

无碱条件下 Au/ZnO 选择性催化氧化 1,3-丙二醇 合成 3-羟基丙酸甲酯

梁俊杰^{1,2}, 咸 漠², 赵国明^{2,*}, 董 俊^{1,*}

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所 中国科学院生物基材料重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 采用溶胶-沉积法合成了高选择性的 Au/ZnO 催化剂, 用于 1,3-丙二醇选择性氧化酯化为 3-羟基丙酸甲酯的反应. 研究了保护剂 PVA 用量、金溶胶合成温度、金负载量及催化剂循环利用对反应的影响, 且优化了反应温度和反应压力, 并对催化剂进行了 XRD 和 TEM 表征. 结果表明, PVA : Au (*m/m*) = 1 : 4、金溶胶合成温度 25 °C、金负载量 1% 的 Au/ZnO 对目标反应的催化活性最好, 在 100 °C 和 $P_{O_2} = 2$ MPa 的条件下 1,3-丙二醇的转化率达 82.8%, 产物 3-羟基丙酸甲酯的选择性达 95.4%. Au 纳米粒子的粒径影响催化性能, 在 Au 平均粒径为 2.8 ~ 6.1 nm 的范围内, 产物选择性随 Au 纳米粒子的粒径的减小而增大, 平均粒径在 2.8 ~ 4.8 nm 的范围内时, 催化剂具有较好的产物选择性(大于 90%); Au/ZnO 催化剂循环利用 4 次后催化性能(转化率和选择性)无明显下降; 并推测了无碱条件下 Au/ZnO 选择性催化氧化 1,3-丙二醇合成 3-羟基丙酸甲酯的反应机制.

关键词: 金; 氧化锌; 1,3-丙二醇; 3-羟基丙酸甲酯; 选择性氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着石油等不可再生资源的日益枯竭, 利用可再生资源生产化工产品已成为实现化工行业可持续发展的趋势^[1-3]. 利用价格低廉、可再生的生物质为原料生产化工产品方面, 已有许多成功商业化的实例. 如 DuPont 公司与 Tate & Lyle 公司成立合资公司, 以来源于淀粉的葡萄糖为原料采用发酵法生产生物基 1,3-丙二醇^[4]. 与传统的石油基原料生产 1,3-丙二醇的化学法^[5-6]相比, 发酵法节能 38%, 少排放 42% 的温室气体, 生产成本降低 25%. 这项新的绿色科技降低了 1,3-丙二醇的生产成本, 开拓了市场. 目前 1,3-丙二醇的主要用途是作为生产聚对苯二甲酸丙二醇酯^[7](PTT)的原料. 从长远和可持续发展的角度来看, 可再生、更环保和成本更低的生产工艺使生物基 1,3-丙二醇可以作为优良的平台化合物, 利用氧化转化反应制备多种具有高附加值的酯类产品(如 3-羟基丙酸甲酯、丙二酸二甲酯和丙烯酸甲酯等)^[8-11].

甲酯化反应^[12]广泛应用于有机合成. 醇合成甲酯的传统方法需要两步, 即先将醇氧化为羧酸或者

活化的羧酸衍生物如酸酐或酰卤, 再进行酯化等反应^[13]. 传统的醇氧化方法采用化学当量的重铬酸钾、高锰酸钾等氧化剂, 不但消耗大量的氧化剂, 且产生大量的废弃物, 污染严重^[14]. 近年来, 一种环境友好的将醇高效氧化转化为甲酯的一锅法工艺引起了极大的研究兴趣^[8,14-15]. 相对于传统的醇类氧化方法来说, 该法在贵金属(如 Au, Pd, Pt 等)纳米催化剂的存在下以氧气或空气为氧化剂, 且生成的副产物只有水, 是典型的绿色化学转化途径. 许多研究人员都已报道证实在 O_2 存在下, 负载型金催化剂是多元醇氧化酯化反应的高活性催化剂^[8-9]. 相对于 Pd 和 Pt 催化剂, 纳米 Au 催化剂具有不易发生金属浸出、过氧化和抗中毒性等优点^[16-17].

Rossi 等^[18]与 Prati 和 Porta^[19]的工作证明了负载型纳米金在碱性条件下可以将醇有效的氧化为酸. Hayashi 等^[8]使用的 Au-Pd/ Al_2O_3 催化剂在 1,3-丙二醇合成 3-羟基丙酸甲酯的反应上展现出了高的选择性(可达 85%), 但 1,3-丙二醇的转化率仅为 36%. Taarning 等^[9]以 1% Au/ TiO_2 为催化剂,

收稿日期: 2014-09-15; 修回日期: 2014-11-07.

基金项目: 国家自然科学基金(21206185)及中国科学院创新促进会首批会员专项经费(Y11A0311105).

作者简介: 梁俊杰(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: liangjj@qibebt.ac.cn.

* 通讯联系人, E-mail: sci.jdong@gzu.edu.cn(董俊); zhaogm@qibebt.ac.cn(赵国明).

在 100 °C、甲醇为溶剂、甲醇钠存在条件下成功将 1,3-丙二醇氧化酯化为 3-羟基丙酸甲酯, 其收率为 84.6% (转化率为 94%, 选择性为 90%)。然而, 此方法需要长的反应时间(21 h), 并且使用了大量的碱, 这限制了其进一步的工业应用。我们研究小组^[20]以不同形貌的纳米 CeO₂ (如纳米立方体、纳米棒和纳米多面体) 为载体制备了负载型纳米金催化剂 Au/CeO₂, 并将其用于 1,3-丙二醇、甲醇和氧气共存的无碱催化体系中, 发现以具有 {100} 表面的纳米立方体 CeO₂ 为载体时主要生成 3-羟基丙酸甲酯(选择性达 93.1%, 但 1,3-丙二醇的转化率较低仅为 21.6%), 且发现适当强度的酸碱中心有利于甲酯产物的形成。Thompson 等^[21]发现 ZnO 比 CeO₂ 具有更高密度的酸中心位点。我们小组发现 Au/ZnO 在无碱条件下催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应时展现出了比 Au/CeO₂ 更高的催化活性和选择性。因此本文以 ZnO 为载体, 考察制备条件(如保护剂 PVA 使用量、金溶胶合成温度、金负载量)对 Au/ZnO 催化性能的影响。此外, 还对所制备催化剂的稳定性进行了考察, 并推测了无碱条件下 Au/ZnO 选择性催化氧化 1,3-丙二醇合成 3-羟基丙酸甲酯的反应机制。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体 ZnO 采用沉淀法来制备: 称取一定量的 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 并溶于去离子水, 在 70 °C 加热和搅拌下滴加 1 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液, 调节 pH 值为 8 左右, 停止滴加沉淀剂继续搅拌 1.5 h; 停止加热, 将溶液冷却至室温后过滤, 用去离子水洗涤。最后在 100 °C 下干燥过夜, 在空气中于 450 °C 焙烧 4 h 得到载体 ZnO。

