

文章编号: 1001-3555(2012)04-0308-06

# Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 3-甲基-2-丁烯醛选择性加氢反应

伍定萍, 徐玲, 肖强<sup>1)</sup>, 钟依均, 朱伟东

(浙江师范大学 物理化学研究所 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华 321004)

**摘要:** 3-甲基-2-丁烯醛(3-MeCal)是一种典型的 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醛,其C=O加氢产物3-甲基-2-丁烯醇(3-MeCol)作为重要的有机中间体,在医药、香料、农药等生产领域有着广泛的应用.我们采用沉积沉淀法制备了Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,将其应用于3-MeCal液相选择性加氢反应中,考察了反应温度、H<sub>2</sub>初始压力、催化剂焙烧温度和还原温度对3-MeCal选择性加氢反应的影响.发现反应温度为80℃,H<sub>2</sub>初始压力为1×10<sup>6</sup>Pa下,加氢反应效果良好.通过H<sub>2</sub>-TPR与XRD表征了焙烧温度对催化剂的影响,发现适当焙烧温度能增强Co物种与载体Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>间作用力.焙烧温度为600℃,还原温度为550℃下制备的催化剂反应48min后转化率为23.0%,3-MeCol选择性达到88.6%.制备的Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有良好的磁性,在外磁场作用下可与液相反应体系实现高效分离,循环使用3次后,催化性能没有明显下降,表现出良好的循环使用性能.

**关键词:** Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3-甲基-2-丁烯醛; 选择性加氢; 磁性催化剂

**中图分类号:** O643.38; TQ032.4 **文献标识码:** A

3-甲基-2-丁烯醛(3-MeCal)是具有C=O和C=C共轭体系的 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醛,其C=O选择性加氢产物3-甲基-2-丁烯醇(3-MeCol)是生产医药品、农药和香料的重要原料,广泛用于精细化学品的合成<sup>[1-3]</sup>.由于C=C键能(615 kJ/mol)较C=O键能(715 kJ/mol)低,且C=O键自由能焓变比C=C键高35 kJ/mol<sup>[4]</sup>,使得加氢更容易在C=C上发生而生成副产物3-甲基丁醛(3-MeBal)和完全氢化产物3-甲基丁醇(3-MeBol).由于3-甲基丁醇沸程(131~132℃)与反应物沸程(133~135℃)接近,使得分离困难.因此,研发具有高C=O选择性的催化剂具有重要的实际意义.

$\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醛选择性加氢反应所用催化剂多为Pt、Ru、Rh等贵金属负载型催化剂<sup>[5-7]</sup>,研究表明,非贵金属Co基负载型催化剂在 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醛加氢反应中也表现出了良好的C=O加氢选择性<sup>[8-16]</sup>.Nitta等<sup>[8,9]</sup>研究了Co/SiO<sub>2</sub>上的巴豆醛加氢反应,发现50%转化率下巴豆醇选择性可达80%.刘百军等<sup>[10]</sup>研究了Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上肉桂醛的选择加氢反应,在转化率为50%时肉桂醇选择性达到95%.Djrboua等<sup>[15]</sup>研究Co/SiO<sub>2</sub>上巴豆醛气相加氢反应时,在转化率为60%时巴豆醇选择

性高达90%.但关于非贵金属Co催化剂上3-甲基-2-丁烯醛选择加氢的研究报道较少.我们以Co为活性组分, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,以3-甲基-2-丁烯醛选择加氢为目标反应,考察了催化剂焙烧温度和还原温度对3-甲基-2-丁烯醛加氢性能的影响.此外发现制备的Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂具有良好的磁性,在磁场作用下可以从反应体系中高效分离.对于液相加氢反应,设计磁性催化剂对催化剂的高效分离与循环使用具有重要价值<sup>[17]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 材料和试剂

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯),天津市光复精细化工研究所; $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度≥94%),温州精品氧化铝有限公司,BET比表面积为252 m<sup>2</sup>/g;3-甲基-2-丁烯醛(纯度>95%),浙江新和成股份有限公司.

### 1.2 催化剂制备

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>经粉碎过筛后(粒径0.450~0.280 mm),称取一定量加入到Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液中,100℃下搅拌1h后逐滴加入KOH溶液,使KOH和Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>摩尔比为2.2,继续搅拌2h.固形物经过滤、热水洗涤至中性后,100℃干燥过夜得到催化

收稿日期: 2012-06-10; 修回日期: 2012-07-15.

