表明Pd的负载导致UiO-66比表面积略微下降。



1—UiO-66;2—0.4% Pd/Uio-66

图2 UiO-66和0.4% Pd/Uio-66催化剂氮气物理吸附脱附曲线

新鲜 0.4% Pd/Uio-66 扫描氦离子显微镜 (SHIM) 图和 TEM 图如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, 0.4% Pd/Uio-66 的 SHIM 图中可观察到生长完全、结构规整的方形颗粒和未生长完全的球形颗粒, 颗粒尺寸为 90~150 nm^[23]。进一步由图 3(b) 中可知, 0.4% Pd/Uio-66 催化剂中, Pd 以纳米颗粒的形式均匀分散, 颗粒尺寸为 (6.1±1.5) nm。此外, 由于 Pd 纳米颗粒尺寸远大于 Uio-66 的微孔孔道尺寸, 因此 Pd 纳米颗粒主要裸露在 Uio-66 的外表面, 且主要分布在 Uio-66 的棱边上^[13]。

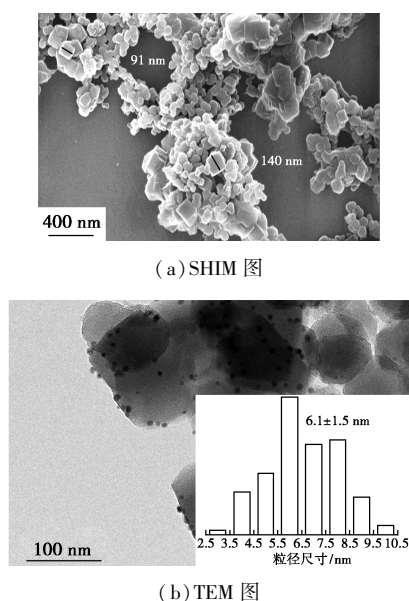


图 3 新鲜 0.4% Pd/Uio-66 扫描氦离子显微镜 (SHIM) 图和 TEM 图

2.2 催化反应活性

将 Uio-66 和 Pd/Uio-66 催化剂用于催化环己酮和正丁醛制备 2-丁基环己酮的反应, 结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 当 Uio-66 为催化剂时, 正丁醛的转化率为 100%, 反应主要生成 2BCH⁻ (46.6%) 和二乙基己烯醛 (C8, 36.5%), 而没有 C=C 加氢产物 (2BCH) 和 C=O 加氢产物 (BOH) 生成, 说明 Uio-66 对羟醛缩合反应有着优异的催化活性, 但没有加氢活性。此外, 2BCH⁻ 的选择性较低, 说明 Uio-66 对环己酮-丁醛的交叉缩合和丁醛-丁醛的自缩合反应没有选择性。当负载 Pd 后, Pd/Uio-66 催化剂的正丁醛的转化率同样为 100%, 且 2BCH⁻ 和 C8 的选择性分别降低至 1.0% 和 17.7%。相反, 2BCH 的选择性则由 0 增加至 62.6%, 说明 Pd/Uio-66 同时具有良好的催化羟醛缩合反应和加氢反应性能。此外, 有少量的 BOH (2.3%) 生成, 但远低于 2BCH 的选择性, 说明 Pd/

Uio-66 催化剂可以选择性地催化 C=C 加氢, 这与热力学上 C=O 双键比 C=C 双键更稳定有关^[24]。另外, Uio-66 与 Pd/Uio-66 催化剂上的羟醛缩合反应产物 (2BCH⁻+2BCH+C8) 的总选择性几乎相等, 分别为 83.1% 和 80.3%, 进一步说明 Pd 负载后不会降低 Uio-66 对羟醛缩合反应的催化性能。但 Pd/Uio-66 对 2BCH 的选择性远高于 Uio-66 上 2BCH⁻ 的选择性, 由此可看出, 负载的 Pd 不仅仅是简单的催化 Uio-66 上生成的 2BCH⁻ 进行 C=C 加氢, 还与 Uio-66 形成协同效应^[18], 促进 2BCH 选择性的生成。

表 1 Uio-66 及 Pd/Uio-66 催化环己酮和正丁醛制备 2-丁基环己酮性能

催化剂	转化率/%		选择性/%		
	正丁醛	2BCH	2BCH ⁻	BOH	C8
Uio-66	100.0	0.0	46.6	0.0	36.5
Pd/Uio-66	100.0	62.6	1.0	2.3	17.7

