

RuCl₃一步催化氧化液相乙醇合成1,1-二乙氧基乙烷

杨娜^{1,3}, 张华^{1,2}, 胡静^{1,2}, 王公应^{1,2,3}, 邓志勇^{1,2,3*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041; 2. 中国科学院成都有机化学有限公司, 四川成都 610041; 3. 中国科学院大学挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 100049)

摘要: 首先考察了不同金属卤化物对乙醇一步液相氧化合成1,1-二乙氧基乙烷(DEE)的催化性能。结果表明, RuCl₃催化性能最好。然后考察了反应条件的影响, 结果表明, 以50 mL无水乙醇(0.86 mol)为反应物时, 最佳催化反应条件为: 反应温度120 °C、氧气压力2 MPa、反应时间3 h、催化剂用量0.004% (以乙醇的物质的量为基准, 下同)、搅拌速度600 r/min, 此时乙醇转化率达到38.2%, DEE选择性达到78.9%。并且发现, Ru³⁺不但对乙醇氧化成乙醛具有较高的催化活性, 同时RuCl₃是一种温和的路易斯酸, 可以较好地催化乙醇与乙醛的缩合反应。最后对RuCl₃催化剂的重复使用性进行了考察, 催化剂重复使用20次后, 依然有较高的催化活性。

关键词: 乙醇; 1,1-二乙氧基乙烷; RuCl₃; 一步氧化; 催化技术

中图分类号: TQ223.26 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2019)03-0475-06

One-step Oxidation of Liquid Ethanol to 1,1-Diethoxyethane with RuCl₃ as Catalyst

YANG Na^{1,3}, ZHANG Hua^{1,2}, HU Jing^{1,2}, WANG Gong-ying^{1,2,3}, DENG Zhi-yong^{1,2,3*}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China; 3. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material & Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The catalytic performances of various metal halide as catalysts were studied using the synthesis of 1,1-diethoxyethane (DEE) by one-step liquid phase oxidation of ethanol. It was found that RuCl₃ is the best catalyst for this reaction. Subsequently, the effects of synthetic conditions on the catalytic performance were also discussed. When 50 mL ethanol (0.86 mol) were used as reactant, the optimized reaction conditions were obtained as follows: reaction temperature 120 °C, oxygen pressure 2 MPa, reaction time 3 h, RuCl₃ amount 0.004% (benchmarked against the molar of ethanol, the same below), stirring rate 600 r/min. Under the optimized conditions, the conversion of ethanol reached 38.2% and the selectivity of DEE reached 78.9%. Ru³⁺ not only has good catalytic activity for the oxidation of ethanol to aldehyde, but also RuCl₃ is a Lewis acid, which can catalyze the condensation of ethanol and acetaldehyde. At last, the reusability of RuCl₃ was investigated. RuCl₃ catalyst still had high catalytic activity after being reused for 20 times.

Key words: ethanol; 1,1-diethoxyethane; RuCl₃; one-step oxidation; catalysis technology

Foundation items: Sichuan Province Outstanding Youth Academic Technology Leaders Program (2016JQ0062); Chengdu Municipal Science and Technology Benefit People Project (2016-HM01-00091-SF)

乙醇作为一种重要的生物质平台分子, 是合成多种高附加值化学品的多功能原料^[1-2]。乙醇可直接与汽油混合, 然而乙醇与柴油的燃料性质相差很大,

乙醇柴油还存在许多技术问题, 如互溶性差、易分层、闪点极低、安全性能难以达到柴油的要求等^[3-5]。近期, 一种新的含氧添加剂 1,1-二乙氧基乙烷 (又

名乙缩醛 1,1-diethoxyethane, DEE) 受到关注。DEE 与柴油互溶性好, 并且具有优良的燃烧性能, 可替代乙醇作为柴油的含氧添加成分, 可大幅降低微粒和 NO_x 的排放, 提高十六烷值, 是潜在的优质燃料和燃料添加剂^[6-7]。除此之外, DEE 还是一种新型高档香料和重要合成中间体, 广泛应用于化妆品、食物等添加剂工业与有机合成^[8-10]。