基金项目: 浙江省高校重大科技攻关项目(ZD2007002).

作者简介: 伍定萍,女,生于1985年,硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 0579-82283457, E-mail: xiaoq@zjnu.cn.

剂前体<sup>[11]</sup>. 催化剂前体在空气气氛中一定温度下焙烧 5 h, 得 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 然后于一定温度下 10% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>(体积百分比)气氛中还原 2 h 得到催化剂, 催化剂中 Co 负载量为 38%. 样品标记为: C<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, *x* 与 *y* 分别表示为焙烧温度和还原温度.

### 1.3 催化剂表征

H<sub>2</sub> 程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)在美国麦克公司 AutoChem II 2920 化学吸附仪上进行. He 气氛中 350 °C 预处理 1 h, 降温至室温后, 切换为 10% H<sub>2</sub>-Ar 混合气(30 mL/min), 以 10 °C/min 从室温升至 900 °C. X 射线粉末衍射(XRD)实验采用荷兰 Philips 公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪, CuKα (λ = 0.154 nm), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 2.4°/min.

### 1.4 催化剂活性评价

加氢反应在高压反应釜中进行, 依次加入 0.2 g 催化剂, 2 mL 3-甲基-2-丁烯醛, 2 mL 去离子水, 16 mL 乙醇. 加氢反应前首先用 N<sub>2</sub> 置换釜内空气 3 次, 然后再用 H<sub>2</sub> 置换 5 次, 升温至反应温度稳定后, 调节搅拌速率为 960 r/min, 迅速充入氢气后开始加氢反应. 反应结束后, 反应液经离心分离后用岛津 GC-2014 型气相色谱分析(FID 检测器).

以质量比速率(Specific Reaction Rate, SRR)表示催化剂的活性, SRR 计算公式:

$$\text{SRR}(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{d\xi}{m \cdot dt} = \frac{V_{3\text{-MeCal}} \cdot \rho_{3\text{-MeCal}} \cdot \text{Conv.} \%}{M_{3\text{-MeCal}} \cdot m_{\text{catal}} \cdot w_{\text{Co}} \cdot t}$$

式中 *m<sub>catal</sub>* 指催化剂的质量(0.2 g), *ξ* 指反应进度, *w<sub>Co</sub>* 指 Co 负载量(38%), *t* 指反应时间(min), *Conv. %* 指 3-MeCal 转化率. *V<sub>3-MeCal</sub>* 为反应物体积(2 mL), *ρ<sub>3-MeCal</sub>* 为反应物密度(0.878 g/mL), *M<sub>3-MeCal</sub>* 为反应物摩尔质量(84.12 g/mol).

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度的影响

表 1 是 C500R500 催化剂上不同反应温度下 3-MeCal 选择性催化加氢反应结果. 由表 1 可以看出, 随着反应温度的升高, 相同反应时间内 3-MeCal 转化率逐渐增大, 对应质量比速率逐渐增大; 但另一方面, 升高反应温度, 3-MeCal 选择性下降, 产物中 3-MeBal 和 3-MeBol 含量增加. 升高反应温度, 动力学上加氢反应速率加快, 但同时热力学上有利于发生 C=C 选择加氢, 因而容易生成副产物饱和醛 3-MeBal 和饱和醇 3-MeBol. 因此催化反应温度选定 80 °C.

表 1 不同反应温度下 3-MeCal 选择性催化加氢反应结果

Table 1 Selective hydrogenation of 3-MeCal at different reaction temperatures

| Temperature<br>(°C) | Conversion of 3-MeCal<br>(%) | SRR<br>10 <sup>-4</sup> (mol · g <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> ) | Selectivity (%) |         |         |
|---------------------|------------------------------|--|-----------------|---------|---------|
|                     |                              |  | 3-MeBal         | 3-MeBol | 3-MeCol |
| 50                  | 3.0                          | 1.37   | 5.0             | 1.8     | 93.2    |
| 65                  | 8.0                          | 3.66   | 5.5             | 3.9     | 90.6    |
| 80                  | 16.9                         | 7.74   | 7.6             | 5.1     | 87.3    |
| 95                  | 34.1                         | 15.6   | 7.8             | 8.7     | 83.5    |

Reaction conditions: H<sub>2</sub> initial pressure = 1.0 × 10<sup>6</sup> Pa, 3-methylcrotonaldehyde dosage = 2 mL, solvent volume = 18 mL, catalyst amount = 0.2 g, reaction time = 60 min