Au/ZnO 催化剂采用溶胶-沉积法制备^[22-23]: 取一定量的保护剂聚乙烯醇 PVA (MW 9 000 ~ 10 000, 80% hydrolyzed, Aldrich) 完全溶解于浓度为 400 mg/L 的 HAuCl₄ 溶液中, 一定温度和搅拌下按 Au : NaBH₄ = 1 : 4(n/n) 的比例快速注入浓度为 0.1 mol/L 的 NaBH₄ 溶液, 溶液颜色迅速变为鲜红色说明 Au⁰ 溶胶产生, 继续搅拌 30 min 后按相应的 Au 负载量加入载体 ZnO, 搅拌 4 h 后抽滤, 去离子水洗涤至 0.2 mol/L 的 AgNO₃ 溶液检测无沉淀生成(少量的 Cl⁻ 可能会增强催化剂的 Lewis 酸强度和酸量^[24], 氯离子的存在对于得到较小的金颗粒以及获得较好的催化

活性都是不利的^[25]), 滤饼于 60 °C 下干燥 12 h 即得 Au/ZnO 催化剂, 置于干燥器中避光保存。

1.2 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD)分析在德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进行; Cu K_α 辐射射线源, 管压 40 kV, 管流 40 mA; 扫描速率 1°/min, 步宽 0.03°, 扫描范围 2θ = 10° ~ 80°。采用 HITACHI H-7650 型透射电子显微镜(TEM)观测 Au 颗粒的形貌和粒径, 加速电压 200 kV, 至少测定 100 个 Au 颗粒粒径以获得粒径分布图。催化剂颗粒度范围检测在 Malvern 纳米激光粒度仪 Nano S90 上测定。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在 50 mL 高压反应釜(江苏省镇江市京口丹徒环球机电配件厂)中进行。将 2.55 g 无水甲醇、0.105 g 1,3-丙二醇、0.18 g 己酸甲酯(采用己酸甲酯为内标物, GC-MS 未检测到与己酸甲酯反应生成的产物)和 0.24 g Au/ZnO 催化剂(1% Au/ZnO 催化剂的颗粒度范围为 244.5 ± 10.1 nm)加入反应釜中, 密闭釜体后通入 2 MPa 的氧气, 调节搅拌速率为 400 r/min, 100 °C 油浴中反应 4 h 后停止加热。反应结束降至室温后将高压釜卸压开釜, 离心后将反应液取出进行气相色谱检测。

1.4 产物分析

产物定量分析采用 SP-6890 型气相色谱(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司), 检测器为 FID, 气相色谱柱采用 HP-INNOWAX 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 用内标法定量。测试条件: 柱温 40 °C 维持 2 min, 再从 40 °C 开始以 20 °C/min 的升温速率程序升温至 120 °C, 接着以 30 °C/min 升至 135 °C, 再以 15 °C/min 升至 210 °C, 最后在 210 °C 维持 3 min; 汽化室温度为 250 °C; 检测室温度为 270 °C。

2 结果与讨论

2.1 载体和催化剂的表征

图 1 为不同温度下制备金溶胶时的 Au/ZnO 的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 在衍射角 2θ 为 31.74°、34.38°、36.21°、47.48°、56.53°、62.78°、66.30°、67.87°、69.01°、72.46° 和 76.87° 处出现很强的衍射峰, 这些峰的位置对应于 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004) 和 (202) 的晶面特征衍射峰(JCPDS

No. 79-2205). 图谱 a, b, c, d 均未检测出 Au 的特征衍射峰, 这主要是由于 Au 的粒径较小, 另外 Au 的负载量较低且沉积的金处于高度分散状态, 不在 XRD 检测范围内^[26-27].

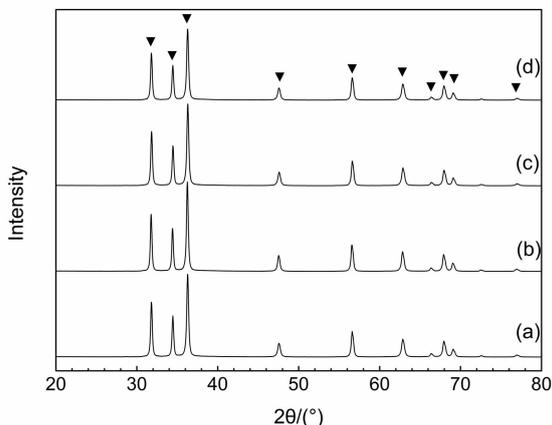


图1 不同温度下制备金溶胶时的 Au/ZnO XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the Au/ZnO catalyst samples prepared at different gold-sol temperature

(a) 0 °C; (b) 25 °C; (c) 60 °C; (d) 90 °C

图2 为不同 PVA 用量下制备的 Au/ZnO 的 TEM 及 Au 粒径分布图 (Mean 表示 Au 纳米颗粒的平均粒径, σ 表示标准偏差). 从图中可以看出, 未加 PVA 制备的 Au 粒径明显较大且分布较宽. 随着 PVA 用量的增加, Au 的平均粒径呈先减小后增加再保持不变的趋势. 这是由于 Au 颗粒被保护剂 PVA 包裹, 有效地避免了由 Au 颗粒聚集引起的颗粒增长^[28]. Au 颗粒被包裹的程度随 PVA 用量的增加而加大, 当 PVA : Au (m/m) = 1 : 2 时, Au 颗粒被 PVA 完全包裹, 此时 Au 的平均粒径最小 (2.8 nm). 此后 PVA 用量增加, Au 颗粒略有增大, 平均粒径保持在 3.1 nm 左右.

图3 为不同温度下制备金溶胶时的 Au/ZnO 的 TEM 图. 从图中可以看出, 随着合成温度的升高, Au 的粒径增大. 当合成温度为 90 °C 时, Au 的平均粒径达 6.1 nm, 出现了大的 Au 颗粒, 这些大的 Au 颗粒是由小的 Au 颗粒相互结合形成的. 这是由于高的合成温度会使小的 Au 颗粒相互碰撞、结合以致长大.

图4 是不同金负载量的 Au/ZnO 的 TEM 图. 从图中可以看出, 随着金负载量的增加, Au 的平均粒径呈逐渐增大的趋势, 由 0.2% 时的 3.2 nm 增大到 5.0% 时的 4.8 nm. Kang 等^[29] 制备的不同负载量

的 Au/SiO₂ 的 Au 平均粒径也随负载量的增加逐渐增大. 负载量达 5.0% 时, 可以明显看到许多大颗粒的 Au, 这是因为金负载量的增加, Au 颗粒相互碰撞结合的概率加大而导致 Au 的平均粒径增大.