DEE 的主要合成方法有乙醇与乙醛缩合反应法^[11-14]、乙烯直接氧化法^[15-17]、乙醇直接氧化法^[18-22]等。目前, 工业上比较成熟的 DEE 生产方法为乙醇与乙醛缩合反应法, 但该工艺存在流程复杂、设备腐蚀严重等问题^[23-25]。有关乙醇直接氧化合成 DEE 的相关报道较少。Tanaka T^[18]等采用 SiO_2 分别负载 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 作为催化剂研究了乙醇直接氧化合成 DEE, 乙醇转化率仅为 6.9%。Liu^[19,22]等研究了 $\text{RuO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ 在 300~400 K 下催化氧化气相甲醇和乙醇合成 1,1-二甲氧基甲烷 (DMM) 和 DEE。当使用 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ 做催化剂, 乙醇分压为 40 kPa, 393 K 时, 乙醇的转化率为 15%, DEE 的选择性为 81%。Thavornprasert^[21]等采用 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_x$ 作为催化剂催化氧化气相乙醇, 497 K 时, DEE 收率为 14%。Bueno^[20]等采用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Cu}(\text{OAc})_2\text{-}p\text{-TsOH}$ 作为催化剂催化氧化液相乙醇, 在优化后的条件下, 乙醇转化率为 30%, DEE 的选择性为 92%。上述催化体系大多存在乙醇转化率较低、催化剂活性不高、稳定性较差等问题。

本课题组前期研究发现, RuCl_3 ^[26]、 $\text{CuCl}/1,2\text{-环己二酮二肟}$ ^[27]、 CuBr_2 ^[28]和 $\text{CuBr}_2\text{-}N\text{-乙基吡啶溴盐}$ ^[29]等催化剂体系对甲醇液相氧化合成 DMM 表现出较好的活性。因此本文拟研究金属卤化物催化氧化液相乙醇合成 DEE, 并考察反应温度、氧气压力、反应时间、催化剂用量与搅拌速度等因素对反应的影响, 并对其重复性能进行了考察。以期在甲醇一步氧化制 DMM 催化剂的基础上, 研发出一种相对高效, 同时更加稳定的催化剂, 用以实现乙醇液相一步氧化合成 DEE。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CuCl 、 CuCl_2 、 CuBr 、 FeCl_3 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 CeCl_3 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、 SnCl_2 、 SnCl_4 、乙醇 (EtOH)、乙酸乙酯 (EA)、仲丁醇、甲酸乙酯 (MA)、乙醚 (ETH)、乙酸 (AA), AR, 广东光华科技股份有限公司; PdBr_2 、 RuCl_3 、 CuBr_2 、DEE、二乙氧基甲烷 (DEM)、乙醛 (A), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氧气, 体积分数 99.9%, 西南化工研究设计院有限公司。

GS-0.1 型间歇式高压反应釜, 威海化工机械有限公司; 铝箔采样袋 (10 L), 大连德霖有限公司; HP6890/5973 色质联用仪、7820A 型气相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; GC-14B 型气相色谱仪, 日本岛津公司; SC-3000B 型气相色谱仪, 重庆川仪分析仪器有限公司。

1.2 催化剂性能评价

将 50 mL 乙醇和一定量金属卤化物加入到高压反应釜中, 通入氧气置换 3 次釜内空气后再进气至一定压力, 加热, 搅拌。待温度升至设定温度后开始记录反应时间, 反应一定时间后, 停止加热。将反应釜置于冰水浴中冷却至室温。采用气质联用仪对产物进行定性分析, 并采用气相色谱仪进行定量分析。

催化剂重复使用性考察时, 其评价步骤与上述一致, 只是每次评价取少量产物样液分析后, 反应釜内产物连同反应釜置于 80 °C 水浴中将其中液体成分 (乙醇、DEE、乙酸乙酯、乙酸等) 烘干; 在下次评价中直接在釜中加入一定体积的乙醇, 在相同的反应条件下重复上述实验过程。

1.3 产物定量分析

采用内标校正归一法在 7820A 型与 GC-14B 型气相色谱仪上对反应产物中各组分进行定量分析。7820A 型气相色谱采用热导检测器, 使用 DB-624 型毛细管色谱填充柱。色谱柱采用程序升温: 首先在 40 °C 下保持 4 min, 然后以 50 °C/min 升至 220 °C, 并在 220 °C 下保持 7.4 min; TCD 检测器温度 250 °C; 气化室温度 200 °C; 分流比为 50 : 1; 柱流速 0.8 mL/min。GC-14B 型气相色谱采用 FID 检测器, 使用 DB-FFAP (60 m×0.32 mm×0.50 μm) 型毛细管色谱填充柱。色谱柱采用程序升温: 首先在 50 °C 下保持 5 min, 然后以 40 °C/min 升至 230 °C, 并在 230 °C 下保持 12 min; TCD 检测器温度 260 °C; 气化室温度 240 °C。