2.3 反应条件的影响

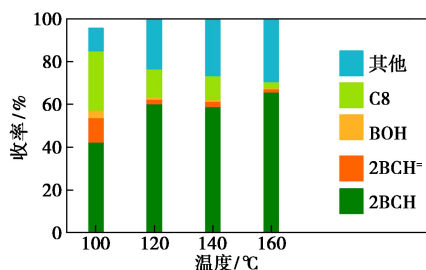
反应温度、钯负载量、催化剂投加量和反应物醛质量比对反应产物收率的影响如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出, Pd/Uio-66 在 100℃ 的反应温度下即可获得高于 95% 的正丁醛转化率, 当反应温度达到 120℃ 后正丁醛的转化率稳定在 100%, 说明催化剂具有优异的羟醛缩合催化性能; 但当反应温度较低 (100℃) 时, 催化剂的加氢活性较低, 会导致 11.4% 左右的 2BCH⁻ 生成; 当反应温度升至 120℃ 时, 不饱和的 2BCH⁻ 选择性下降至 2.3%, 说明提高反应温度对催化剂加氢活性有明显提高; 但继续提高反应温度至 160℃ 时, 2BCH⁻ 选择性仅从 2.3% 降至 1.5%, 因此继续提高反应温度对催化剂的加氢性能影响不大。虽然随着反应温度从 120℃ 提高至 160℃, 2BCH 的收率呈现升高的趋势, 但 2BCH 的收率上升不明显 (5.5%)。此外, 随着温度升高 (100℃ 到 160℃), 丁醛自缩合产物 (C8) 的选择性逐渐降低, 但深度缩合的 2,6-二丁(烯)基环己酮和环己酮自缩合产物 (其他) 的选择性明显上升, 不利于环己酮的回收, 因此选取反应温度为 120℃ 对其他条件进行考察。

在 120℃ 下考察 Pd/Uio-66 中钯负载量对反应的影响, 结果如图 4(b) 所示。由图 4(b) 中可以看出, 随 Pd 负载量由 0.1% 增加到 1%, 2BCH 和双取代产物的 2,6-二丁(烯)基环己酮收率呈先增加后降低的小幅变化, C8 收率基本不变, 但正丁醇的收

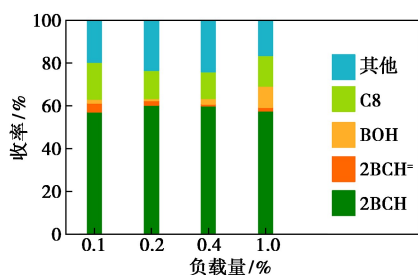
率则明显上升。由此可知,正丁醛加氢与深度缩合反应之间是竞争反应。当 Pd 负载量上升时,虽然增加了 2BCH⁻ 的加氢速率,但 2BCH 的收率变化不大,当 Pd 负载量为 0.2%~0.4% 时有较好的收率和经济效益。

Pd 负载量对 2BCH 收率影响较小,为此,考察酸碱量对反应的影响。实验控制 Pd 投料量一定,分别使用 1% 投料的 1% Pd/Uio-66、2.5% 投料量的 0.4% Pd/Uio-66 和 5% 投料量的 0.2% Pd/Uio-66 进行反应,结果如图 4(c) 所示。由图 4(c) 中可以看出,当使用 2.5% 投料量时,可以在保证正丁醛转化率为 100% 时,获得较好 2BCH 的收率 (62.6%)。

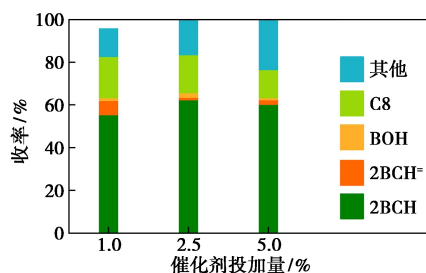
酮醛质量比对反应产物收率的影响如图 4(d) 所示。由图 4(d) 中可以看出,当酮醛质量比为 2/1 时,2BCH 的收率明显降低,这是因为正丁醛含量上升导致正丁醛自缩合产生 C8 的选择性上升,从而导致 2BCH 的选择性下降。通过条件考察,在 120℃、0.4% Pd/Uio-66 催化剂、投加量为 2.5%、反应物酮醛质量比为 3/1 时,正丁醛转化率为 100%,目标产物 2BCH 的收率为 62.6%。