2.2 制备条件对 Au/ZnO 催化性能的影响

2.2.1 PVA 用量对 Au/ZnO 性能的影响

以 ZnO 为载体, 加入不同质量比 (PVA : Au = 0、1 : 4、1 : 2、1 : 1、2 : 1) 的 PVA 作保护剂, 采用溶胶沉积法制备了 1% Au/ZnO, 用于催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应, 考察 PVA 用量对 1% Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化转化反应的反应性能的影响, 结果见图 5. 可以看出, 随着 PVA 用量的增加, 1,3-丙二醇的转化率呈缓慢下降趋势, 从未加 PVA 时的 85.4% 下降到 PVA : Au = 2 : 1 时的 67.4%, 此时对应的金纳米粒子的平均粒径由 5.8 nm 下降到 3.1 nm (见图 2). 而 3-羟基丙酸甲酯的选择性先上升后缓慢下降再趋平, 当 PVA : Au = 1 : 4 时达到最大值 95.4% (此时对应的金纳米粒子的平均粒径为 2.8 nm), 故 PVA : Au = 1 : 4 为催化剂的最佳制备条件. 加 PVA 制备的催化剂的选择性都高于未加 PVA 制备的催化剂的. 结合 TEM 表征结果可知, Au 粒径的增大不利于选择性的提高, PVA 保护法制备的催化剂上转化率降低可能是残留的 PVA 覆盖部分活性中心而影响催化剂活性, Schüth 等^[30] 报道证实溶胶-沉积法会导致催化剂表面 PVA 残留.

2.2.2 金溶胶合成温度对 Au/ZnO 的影响

以 ZnO 为载体, 加入 PVA : Au (m/m) = 1 : 4 的 PVA 作保护剂, 在不同合成温度下 (0 °C、25 °C、60 °C、90 °C) 还原 HAuCl₄ 制备金溶胶, 采用溶胶沉积法制备了 1% Au/ZnO, 用于催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应, 考察金溶胶合成温度对 1% Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化转化反应的反应性能的影响, 结果见图 6. 结合 TEM 表征结果 (见图 3) 可知, 金纳米粒子的平均粒径随金溶胶合成温度的升高从 0 °C 时的 3.3 nm 增大至 90 °C 时的 6.1 nm, 产物选择性随 Au 纳米粒子的粒径的减小而增大, 粒径在 3.3 ~ 4.8 nm 的范围内时, 催化剂具有较好的产物选择性 (大于 90%). 随着金溶胶合成温度 (或者金纳米粒子的平均粒径) 的升高, 1,3-丙二醇的转化率呈先上升后下降的趋势. 金溶胶合成温度为 25 °C 时制备的 Au/ZnO 催化反应性能较好, 综合考虑, 金溶胶的合成温度选为 25 °C.

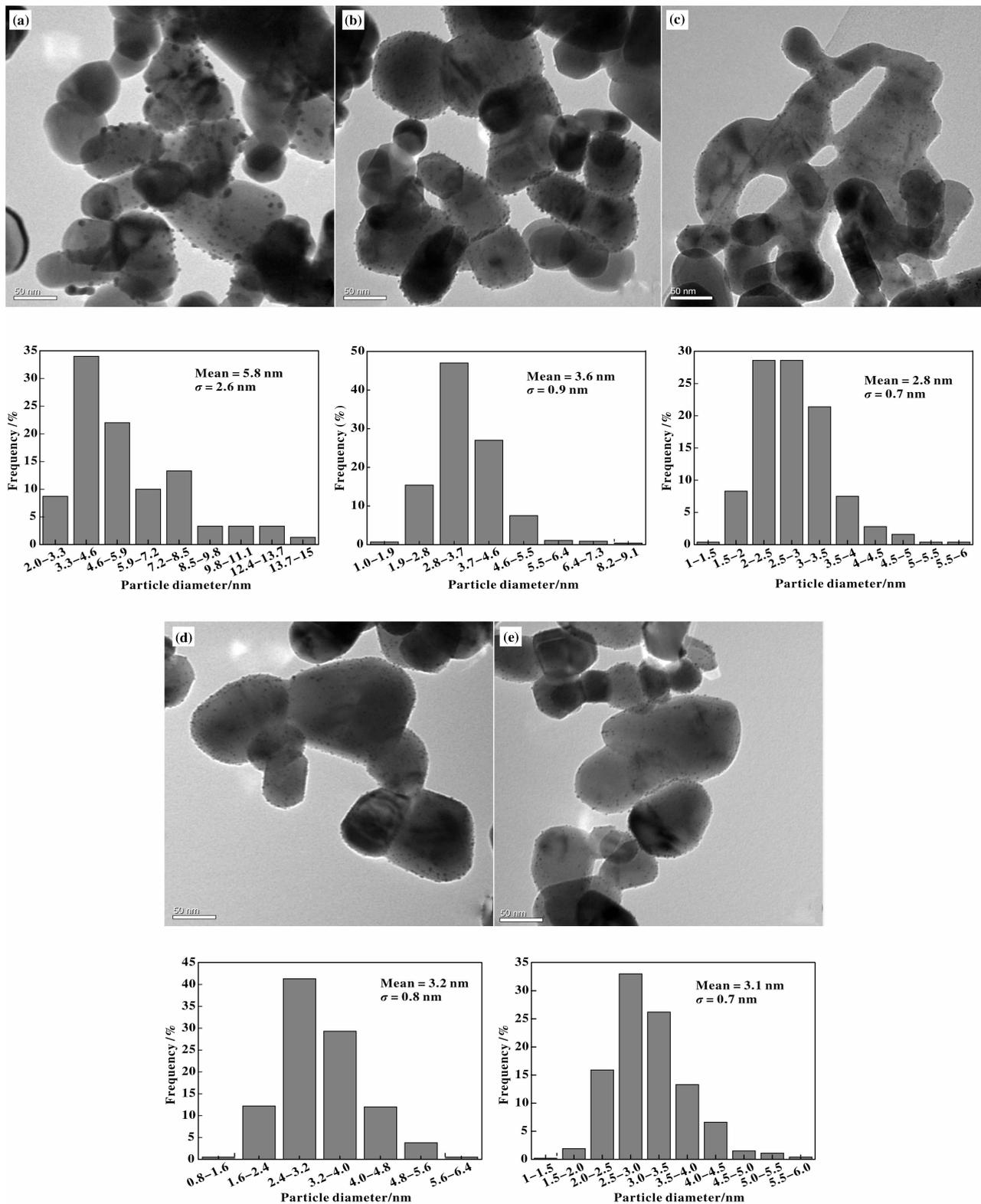


图 2 不同 PVA 用量的 1% Au/ZnO 的 TEM 和金粒径分布图

Fig. 2 TEM images and the corresponding histograms of the particle size distributions for 1% Au/ZnO with different PVA/Au (m/m)