### 2.2 H<sub>2</sub> 初始压力的影响

表 2 是 C500R500 催化剂上不同 H<sub>2</sub> 初始压力下 3-MeCal 选择性催化加氢反应结果. 升高 H<sub>2</sub> 初始压力, 可以加大 H<sub>2</sub> 在反应体系中的溶解度, 增加了 H<sub>2</sub> 与反应物分子的碰撞几率, 因而加氢反应速率逐渐增大, 但同时 H<sub>2</sub> 压力的升高会使整个加氢反应化学平衡向右移动, 增大饱和醇选择性. 因此反应 H<sub>2</sub> 初始压力选定 1.0 × 10<sup>6</sup> Pa.

### 2.3 催化剂焙烧温度和还原温度的影响

经不同温度焙烧后 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPR 见图 1, 由图可见, 所有样品均有 3 个还原峰, 温度从低到高依次对应于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原(200 ~ 400 °C), CoO 的还原(400 ~ 500 °C)以及 CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原(600 ~ 800 °C)<sup>[18]</sup>. 随着焙烧温度的升高, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CoO 处的还原峰向高温偏移, 这是由于升高焙烧温度导致 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间相互作用力逐渐增

大, 从而使其还原温度逐渐升高.

表2 不同 H<sub>2</sub> 初始压力下 3-MeCal 选择性催化加氢反应结果

Table 2 Selective hydrogenation of 3-MeCal at different initial H<sub>2</sub> pressures

| Initial H <sub>2</sub><br>pressure (10 <sup>6</sup> Pa) | Conversion of<br>3-MeCal (%) | SRR<br>10 <sup>-4</sup> (mol · g <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> ) | Selectivity (%) |         |         |
|---|------------------------------|--|-----------------|---------|---------|
|   |                              |  | 3-MeBal         | 3-MeBol | 3-MeCol |
| 0.8   | 14.4                         | 6.59   | 7.2             | 4.8     | 88.0    |
| 1.0   | 16.9                         | 7.74   | 7.6             | 5.1     | 87.3    |
| 1.2   | 18.5                         | 8.47   | 7.8             | 6.4     | 85.8    |
| 1.4   | 19.7                         | 9.02   | 7.9             | 6.8     | 85.3    |

Reaction conditions: reaction temperature = 80 °C, 3-methylcrotonaldehyde dosage = 2 mL, solvent volume = 18 mL, catalyst amount = 0.2 g, reaction time = 60 min

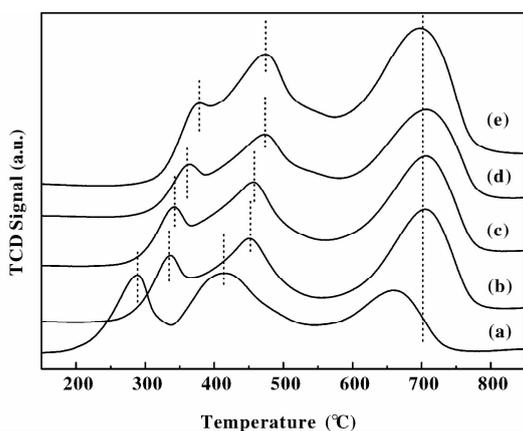


图1 不同温度焙烧后 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 H<sub>2</sub>-TPR 图

Fig. 1 H<sub>2</sub>-TPR profiles of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at different temperatures

(a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, and (e) 650 °C

图2 为不同温度焙烧 550 °C 下还原后 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 图, 4 个样品均出现了 Co、CoO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰. 低温焙烧样品中钴物种以 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Co 为主, 随着焙烧温度的升高, 样品中钴氧化物含量逐渐减少, 600 °C 焙烧的样品中钴物种以 Co 为主, 进一步升高焙烧温度, 样品中钴物种以 CoO 和 Co 为主.