1.3.1 产物中各组分质量分数的测定

选取仲丁醇为内标物, 以乙醇为例阐述其内标校正因子以及产物中各组分质量分数的计算。配制同时含有内标物及各种产物组分的标准溶液, 利用气相色谱进行分析, 待各组分出峰完成后, 用下式计算各自校正因子(f)。

$$\text{乙醇内标校正因子: } f_{\text{EtOH}} = \frac{A_{\text{BA}} \times M_{\text{EtOH}}}{M_{\text{BA}} \times A_{\text{EtOH}}}$$

式中: A_{BA} 为标准溶液中仲丁醇的出峰面积; A_{EtOH} 为标准溶液中乙醇的出峰面积; M_{BA} 为标准溶液中仲丁醇的质量, g; M_{EtOH} 为标准溶液中乙醇的质量, g。

称取一定质量产物以及内标物仲丁醇, 将二者混合均匀进行色谱分析, 得出乙醇内标校正因子后, 利用下式对产物进行分析。

产物中乙醇的含量:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{m_{\text{BA}} \times A_{\text{EtOH}} \times f_{\text{EtOH}}}{m \times A_{\text{BA}}}$$

式中: m 为所称取产物质量, g ; m_{BA} 为加入的内标

物仲丁醇的质量, g 。

以上即为计算乙醇在反应产物中含量的测定方法, 产物中其他组分含量的测定以此类推。

1.3.2 乙醇转化率及产物选择性

$$\text{乙醇转化率} / \% = \frac{\text{各生成物转化所需乙醇总物质的量}(\text{mol})}{\text{产物中乙醇的物质的量}(\text{mol}) + \text{各生成物转化所需乙醇的物质的量}(\text{mol})} \times 100$$

$$\text{DEE选择性} / \% = \frac{\text{各生成DEE所需乙醇的物质的量}(\text{mol})}{\text{各生成物转化所需乙醇的物质的量的总量}(\text{mol})} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 金属卤化物催化性能

表1为一系列金属卤化物作为催化剂一步催化氧化液相乙醇合成DEE的催化性能对比。其中, 反应后的液相主产物为DEE, 还有少量乙醛、乙酸乙酯、乙酸、DEM、甲酸乙酯、乙醚等副产物, 下同。以金属卤化物为催化剂(除PdBr₂和RuCl₃以外的金属卤化物的摩尔分数为1.17%, PdBr₂和RuCl₃的摩尔分数为0.004%, 均以乙醇为基准), 在乙醇50 mL (0.86 mol)、氧气压力2 MPa、反应温度130 °C、反应时间4 h、转速500 r/min的条件下, 首先比较了不同催化剂的催化性能。

表1 金属卤化物的催化活性

Table 1 Catalytic activities of various metal halides for DEE synthesis

催化 剂	乙醇 转化 率/%	选择性/%							DEE 收率 /%
		MA	EA	DEE	DEM	ETH	A	AA	
CuCl	7.5	3.9	1.5	54.1	3.1	0.8	1.5	35.1	4.1
CuCl ₂	5.7	6.3	4.1	39.8	19.5	0.0	2.1	8.2	2.3
CuBr ₂	24.1	33.0	48.9	0.6	9.0	3.4	0.0	5.1	0.1
CuBr	21.2	28.2	40.6	5.4	19.8	0.3	1.2	4.5	1.1
FeCl ₃	14.1	20.4	3.0	4.0	54.6	15.2	2.3	0.5	0.6
MnCl ₂	6.8	41.1	1.7	40.4	12.3	0.0	3.3	1.2	2.7
MnBr ₂	8.3	38.5	37.1	4.1	0.1	11.1	8.8	0.3	0.3
CeCl ₃	8.6	50.8	1.3	1.5	28.7	15.6	2.1	0.0	0.1
CoCl ₂	2.0	1.7	1.9	90.6	0.0	0.0	5.8	0.0	1.8
NiCl ₂	7.6	20.2	10.6	29.2	19.4	16.0	1.4	3.2	2.2
NiBr ₂	17.2	54.8	26.6	1.7	9.7	0.4	0.8	6.0	0.3
SnCl ₂	3.4	24.4	6.8	26.8	25.3	8.7	4.6	3.4	0.9
SnCl ₄	13.8	3.2	29.7	32.6	8.4	0.8	0.0	25.3	4.5
PdBr ₂	30.6	11.2	14.2	10.9	15.6	3.2	9.7	35.2	3.3
RuCl ₃	35.4	16.3	6.4	54.7	11.7	0.0	6.9	4.0	19.4