(a) 0; (b) 1/4; (c) 1/2; (d) 1/1; (e) 2/1

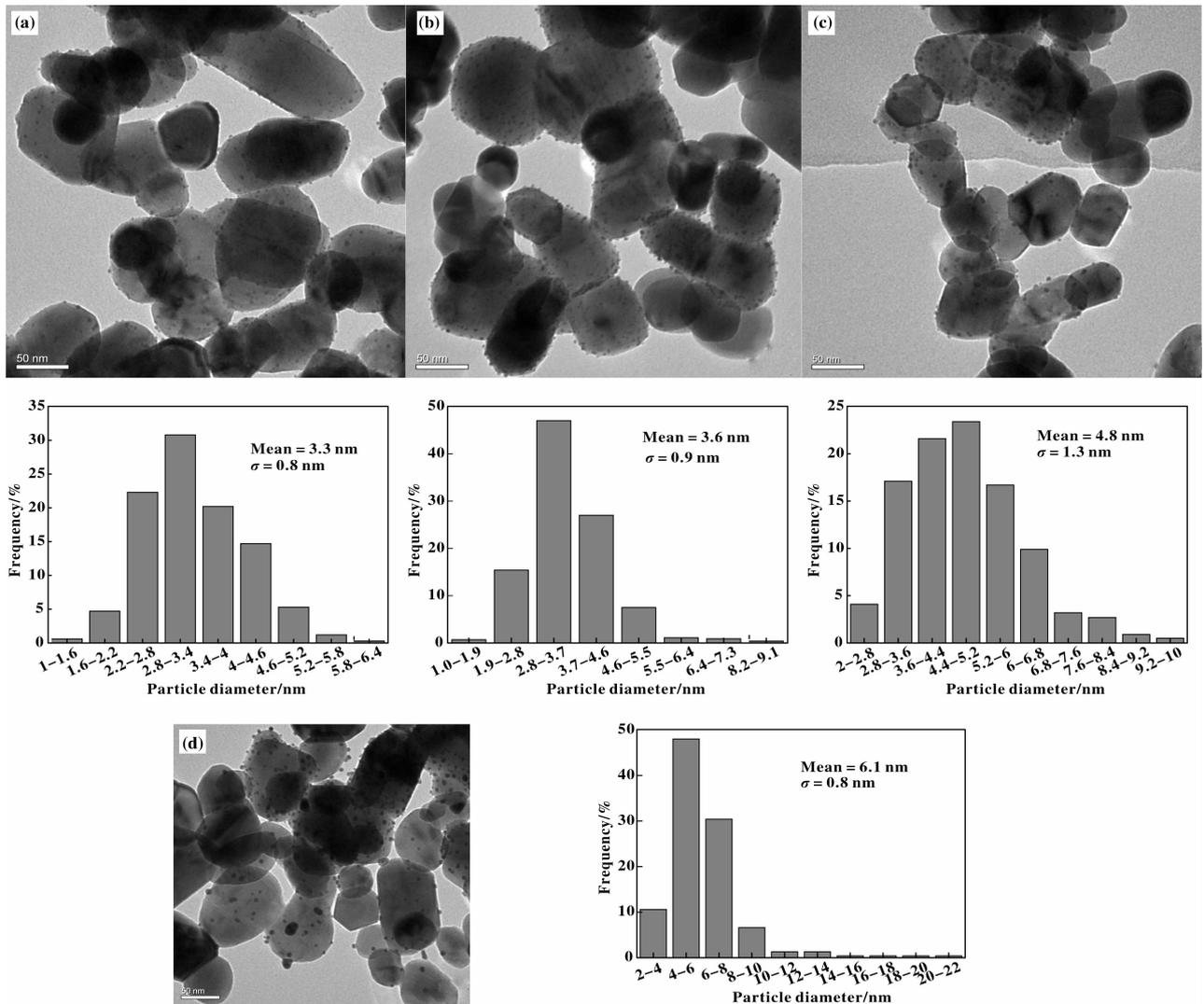


图3 不同温度下制备金溶胶时的1% Au/ZnO的TEM和金粒径分布图
Fig.3 TEM images and the corresponding histograms of the particle size distributions for 1% Au/ZnO prepared at different preparation temperature (a) 0 °C; (b) 25 °C; (c) 60 °C; (d) 90 °C

2.2.3 金负载量对 Au/ZnO 性能的影响 在优化后的合成条件下分别制备了负载量为 0.2%、0.5%、1%、3% 和 5% 的 Au/ZnO 催化剂,用于催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应,考察不同负载量 Au/ZnO 的催化反应性能 (Au/1,3-丙二醇摩尔比不变),结果见图 7.可以看出,在 Au 和 1,3-丙二醇的摩尔比不变的情况下,随着金负载量的增加,1,3-丙二醇的转化率呈下降趋势,从 0.2% 时的 92.6% 下降到 5% 时的 66.9%,3-羟基丙酸甲酯的选择性先上升后趋平,当金负载量为 1% 时达到最大值(95.4%).

Muhler 等^[31]研究发现对于胶体沉积法制备的

Au/ZnO 催化剂,其主要的催化活性中心位于 Au 和 ZnO 接触边界的氧空穴,且在 Au 粒径变化不大和具有等摩尔量 Au 的催化剂比较时,随着金负载量从 0.9% 增加至 1.9% 时,这些氧空穴的数量增加.这些氧空穴对吸附活化氧气进行醇的氧化反应是必要的^[32],且在醇的氧化酯化反应中,醇氧化成醛是整个反应的决速步骤^[33].实验结果表明,在 Au 和 1,3-丙二醇的摩尔比不变的情况下,Au 的平均粒径随金负载量的增加而增大(见图 4),作为反应活性中心的纳米金与载体 ZnO 接触的边界变少,从而导致催化活性降低,使得 1,3-丙二醇的转化率也随之下降.