考察了不同还原温度和焙烧温度下制备的催化剂的加氢反应性能, 结果见表3. 从表3可知, 制备的 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂均表现出了良好的 3-MeCal 选择性加氢反应性能, 在 3-MeCal 转化率约 20% 时, 对目标产物 3-MeCol 选择性超过 85%. 催化剂经 450 °C 焙烧后, 不同还原温度下制备的催化剂的加

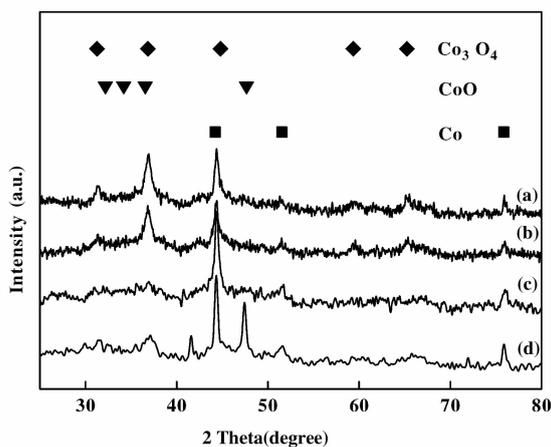


图2 不同温度焙烧 550 °C 下还原后 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcined at different temperatures and reduced at 550 °C

(a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, and (d) 650 °C

氢反应性能结果表明, 随着还原温度的升高, 催化剂活性先升高, 在 550 °C 时达到最高, 然后又降低, 对目标产物 3-MeCol 的选择性逐渐增大. 考察还原温度为 550 °C 时, 不同焙烧温度对催化剂性能的影响. 随着焙烧温度的升高, 催化剂活性随之升高, 在 600 °C 时达到最大, 继续升高焙烧温度, 催化活性又有所下降. 在转化率接近的情况下 (~20%), 不同焙烧温度制备的催化剂表现出相近的 C=O 加氢选择性 (~88%).

Djrboua 等人指出, Co 基催化剂中共同存在的钴与钴氧化物对 C=O 加氢起到协同作用, 氧化态的钴电荷密度低, 通过静电作用优先吸附不饱和醛中的 C=O, 而单质钴吸附解离 H<sub>2</sub> 形成原子 H, 通

表 3 不同焙烧温度和还原温度下制备的 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 3-甲基-2-丁烯醛加氢反应结果Table 3 Hydrogenation of 3-MeCal over the Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared at different calcination and reduction temperatures

| Catalyst | Reaction time<br>(min) | Conversion<br>(%) | SRR<br>$10^{-4}(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | Selectivity (%) |         |         |
|----------|------------------------|-------------------|--|-----------------|---------|---------|
|          |                        |                   |  | 3-MeBal         | 3-MeBol | 3-MeCol |
| C450R550 | 55                     | 21.3              | 10.6   | 7.2             | 5.2     | 87.6    |
| C450R450 | 94                     | 22.2              | 6.49   | 6.3             | 5.1     | 88.6    |
| C450R600 | 69                     | 21.2              | 8.44   | 6.4             | 4.4     | 89.2    |
| C500R550 | 54                     | 22.8              | 11.6   | 6.9             | 5.3     | 87.8    |
| C600R550 | 48                     | 23.0              | 13.2   | 6.2             | 5.2     | 88.6    |
| C650R550 | 67                     | 19.7              | 8.08   | 7.6             | 3.1     | 89.3    |

Reaction conditions: reaction temperature = 80 °C, H<sub>2</sub> initial pressure = 1.0 × 10<sup>6</sup> Pa, 3-methylcrotonaldehyde dosage = 2 mL, solvent volume = 18 mL, catalyst amount = 0.2 g

过氢溢流使吸附到氧化态的钴上的 C=O 加氢<sup>[15]</sup>. 结合 H<sub>2</sub>-TPR 图和 XRD 可知, 焙烧温度为 450 °C 时样品中单质 Co 比例不高, 因而催化剂活性差; 随着焙烧温度升高, 样品中 Co 物种以单质 Co 为主, 此时催化剂具有最好的活性; 但过高的焙烧温度会使 Co 物种与载体之间相互作用力增强, 导致 Co 物种难以还原, 催化剂中存在较多 CoO, 因而催化活性又有所降低.

## 2.4 催化剂的磁性分离

将催化剂置于乙醇中形成黑色悬浊液(图 3A), 此悬浊液经过数小时静置后仅有少量沉降发生. 而将此悬浊液置于磁场中 5 min 内, 催化剂即被磁体吸引到一侧(图 3B), 这说明制备的样品具有良好的磁性, 在磁场作用下可以与液相体系高效分离.