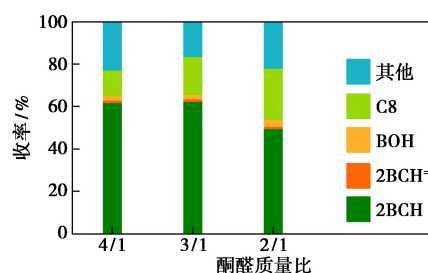
(a) 反应温度



(b) 钯负载量



(c) 催化剂投加量



(d) 反应物酮醛质量比

图 4 反应温度、钯负载量、催化剂投加量和反应物酮醛质量比对反应产物收率的影响

反应条件:(a) 0.2% Pd/Uio-66 催化剂投加量为原料质量的 5%, 酮醛质量比为 3/1;(b) 在 120℃ 下反应, 催化剂投加量为原料质量的 5%, 酮醛质量比为 3/1;(c) 在 120℃ 下反应, 使用 0.4% Pd/Uio-66, 酮醛质量比为 3/1;(d) 在 120℃ 下反应, 0.4% Pd/Uio-66 催化剂投加量为原料质量的 5%。

在优化条件下对催化剂进行循环评价实验, 结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 催化剂循环使用 3 次的过程中未发现失活, 始终保持 100% 正丁醛转化率和 62% 的 2BCH 收率, 说明 0.4% Pd/Uio-66 催化剂具有良好的稳定性。

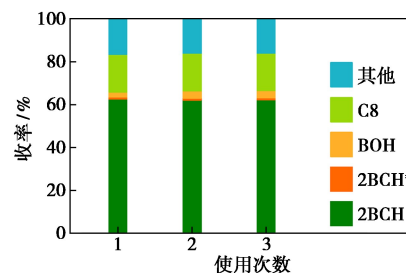
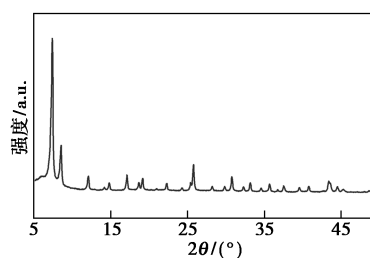


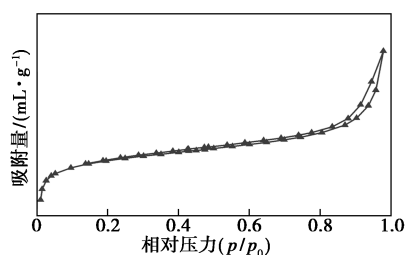
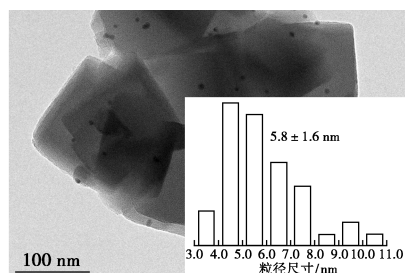
图 5 0.4% Pd/Uio-66 催化的循环反应评价结果

反应条件: 反应温度为 120℃, 0.4% Pd/Uio-66 催化剂投加量为原料质量的 5%, 酮醛质量比为 3/1。

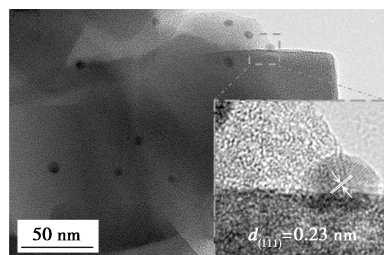
循环 3 次后 0.4% Pd/Uio-66 的 XRD、氮气物理吸附脱附图和 TEM 图如图 6 所示。由图 6(a) 和图 6(b) 可知, 循环使用 3 次后, 催化剂仍保持良好的晶体结构和孔道结构。且使用后的催化剂比表面积为 983 m²/g, 与新鲜催化剂 (961 m²/g) 相比没有下降。此外, 由图 6(c) 和图 6(d) 中可以看出, 使用后的催化剂上 Pd 纳米颗粒尺寸为 (5.8±1.6) nm, 与新鲜催化剂相比没有出现 Pd 的聚集。



(a) 反应后 4% Pd/Uio-66 的 XRD 图

(b) 反应后 4% Pd/Uio-66 的 N₂ 吸脱附等温线

(c) 反应后 4% Pd/Uio-66 的 TEM 图



(d) 反应后 4% Pd/Uio-66 的 HRTEM 图

图 6 循环 3 次后 0.4% Pd/Uio-66 的 XRD、氮气物理吸脱附图和 TEM 图

3 结论

将双功能的 Pd/Uio-66 催化剂用于正丁醛-环己酮-铜法制备 2-丁基环己酮反应。研究了催化剂的结构性质和反应性能,考察了反应温度、Pd 负载量、催化剂投加量以及酮醛投料质量比对反应结果的影响,并对催化剂进行循环评价。结果表明,Pd/Uio-66 具有良好的正丁醛-环己酮交叉缩合反应的催化性能。在 Pd 负载量为 0.4%、催化剂投加量为 2.5%、反应温度为 120℃、反应时间为 400 min 的条件下,正丁醛的转化率为 100%,2-丁基环己酮的收率为 62.6%。Pd 和 Uio-66 之间具有协同催化作用,可使 Pd/Uio-66 具有比 Uio-66 更高的交叉缩合产物选择性。循环评价实验以及循环后催化剂的表征结果表明,Pd/Uio-66 催化剂具有较高的稳定性。