由表1可见, 对于Cu的卤化物, 当采用氯化物做催化剂时, 乙醇转化率普遍较低, 但DEE选择性较高, 这是因为金属氯化物更易促进醇醛缩合反应的进行。对于CuCl和CuCl₂, 当使用CuCl₂做催化剂时, 乙醇转化率有所下降, 而根据文献[27]报

道推测可知, CuCl催化剂反应活性不高的原因可能是由于其在高温及富O₂的条件下较不稳定, Cu⁺易向Cu²⁺发生转变, 而CuCl₂活性较低。对于FeCl₃、NiCl₂、MnCl₂、CeCl₃和CoCl₂作催化剂时, 乙醇转化率最高仅为14.1%, 可见这几种金属氯化物并不能有效促进乙醇的氧化反应。当选用PdBr₂、CuBr₂、CuBr、MnBr₂、NiBr₂做催化剂时, 乙醇的转化率显著上升, 但产物主要为过氧化产物甲酸乙酯和乙酸乙酯。当采用RuCl₃做催化剂时, DEE收率最高, 达到19.4%。乙醇首先在氧化位生成乙醛或乙酸, 同时在酸性位上发生脱水或者缩合, 生成乙醚、乙酸乙酯、甲酸乙酯、DEM或DEE等。与文献[26,29]报道结果相比, RuCl₃和CuBr₂对甲醇液相一步氧化合成DMM表现出较好的催化性能, 但是仅RuCl₃对于乙醇液相一步氧化合成DEE具有较好的催化性能。因此后续以RuCl₃作为催化剂催化乙醇一步氧化合成DEE反应。

2.2 反应条件的考察

2.2.1 反应温度对催化性能的影响

以摩尔分数0.004% RuCl₃为催化剂, 在乙醇50 mL、氧气压力3.0 MPa、反应时间4 h、搅拌速度500 r/min条件下, 首先考察了反应温度的影响, 结果见图1。

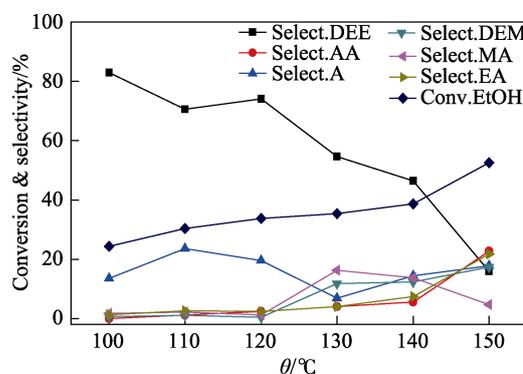


图1 反应温度对催化性能的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the catalytic performance

由图1可见, 当反应温度为100 °C时, 乙醇转化率仅为22.3%, DEE选择性为82.9%。随着温度升高, 乙醇转化率不断提高。当温度为120 °C时, 乙醇转化率达到33.8%, DEE选择性为74.1%。进

一步提高反应温度，乙醇的转化率虽仍在提高，但 DEE 的选择性明显下降，乙酸和乙酸乙酯的选择性上升。这可能是因为乙醇氧化反应和醇醛缩合反应都是属于放热反应，因此在一定程度内升高反应温度，可以提高反应活性，促使反应快速进行，但温度过高会使反应逆向进行和副反应的加剧。乙醛倾向进一步氧化形成乙酸，从而导致乙酸的选择性升高，相应 DEE 的选择性下降，因此优化后的反应温度为 120 °C。

2.2.2 氧气压力对催化性能的影响

确定适宜反应温度为 120 °C、在乙醇 50 mL、反应时间 4 h、摩尔分数 0.004% RuCl₃ 与搅拌速度 500 r/min 条件下，考察了氧气压力对乙醇液相氧化合成 DEE 的反应催化活性的影响。结果见图 2。