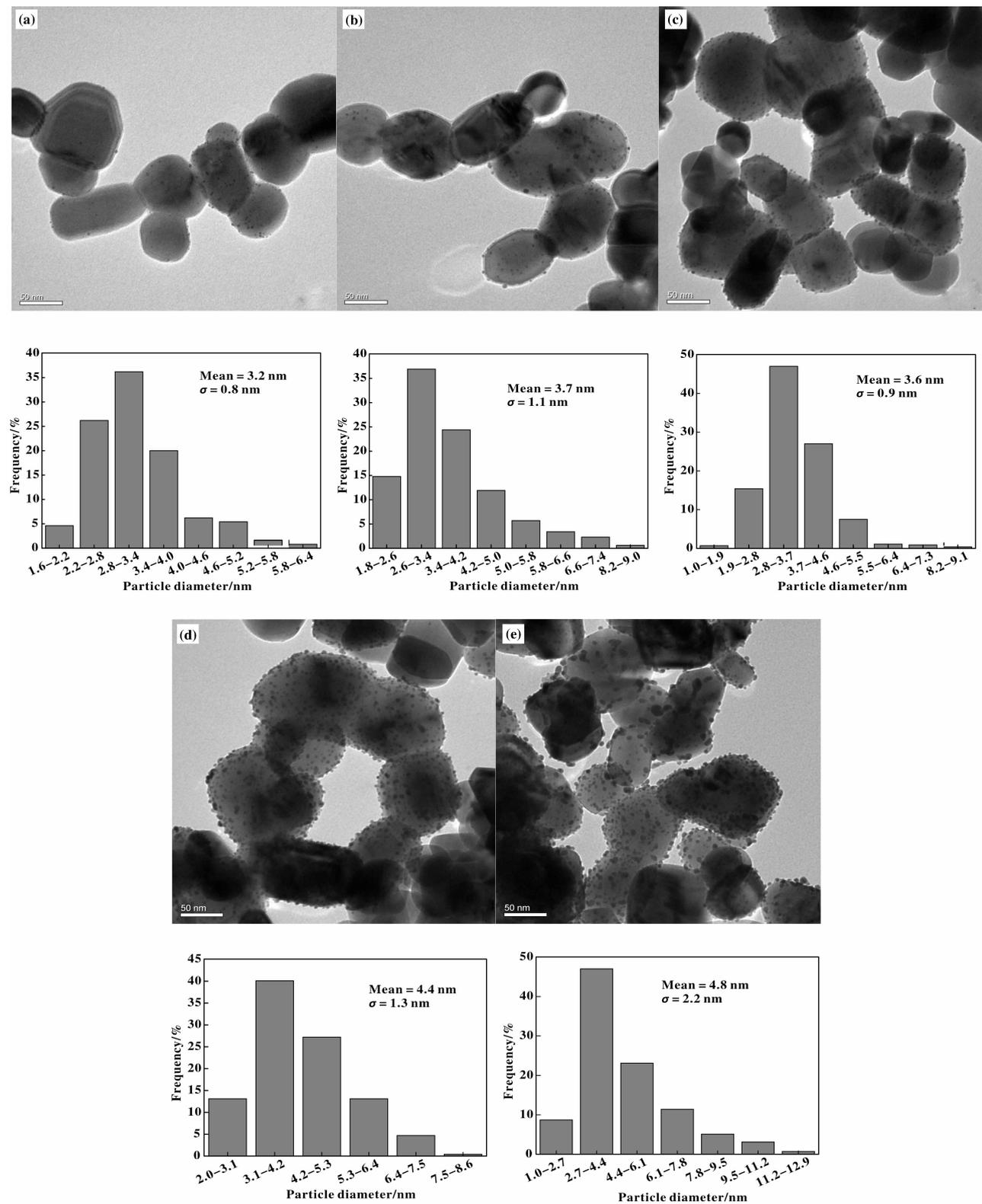


图 4 不同金负载量的 Au/ZnO 的 TEM 和金粒径分布图

Fig. 4 TEM images and the corresponding histograms of the particle size distributions for Au/ZnO prepared with different Au loading

(a) 0.2% ; (b) 0.5% ; (c) 1% ; (d) 3% ; (e) 5%

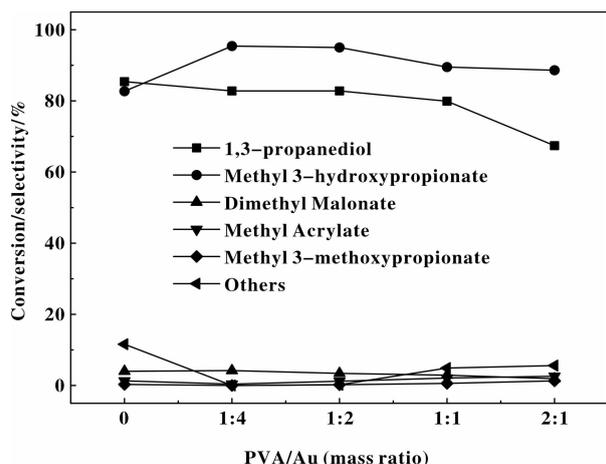


图5 PVA用量对 Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应的反应性能的影响

Fig. 5 Effect of the mass ratios of protective agent (PVA) and Au on the catalytic performance of Au/ZnO for the oxidative transformation of 1,3-propanediol

Reaction conditions: 1% Au/ZnO 0.24 g, reaction time 4 h, reaction temperature 100 °C, P_{O_2} = 2 MPa, 1,3-propanediol 1.38 mmol, methanol 79.6 mmol, methyl hexanoate 0.18 g

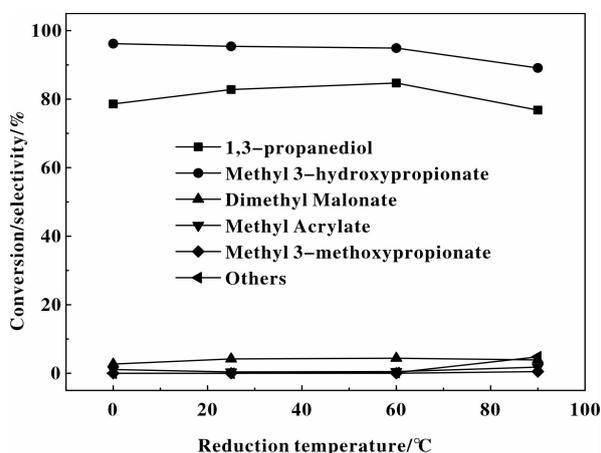


图6 金溶胶合成温度对 Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应的反应性能的影响

Fig. 6 Effect of gold-sol preparation temperature on the catalytic performance of 1% Au/ZnO

for the oxidative transformation of 1,3-propanediol

Reaction conditions: 1% Au/ZnO 0.24 g, reaction time 4 h, reaction temperature 100 °C, P_{O_2} = 2 MPa, 1,3-propanediol 1.38 mmol, methanol 79.6 mmol, methyl hexanoate 0.18 g

由负载型金催化甲醇的氧化反应性能和催化剂的 DRIFT 表征结果可知^[34], 载体 ZnO 和 TiO₂ 的 Lewis 酸性导致产物选择性不同. Tatibouët^[35] 研究发现负载型催化剂载体的酸强度会影响甲醇氧化产

物的选择性, 也就是甲醇在催化剂上解离吸附的甲氧基团进一步的转化选择性依赖于吸附中心的酸强度, 如使用含有强酸强度的催化剂则甲醇氧化产物主要是二甲醚, 强碱中心有利于一氧化碳和二氧化碳的形成, 适当强度的酸碱中心有利于甲酸甲酯的形成. 在 Au 粒径变化不大和等摩尔量金催化的条件下, 金负载量从 0.2% 增加至 5% 时, 所用载体 ZnO 的量就减少, 金在 ZnO 表面的密度就越大, 可能金未覆盖的具有较强酸碱性的活性中心就减少, 相应的 1,3-丙二醇氧化反应的副反应产物就减少.

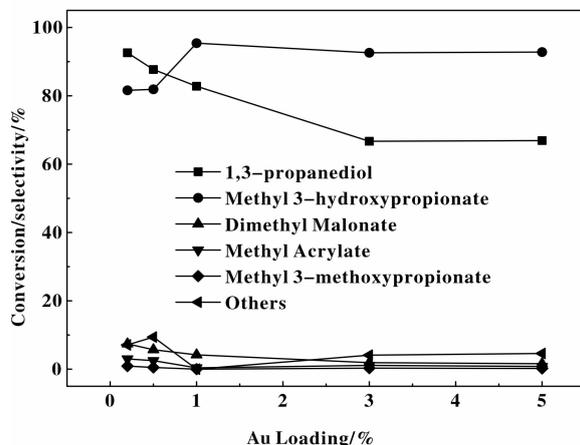


图7 金负载量对 Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应性能的影响

Fig. 7 Effect of Au loading on the catalytic performance of Au/ZnO for the oxidative transformation of 1,3-propanediol
Reaction conditions: Au/ZnO, reaction time 4 h, reaction temperature 100 °C, P_{O_2} = 2 MPa, 1,3-propanediol 1.38 mmol, methanol 79.6 mmol, methyl hexanoate 0.18 g