参考文献

[1] 邓智先,胡延雷,季棚,等.食用香料 5(6)-癸烯酸的研究进展[J].化工中间体,2009,5(9):7-8.
[2] Mino T, Masuda S, Nishio M, et al. Synthesis of lactones by baeyer-villiger oxidation with magnesium monophtalate hexahydrate[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(8): 2633-2635.

[3] 刘树文.丁位烷基内酯及其合成方法的探讨[J].香料与香精, 1982, (4): 9-14.
[4] 朱昌朋.5(6)-癸烯酸的合成[P].CN1266841A, 2000-09-20.
[5] Zou D, Liu D. Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66[J]. Materials Today Chemistry, 2019, 12: 139-165.
[6] Bi F, Zhang X, Chen J, et al. Excellent catalytic activity and water resistance of UiO-66-supported highly dispersed Pd nanoparticles for toluene catalytic oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269: 118767.
[7] Chen D, Yang W, Jiao L, et al. Boosting catalysis of Pd nanoparticles in MOFs by pore wall engineering: The roles of electron transfer and adsorption energy[J]. Adv Mater, 2020, 32(30): e2000041.
[8] Chang Z, Li F, Qi X, et al. Selective and efficient adsorption of Au(III) in aqueous solution by Zr-based metal-organic frameworks (MOFs): An unconventional way for gold recycling[J]. J Hazard Mater, 2020, 391: 122175.
[9] 张雯,鲁金明,刘毅,等.混合配体合成金属有机骨架 UiO-66 吸附剂的研究[J].现代化工, 2019, 39(10): 101-105.
[10] Vikrant K, Deng Y X, Kim K H, et al. Application of Zr-cluster-based MOFs for the adsorptive removal of aliphatic aldehydes (C1 to C5) from an industrial solvent[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(47): 44270-44281.
[11] 韩易潼,刘民,李克艳,等.高稳定性金属有机骨架 UiO-66 的合成与应用[J].应用化学, 2016, 33(04): 367-78.
[12] Dhakshinamoorthy A, Santiago-portillo A, Asiri A M, et al. Engineering UiO-66 metal organic framework for heterogeneous catalysis[J]. ChemCatChem, 2019, 11(3): 899-923.
[13] Jiang D, Fang G, Tong Y, et al. Multifunctional Pd@UiO-66 catalysts for continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(12): 11973-11978.
[14] Bakuru V R, Davis D, Kalidindi S B. Cooperative catalysis at the metal-MOF interface: Hydrodeoxygenation of vanillin over Pd nanoparticles covered with a UiO-66 (HF) MOF[J]. Dalton Trans, 2019, 48(24): 8573-8577.
[15] Vermoortele F, Ameloot R, Vimont A, et al. An amino-modified Zr-terephthalate metal-organic framework as an acid-base catalyst for cross-aldol condensation[J]. Chemical Communications, 2011, 47(5): 1521-1523.
[16] Hajek J, Vandichel M, Van De Voorde B, et al. Mechanistic studies of aldol condensations in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal organic frameworks[J]. Journal of Catalysis, 2015, 331: 1-12.
[17] 张艳梅,戴田霖,张帆,等.核壳结构 Fe₃O₄@UiO-66-NH₂ 磁性纳米复合材料的合成及其催化 Knoevenagel 缩合反应性能(英文)[J].催化学报, 2016, 37(12): 2106-2113.
[18] Li X, Guo Z, Xiao C, et al. Tandem catalysis by palladium nanoclusters encapsulated in metal-organic frameworks[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3490-3497.
[19] Herbst A, Janiak C. MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals[J]. CrystEngComm, 2017, 19(29): 4092-4117.
[20] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850-13851.
[21] Ren J, Langmi H W, North B C, et al. Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(2): 890-895.
[22] Sun R, Liu B, Li B G, et al. Palladium(II)@Zirconium-Based mixed-linker metal-organic frameworks as highly efficient and recyclable catalysts for suzuki and heck cross-coupling reactions[J]. ChemCatChem, 2016, 8(20): 3261-3271.
[23] Schaate A, Roy P, Godt A, et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals[J]. Chemistry, 2011, 17(24): 6643-6651.
[24] Gallezot P, Richard D. Selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes[J]. Catalysis Reviews, 1998, 40(1-2): 81-126. ■