## 2.5 催化剂重复使用性

考察 C600R550 催化剂的循环使用性能, 结果见表 4. 在考察的反应条件下, 催化剂经 3 次循环

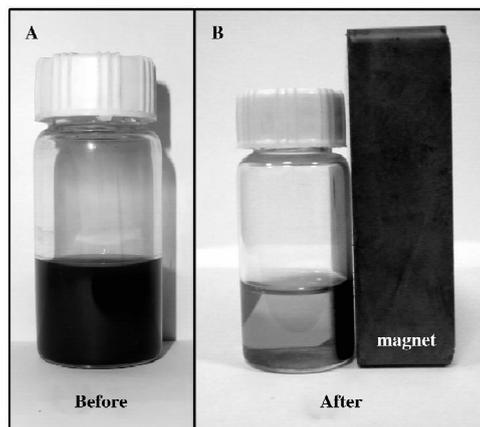


图 3 分散在乙醇中的催化剂对磁体响应前后的照片  
Fig. 3 Images of the catalyst dispersed in ethanol (A) and their mixture separated by a magnet (B)

使用后, 反应性能没有明显下降, 仍有很好的活性和选择性. 由此可以看出, 制备的催化剂在磁场作用下可与液相反应体系实现高效分离, 并表现出良好的循环使用性能.

表 4 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 3-MeCal 加氢反应中的循环使用性能Table 4 Recycle property of the Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrogenation of 3-MeCal

| Run | Reaction time<br>(min) | Conversion<br>(%) | SRR<br>$10^{-4}(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | Selectivity (%) |         |         |
|-----|------------------------|-------------------|--|-----------------|---------|---------|
|     |                        |                   |  | 3-MeBal         | 3-MeBol | 3-MeCol |
| 1   | 48                     | 23.0              | 13.2   | 6.2             | 5.2     | 88.6    |
| 2   | 47                     | 21.0              | 12.3   | 6.2             | 5.0     | 88.8    |
| 3   | 50                     | 20.5              | 11.3   | 5.6             | 4.8     | 89.6    |

Reaction conditions: reaction temperature = 80 °C, H<sub>2</sub> initial pressure = 1.0 × 10<sup>6</sup> Pa, 3-methylcrotonaldehyde dosage = 2 mL, solvent volume = 18 mL, catalyst amount = 0.2 g

### 3 结 论

制备的 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有良好的 3-甲基-2-丁烯醛选择性加氢性能. 考察了焙烧温度和还原温度对催化剂选择性加氢性能的影响, 结果表明, 焙烧温度为 600 ℃, 还原温度为 550 ℃ 制备的催化剂具有最佳的催化性能, 目标产物 3-甲基-2-丁烯醇选择性可达 85% 以上, 合适的焙烧温度有利于一定相互作用的 Co 物种形成. 此外, 催化剂具有良好的磁性, 在外磁场作用下可与液相反应体系实现高效分离, 并表现出良好的循环使用性能.