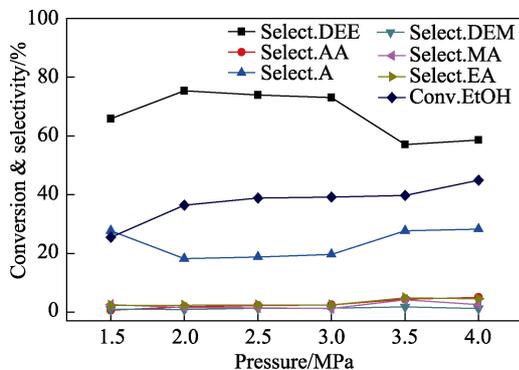


图 2 氧气压力对催化性能的影响

Fig. 2 Effect of O₂ pressure on the catalytic performance

由图 2 可见，当氧气压力从 1.5 MPa 升至 2.5 MPa 时，乙醇的转化率从 25.4% 增加到了 38.8%，DEE 的选择性呈现先增加后下降的趋势。当氧气压力增至 3.5 MPa 时，乙醇的转化率则无明显变化。继续增加压力至 4.0 MPa，乙醇的转化率增加到 44.9%，然而 DEE 的选择性则逐渐下降至 58.6%。这是因为氧气压力越高，乙醇中溶解的 O₂ 也就越多，进而使得 Ru³⁺ 因催化乙醇氧化反应转变为 Ru²⁺ 之后，Ru²⁺ 又被氧化为 Ru³⁺^[30-31]，从而实现催化剂的循环。但是当氧气压力升高时，乙醇被深度氧化，乙酸与乙酸乙酯的选择性增加，DEE 的选择性有所降低。综上所述，考虑到操作安全与催化反应活性，氧气压力选 2.0 MPa 较为适宜。

2.2.3 反应时间对催化性能的影响

确定适宜反应温度 120 °C 及氧气压力 2.0 MPa，在乙醇 50 mL、摩尔分数 0.004% RuCl₃ 与搅拌速度 500 r/min 条件下，考察了反应时间对乙醇液相氧化合成 DEE 的反应催化活性的影响。由图 3 可见，当反应时间为 1.5 h 时，乙醇的转化率 23.1%。随着反应时间的延长，乙醇转化率与 DEE 选择性逐渐上

升。当反应时间为 3 h 时，乙醇转化率为 37.7%，DEE 的选择性为 74.9%。当继续延长反应时间至 5.5 h 时，乙醇的转化率呈略微增加的趋势，目标产物 DEE 的选择性逐渐降低。这可能是因反应时间的增长，副反应会加剧，DEE 部分分解，从而导致生成的中间产物乙醛进一步氧化成乙酸。因此，优化后的反应时间为 3 h。

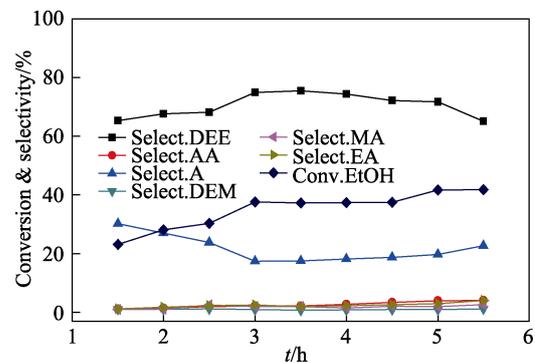


图 3 反应时间对催化性能的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the catalytic performance

2.2.4 催化剂用量对催化性能的影响

在上述优化结果的基础上，改变 RuCl₃ 催化剂用量，在乙醇 50 mL、搅拌速度 500 r/min 条件下，考察了 RuCl₃ 催化剂用量变化对乙醇液相氧化合成 DEE 的反应催化活性的影响。由表 2 可见，发现 RuCl₃ 的用量对催化剂的性能影响较大，当 RuCl₃ 占原料乙醇的摩尔分数仅为 0.002% 时，乙醇的转化率为 28.9%，DEE 的选择性为 68.6%。当进一步提高 RuCl₃ 的使用量，催化剂的活性也随之增强。当 RuCl₃ 的摩尔分数由 0.004% 提高到 0.04% 时，乙醇的转化率由 37.7% 上升到 56.9%。但随着 RuCl₃ 用量的增加，DEE 的选择性由 74.9% 降至 29.1%，导致这一现象的原因是，随着 RuCl₃ 用量的增加，乙醇的转化率明显增加，催化剂的氧化性增加，则更易过氧化生成乙酸，乙酸与乙醇缩合生成乙酸乙酯，从而导致目标产物 DEE 的选择性降低。综合考虑乙醇的转化率与 DEE 的收率，以及原料价格，最终选取 RuCl₃ 的摩尔分数为 0.004%。