2.3 反应温度对 Au/ZnO 催化剂性能的影响

以优化后的 1% Au/ZnO 为催化剂, 考察不同反应温度对 Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应性能的影响, 结果见图 8. 可以看出, 反应温度的变化不仅对转化率有一定影响, 而且对产物的选择性也有影响. 随着反应温度的升高, 1,3-丙二醇转化率逐步上升, 由 60 °C 时的 25.9% 上升至 145 °C 时的 100%. 但目标产物 3-羟基丙酸甲酯的选择性在该过程中先增大后降低, 100 °C 时达到最大为 95.4%. 丙二酸二甲酯的选择性也由 60 °C 时的 0.9% 增大到 145 °C 时的 13.4%. 这可能是由于在较高温度下使其它竞争反应加快, 不利于主产物 3-羟基丙酸甲酯的稳定生成或过高温度引起了更多的副反应产生, 从而导致目标产物的减少. Muhler

等^[31]通过对甲醇在 Au/ZnO 上吸附的 TPD 和 DRIFTS 表征也表明, 100 °C 是形成甲氧基吸附在催化剂上的最佳温度. 因此, 综合考虑 1,3-丙二醇的转化率和 3-羟基丙酸甲酯的选择性, 较适宜的反应温度为 100 °C.

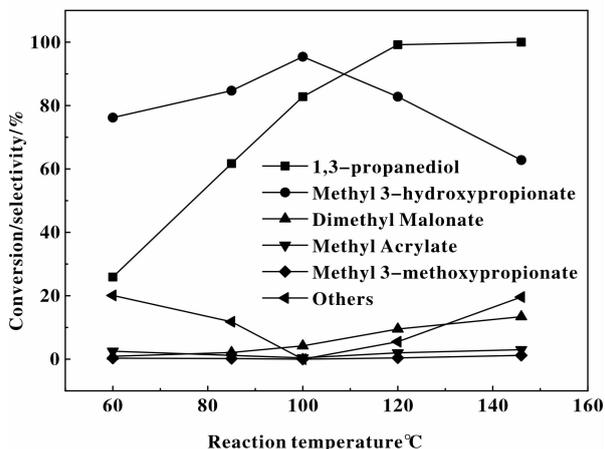


图8 反应温度对 Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应性能的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on the catalytic performance of Au/ZnO for the oxidative transformation of 1,3-propanediol
Reaction conditions: Au/ZnO, reaction time 4 h, $P_{O_2} = 2$ MPa, 1,3-propanediol 1.38 mmol, methanol 79.6 mmol, methyl hexanoate 0.18 g

2.4 反应压力对 Au/ZnO 催化剂性能的影响

以优化后的 1% Au/ZnO 为催化剂, 考察不同反应压力对 Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应性能的影响, 结果见图 9. 可以看出, 反应压力的变化对反应物的转化率和产物的选择性影响不大. 随着反应压力的升高, 1,3-丙二醇转化率变化不大. 但目标产物 3-羟基丙酸甲酯的选择性在该过程中先增大后降低, 2 MPa 时达到最大为 95.4%. 综合考虑 1,3-丙二醇的转化率和 3-羟基丙酸甲酯的选择性, 较适宜的反应压力为 2 MPa.

2.5 催化剂循环利用

对于液固相催化体系而言, 固体催化剂的可循环使用性能, 是评价催化剂性能的一个重要指标. 因此, 我们考察了 1% Au/ZnO 催化剂的重复使用性能. 反应结束后的催化剂经离心分离, 甲醇洗涤干燥后用于下一次催化反应, 发现催化活性和选择性都明显下降, 可能是由于催化剂表面的部分活性中心被具有较强吸附能力的物质毒化. 鉴于文献报道^[30], 在 250 °C 空气气氛中焙烧催化剂可以烧掉

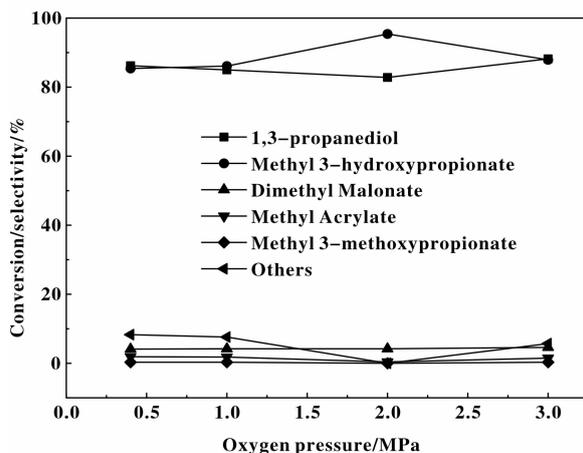


图9 反应压力对 Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应性能的影响

Fig. 9 Effect of oxygen pressure on the catalytic performance of Au/ZnO for the oxidative transformation of 1,3-propanediol
Reaction conditions: Au/ZnO, reaction time 4 h, reaction temperature 100 °C, 1,3-propanediol 1.38 mmol, methanol 79.6 mmol, methyl hexanoate 0.18 g

催化剂表面的 PVA 等残留物且不会引起金纳米粒子的烧结, 采用按上述方法回收的催化剂进一步在 250 °C 空气气氛中焙烧 2 h 后用于下一次反应, 循环使用 4 次的反应结果如图 10. 可以发现, 催化性能没有明显降低, 活性和选择性分别稳定在 80% 和 90% 以上. 由此可见, Au/ZnO 催化剂在 1,3-丙二醇选择性氧化反应中具有良好的稳定性.

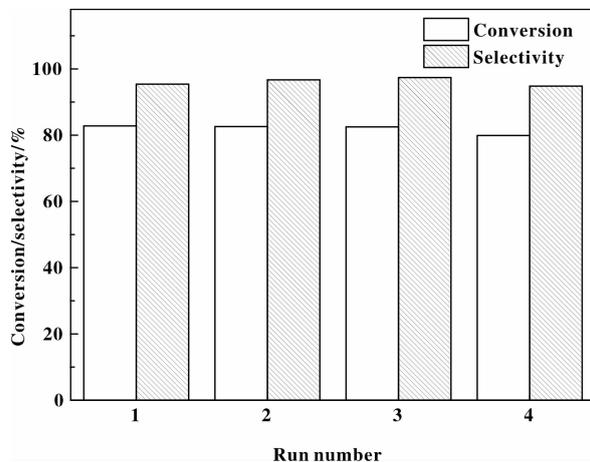


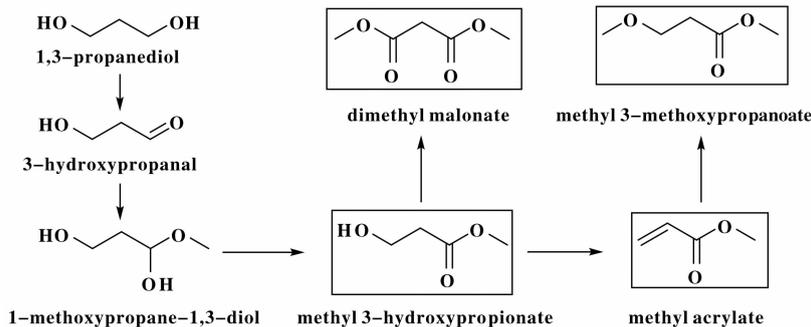
图10 1% Au/ZnO 循环次数对催化性能的影响

Fig. 10 Catalyst activities of 1% Au/ZnO during four reaction cycles

Reaction conditions: 1% Au/ZnO 0.24 g, reaction time 4 h, reaction temperature 100 °C, $P_{O_2} = 2$ MPa, 1,3-propanediol 1.38 mmol, methanol 79.6 mmol, methyl hexanoate 0.18 g