#### 参考文献:

- [1] Xu Ke-xun(徐克勋). Handbook of fine organic industrial chemicals and intermediates(精细有机化工原料及中间体手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1998. 110
- [2] Yu Hong-yuan(于洪远), Liu Chun-shan(刘纯山). Synthetic Methods of 3-Methyl-2-butene-1-ol(3-甲基-2-丁烯-1-醇的合成方法)[J]. *Fine Chemical Intermediates*(精细化工中间体), 2006, **36**(6): 14-21
- [3] Shang Zhi-cai(商志才), Qiang Hong-sheng(钱洪胜), Wang Jin-ming(王金明), *et al.* CN[P]. 101381283A(中国专利), 2009
- [4] Claus P, Bruekner A, Mohr C, *et al.* Supported gold nanoparticles from quantum dot to mesoscopic size scale: effect of electronic and structural properties on catalytic hydrogenation of conjugated functional groups [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(46): 11 430-11 439
- [5] Mäki-Arvela P, Hájek J, Salmi T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts[J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **292**: 1-49
- [6] Arai M, Takahashi H, Shirai M, *et al.* Effects of preparation variables on the activity of alumina-supported platinum catalysts for liquid phase cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **176**: 229-237
- [7] Ammari F, Lamotte J, Touroude R. An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde[J]. *J. Catal.*, 2004, **221**: 32-42
- [8] Nitta Y, Ueno K, Imanaka T. Selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes on cobalt-silica catalysts obtained from cobalt chrysotile[J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1989, **56**: 9-22
- [9] Nitta Y, Hiramatsu Y, Imanaka T. Effects of preparation variables of supported-cobalt catalysts on the selective hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes [J]. *J. Catal.*, 1990, **126**: 235-245
- [10] Liu Bai-jun(刘百军), Pan Xiu-lian(潘秀莲), Xiong Guo-xing(熊国兴), *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts — reaction tests (Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上肉桂醛的选择加氢—反应性能的考察)[J]. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化), 1999, **13**(6): 424-428
- [11] Ando C, Kurokawa H, Miura H. Selective hydrogenation of aldehyde groups in various  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes over alumina-supported cobalt (0) catalyst [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **185**: 181-183
- [12] Liu Bai-jun(刘百军), Chen Heng-rong(陈恒荣), Sheng Shi-shan(盛世善), *et al.* The selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Co/TiO<sub>2</sub> catalyst (Co/TiO<sub>2</sub> 催化剂上肉桂醛的选择加氢)[J]. *J. Catal. (China)*(催化学报), 1999, **20**(3): 256-258
- [13] Huang Peng-mian(黄朋勉), Liu Zi-li(刘自力). Modification of La on Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for selective hydrogenation(La 对选择性加氢催化剂 Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的改性研究)[J]. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化), 2005, **19**(6): 444-447
- [14] Liu Zi-li(刘自力), Liu Qi-hai(刘其海), Wang Peng-hua(汪鹏华), *et al.* Promotion effect of Zn on amorphous Co-B alloy and their catalytic performance for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol(锌对非晶态 Co-B 合金的改性及催化肉桂醛加氢为肉桂醇的研究)[J]. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化), 2007, **21**(2): 115-121
- [15] Djerboua F, Benachour D, Touroude R. On the performance of a highly loaded Co/SiO<sub>2</sub> catalyst in the gas phase hydrogenation of crotonaldehyde thermal treatments-catalyst structure-selectivity relationship [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, **282**: 122-133
- [16] Kouachi K, Lafaye G, Especel C, *et al.* Effects of support and metal loading on the characteristics of Co based catalysts for selective hydrogenation of citral [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **280**: 52-60
- [17] Xu Ling(徐玲), Shen Xiao-xu(沈晓旭), Xiao Qiang(肖强), *et al.* Preparation, characterization and catalytic properties of Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCNT magnetically recyclable catalysts (Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCNT 磁性催化剂的制备、表征及催化性能)[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*(物理化学学报), 2011, **27**(8): 1 956-1 960
- [18] Ji Y G, Zhao Z, Duan A J, *et al.* Comparative study on the formation and reduction of bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-support cobalt oxides by H<sub>2</sub>-TPR technique[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**: 7 186-7 199

## Selective Hydrogenation of 3-Methylcrotonaldehyde over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts

WU Ding-ping, XU Ling, XIAO Qiang, ZHONG Yi-jun, ZHU Wei-dong

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry,  
Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

**Abstract:** 3-Methylcrotonaldehyde (3-MeCal) is one of typical  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. The hydrogenated product 3-methylcrotonalcohol (3-MeCol) of the C=O has a wide application in the production of perfumes, pharmaceuticals, and pesticides etc., as an important organic intermediate. In this contribution, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by a deposition-precipitation method and were used in the liquid-phase selective hydrogenation of 3-MeCal to 3-MeCol. The effect of the reaction temperature, the H<sub>2</sub> initial pressure, and the calcination and reduction temperature of the catalysts were investigated. The results indicated that the hydrogenation performs well in terms of activity and selectivity for C=O bond at the reaction temperature of 80 °C and a H<sub>2</sub> initial pressure of  $1 \times 10^6$  Pa. The H<sub>2</sub>-TPR technique was employed to investigate the effect of calcination temperature on the catalysts, indicating that a proper calcination temperature could enhance the interactions between cobalt species and alumina support. On the optimized catalyst prepared with calcination at 600 °C and followed by reduction at 550 °C, after 48 minutes, the conversion of 3-MeCal could reach 23.0% with the selectivity for 3-MeCol of 88.6%. Additionally, the prepared Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts exhibited excellent magnetic properties. Under a magnetic field, the catalyst powder could be easily separated from the liquid-phase reaction system. The catalysts did not show any significant degradation in the hydrogenation of 3-MeCal after three-cycle reuse, indicating the good recyclability of the prepared Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

**Key words:** Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3-methylcrotonaldehyde; selective hydrogenation; magnetic catalyst