在无碱、甲醇作溶剂及 O_2 作氧化剂的条件下, 1% Au/ZnO 催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应, 反应 4 h, 1,3-丙二醇的转化率为 82.8%, 3-羟基丙酸甲酯的选择性为 95.4%. 仅有 4.2% 的丙二酸二甲酯生成, 这是由于第二个醇羟基在甲酯的影响下很难再被氧化. 检测到的少量丙烯酸甲酯可能是由 3-羟基丙酸甲酯脱水形成的, 而微量的 3-甲氧基丙酸甲酯

可能是由生成的丙烯酸甲酯与甲醇发生 Michael 加成反应得到的(图式 1)^[22]. 采用相同摩尔量的丙烯酸甲酯替代 1,3-丙二醇, 在其它条件与上述实验条件相同的情况下进行催化反应, 气相色谱检测到收率为 0.3% 的 3-甲氧基丙酸甲酯. 由此推断, 反应中生成的 3-甲氧基丙酸甲酯可能是由类似丙烯酸甲酯的吸附物种与甲醇发生 Michael 加成反应得到的.



图式 1 1,3-丙二醇和甲醇氧化酯化反应可能的路线

Scheme 1 Proposed reaction pathways of 1,3-propanediol and methanol

在醇的氧化酯化反应中, 醇氧化成醛是整个反应的决速步骤^[33]. 而对负载型纳米金催化液相醇氧化反应进行原位 XANES 谱表征的结果表明, 液相醇氧化反应中金属态的零价金 (Au^0) 可能是主要的活性物种^[36]. 另外, 对于胶体沉积法制备的 Au/ZnO 催化剂, 位于 Au 和 ZnO 接触边界的氧空穴对吸附活化氧气进行醇的氧化反应是必要的^[32]. 由乙醇还原法制备 Au/ZnO 样品的 H_2 -TPR 表征可知^[37], 在 400 °C 左右出现一宽的耗氢峰, 归属于 ZnO 的还原 ($Zn^{2+} \rightarrow Zn^{<2+}$). 可以推断在 1,3-丙二醇氧化酯化过程中, 100 °C 反应时 Zn 的价态不会发生变化. 而由于载体 ZnO 比 CeO_2 具有更高的酸中心密度^[21], 使生成的吸附态醛物种更容易生成半缩醛, 从而进一步氧化, 促使 Au/ZnO 在无碱条件下催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应时展现出了比 Au/ CeO_2 更高的催化活性和 3-羟基丙酸甲酯选择性.

3 结论

保护剂 PVA 用量、金溶胶合成温度及金负载量对溶胶沉积法制备的 Au/ZnO 的催化性能有较大的影响. 当保护剂用量为 PVA : Au = 1 : 4 (m/m)、金溶胶合成温度为 25 °C 和金负载量为 1% 时制备的 Au/ZnO 对 1,3-丙二醇氧化酯化反应的催化活性最好, 在 100 °C 和 $P_{O_2} = 2$ MPa 条件下反应 4 h, 1,3-丙二醇的转化率达 82.8%, 3-羟基丙酸甲酯的选择性

达 95.4%. 保护剂 PVA 的添加可以使 Au 粒径变小, 尺寸分布变窄; 金溶胶合成温度的升高、金负载量的增加, 导致 Au 颗粒相互碰撞, 结合长大不利于提高催化剂的活性. 催化剂上 Au 纳米粒子的粒径影响催化性能, 在 Au 纳米粒子的平均粒径为 2.8 ~ 6.1 nm 的范围内, 产物选择性随 Au 纳米粒子的粒径的减小而增大, 平均粒径在 2.8 ~ 4.8 nm 的范围内时, 催化剂具有较好的产物选择性 (大于 90%). Au/ZnO 催化剂循环利用 4 次后催化性能 (转化率和选择性) 无明显下降仍保持较高的活性. 对反应机制的分析可知, 在醇的氧化酯化反应中, 金属态的金是醇氧化成醛这一整个反应的决速步骤的活性中心, Au 和 ZnO 接触边界的氧空穴对吸附活化氧气进行醇的氧化反应是必要的, 在 100 °C 的反应温度下, Zn 的价态应该不会发生变化, 而由于载体 ZnO 具有较高的酸中心密度, 使生成的吸附态醛物种更容易生成半缩醛, 从而进一步氧化, 促使 Au/ZnO 在无碱条件下催化 1,3-丙二醇氧化酯化反应时展现出了较高的催化活性和 3-羟基丙酸甲酯选择性.

参考文献:

- [1] Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals [J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(6): 2411–2502.
- [2] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase ca-

- talytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**(38): 7164–7183.
- [3] Mäki-Arvela P, Holmbom B, Salmi T, *et al.* Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 2007, **49**(3): 197–340.
- [4] <http://www.duponttateandlyle.com/>
- [5] Kraus G A. Synthetic methods for the preparation of 1, 3-propanediol [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2008, **36**(8): 648–651.
- [6] Saxena R, Anand P, Saran S, *et al.* Microbial production of 1, 3-propanediol: recent developments and emerging opportunities [J]. *Biotechnol Adv*, 2009, **27**(6): 895–913.
- [7] Kurian J V. A new polymer platform for the future—Sorona[®] from corn derived 1, 3-propanediol [J]. *J Polym Environ*, 2005, **13**(2): 159–167.
- [8] a. Hayashi T, Inagaki T, Itayama N *et al.* Selective oxidation of alcohol over supported gold catalysts: methyl glycolate formation from ethylene glycol and methanol [J]. *Catal Today*, 2006, **117**(1): 210–213.
b. Huang Jin-ping, Ling Hong-ya, Li He-xing, *et al.* Au nanoparticles deposited on Zr-based metal-organic framework as an active and reusable catalyst in water-medium A³-coupling reactions [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 1–9.
c. Liu Chun-xiu, Wang Jiang, Sagara, *et al.* The research of oxidation of glyoxal to glyoxylic acid over gold catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 322–327.
- [9] Taarning E, Madsen A T, Marchetti J M, *et al.* Oxidation of glycerol and propanediols in methanol over heterogeneous gold catalysts [J]. *Green Chem*, 2008, **10**(4): 408–414.
- [10] Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Meenakshisundaram S, *et al.* Selective formation of lactate by oxidation of 1,2-propanediol using gold palladium alloy supported nanocrystals [J]. *Green Chem*, 2009, **11**(8): 1209–1216.
- [11] Díaz E, Sad M E, Iglesia E. Homogeneous oxidation reactions of propanediols at low temperatures [J]. *Chem Sus Chem*, 2010, **3**(9): 1063–1070.
- [12] Otera J. Esterification. [M]. Wiley: VCH, 2003.
- [13] Mulzer J, Trost B, Fleming I. Comprehensive organic synthesis. [M]. Oxford: Pergamon Press, 1991. **6**: 323.
- [14] Nielsen I S, Taarning E, Egeblad K, *et al.* Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst [J]. *Catal Lett*, 2007, **116**(1/2): 35–40.
- [15] Zhang Yu-lin (张煜琳), Bao Zhaorigetu (照日格图), Bao Yong-sheng (包永胜), *et al.* Synthesis and characterization of Au/ γ -Al₂O₃ and Its performance for direct esterification of benzaldehyde [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 112–118.
- [16] Abad A, Almela C, Corma A, *et al.* Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant. Superior performance of gold over palladium catalysts [J]. *Tetrahedron*, 2006, **62**(28): 6666–6672.
- [17] Prati L, Rossi M. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols [J]. *J Catal*, 1998, **176**(2): 552–560.
- [18] Biella S, Prati L, Rossi M. Selective oxidation of D-glucose on gold catalyst [J]. *J Catal*, 2002, **206**(2): 242–247.
- [19] Porta F, Prati L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity [J]. *J Catal*, 2004, **224**(2): 397–403.
- [20] Wang Xiang-wei, Zhao Guo-ming, Zou Hui-bing, *et al.* The base-free and selective oxidative transformation of 1,3-propanediol into methyl esters by different Au/CeO₂ catalysts [J]. *Green Chem*, 2011, **13**(10): 2690–2695.
- [21] Ranganathan E S, Bej S K, Thompson L T. Methanol steam reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO₂ catalysts [J]. *Appl Catal, A*, 2005, **289**(2): 153–162.
- [22] Kotionova T, Lee C, Miedziak P J, *et al.* Oxidative esterification of homologous 1,3-propanediols [J]. *Catal Lett*, 2012, **142**(9): 1114–1120.
- [23] Ke Yi-hu, Qin Xiao-xia, Liu Chun-ling, *et al.* Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(9): 3141–3150.
- [24] Ammari F, Lamotte J, Touroude R. An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Catal*, 2004, **221**(1): 32–42.
- [25] Bond G C, *et al.* (Bond G C (英) 等主编); Xu Bo-qing (徐柏庆等, 译). *Catalysis by gold* (黄金的催化作用) [M]. Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2008. 67.
- [26] Albadi J, Alihoseinzadeh A, Razeghi A. Novel metal oxide nanocomposite of Au/CuO-ZnO for recyclable catalytic aerobic oxidation of alcohols in water [J]. *Catal Commun*, 2014, **49**: 1–5.
- [27] Ulzijiargal Nanzad (乌力吉扎日嘎拉), Agula Bao (阿古拉), Sagala Bao (萨嘎拉), *et al.* The study on prepara-

- tion, characterization of mesoporous Au/NiO catalysts and their spectral properties [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 30–36.
- [28] Zhang Hai-jun, Li Wen-qi, Gu Ya-jun, *et al.* Preparation and catalytic activity of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected Au nanoparticles for the aerobic oxidation of glucose [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, **14**(8): 5743–5751.
- [29] Kang Xin-chen, Zhang Jian-ling, Shang Wen-ting, *et al.* One-step synthesis of highly efficient nanocatalysts on the supports with hierarchical pores using porous ionic liquid-water gel [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(10): 3768–3771.
- [30] Comotti M, Li W C, Spliethoff B, *et al.* Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(3): 917–924.
- [31] Kähler K, Holz M C, Rohe M, *et al.* Probing the reactivity of ZnO and Au/ZnO nanoparticles by methanol adsorption: A TPD and DRIFTS study [J]. *Chem Phys Chem*, 2010, **11**(12): 2521–2529.
- [32] Pushkarev V V, Kovalchuk V I, d'Itri J L. Probing defect sites on the CeO₂ surface with dioxygen [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(17): 5341–5348.
- [33] Su Fang-zheng, Ni Ji, Sun Hao, *et al.* Gold supported on nanocrystalline β-Ga₂O₃ as a versatile bifunctional catalyst for facile oxidative transformation of alcohols, aldehydes, and acetals into esters [J]. *Chem Eur J*, 2008, **14**(24): 7131–7135.
- [34] Kähler K, Holz M C, Rohe M, *et al.* Methanol oxidation as probe reaction for active sites in Au/ZnO and Au/TiO₂ catalysts. [J]. *J Catal*, 2013, **299**: 162–170.
- [35] Tatibouët J M. Methanol oxidation as a catalytic surface probe [J]. *Appl Catal, A*, 1997, **148**(2): 213–252.
- [36] Haider P, Grunwaldt J D, Seidel R, *et al.* Gold supported on Cu-Mg-Al and Cu-Ce mixed oxides: an in situ XANES study on the state of Au during aerobic alcohol oxidation [J]. *J Catal*, 2007, **250**(2): 313–323.
- [37] Wang Jian-xin, Luo Lai-tao. A comparative study of partial oxidation of methanol over zinc oxide supported metallic catalysts [J]. *Catal Lett*, 2008, **126**(3/4): 325–332.

The Base-free and Selective Oxidative Transformation of 1,3-Propanediol into Methyl 3-Hydroxypropionate by Au/ZnO Catalyst

LIANG Jun-jie^{1,2}, XIAN Mo², ZHAO Guo-ming^{2,*}, DONG Jun^{1,*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, GuiZhou University, Guiyang 550025, China;

2. CAS Key Laboratory of Biobased Materials, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: ZnO-supported gold catalysts were prepared by the sol-immobilisation method and used in the reaction of selective oxidative transformation of 1,3-propanediol into methyl 3-hydroxypropionate. The amount of protective agents (PVA) and the reduction temperature as well as the Au loading were investigated. The catalysts were also continuously used by filtering and collecting the Au/ZnO from the previous reaction mixture in the recycling tests. The reaction temperature and oxygen pressure also be optimized. The samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that Au/ZnO prepared at PVA : Au = 1 : 4 (m/m), gold-sol preparation temperature 25 °C and Au loading 1% present the best catalytic performance for the target reaction. At 100 °C and P_{O₂} = 2 MPa, the conversion of 1,3-propanediol were 82.8% and the selectivity of methyl 3-hydroxypropionate were 95.4%. The size of Au nanoparticles on the catalyst significantly affect the catalytic performance. When the average particle size of Au nanoparticles is in the range of 2.8 ~ 6.1 nm, the selectivity of product increase with the decrease of the Au particle size. The catalyst has a good product selectivity (>90%) when the average particle size of Au nanoparticles is in the range of 2.8 ~ 4.8 nm. The Au/ZnO was recycled 4 runs, no decrease of the conversion and selectivity was observed. The reaction mechanism also be proposed.

Key words: gold; ZnO; 1,3-propanediol; methyl 3-hydroxypropionate; selective oxidative transformation