表 2 RuCl₃ 催化剂用量对催化性能的影响

Table 2 Effect of RuCl₃ amount on the catalytic performance

催化剂/%	乙醇转化率/%	选择性/%					
		MA	EA	DEE	DEM	A	AA
0.002	28.9	0.7	1.6	68.6	0.4	27.3	1.4
0.004	37.7	2.0	2.5	74.9	1.0	17.4	2.2
0.006	38.6	3.3	3.5	71.5	1.3	16.5	3.9
0.008	39.7	3.5	3.5	68.9	1.3	19.6	3.2
0.02	50.5	5.9	9.7	41.5	8.1	23.8	10.9
0.04	56.9	4.1	17.8	29.1	13.3	18.9	16.8

2.2.5 搅拌速度对催化性能的影响

由于反应体系为气液固三相,搅拌速度可以促进气液固相接触和减少扩散阻力。改变搅拌速度,其他条件同2.2.4节的情况下,考察了搅拌速度变化对乙醇液相氧化合成DEE的反应催化活性的影响。结果见图4。

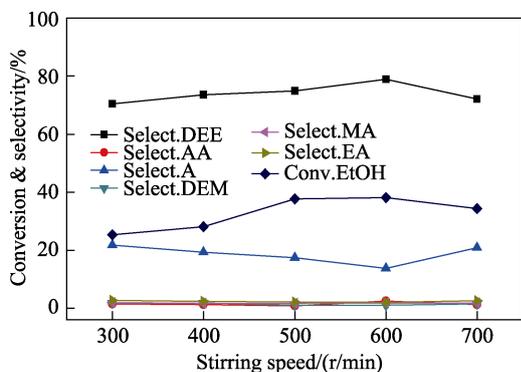


图4 搅拌速度对催化性能的影响

Fig. 4 Effect of stirring rate on the catalytic performance

由图4可见,随着搅拌速度的增加,乙醇转化率与DEE的选择性变化一致,均先升后降,最终优化后的搅拌速度为600 r/min。适宜的搅拌有利于传质的进行,促进反应物与催化剂的有效接触,从而提高了乙醇的转化率以及DEE的选择性。

2.2.6 RuCl₃催化剂稳定性考察

在反应温度120 °C、氧气压力2 MPa、反应时间3 h、乙醇50 mL、RuCl₃摩尔分数0.004%、搅拌速度600 r/min的条件下,将回收的催化剂用于催化乙醇液相氧化合成DEE的反应,考察了催化剂的重复使用性能,结果见图5。

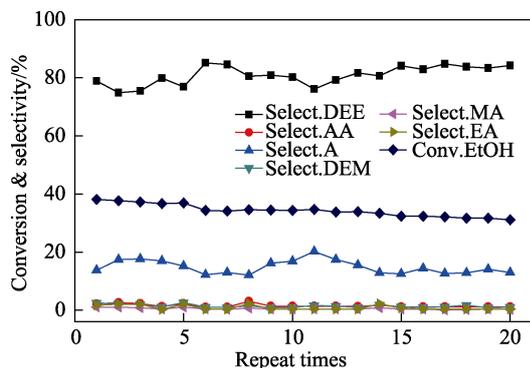


图5 RuCl₃催化剂稳定性考察

Fig. 5 Stability tests of RuCl₃ catalyst

催化剂在重复使用20次后,依然对该反应具有较高的催化活性,乙醇转化率为31.2%,DEE的选择性为84.3%。说明该催化剂体系具有较好的稳定性。

2.2.7 反应历程推测

根据文献[20,30-31]报道,初步推测了RuCl₃一

步催化氧化液相乙醇合成DEE可能的反应历程,如图6所示。首先Ru³⁺将乙醇氧化为乙醛,同时Ru³⁺转变为Ru²⁺,之后Ru²⁺则在O₂的作用下氧化为Ru³⁺。而RuCl₃又是一种温和的路易斯酸,可使生成的乙醛与两分子的乙醇反应缩合生成DEE。同时也存在以下副反应,如乙醛可能被进一步氧化生成乙酸,乙酸与乙醇反应生成乙酸乙酯。乙醛也可能直接发生脱羰基化反应生成CH₄和CO,随后CO发生水煤气变换反应生成CO₂和H₂,乙酸也可能发生脱羧反应分解生成CH₄和CO₂[32-33]。CH₄、CO、CO₂和H₂均有被检测到。CO与CO₂均能在Ru基化合物的均相催化作用下,与H₂在加压溶液中生中生成甲醇[34-37]。除此之外,CO₂加氢还能直接生成甲酸[35]。甲酸进一步氧化生成甲醛或甲酸,甲醛或甲酸在路易斯酸的作用下分别与乙醇缩合生成DEM或甲酸乙酯。

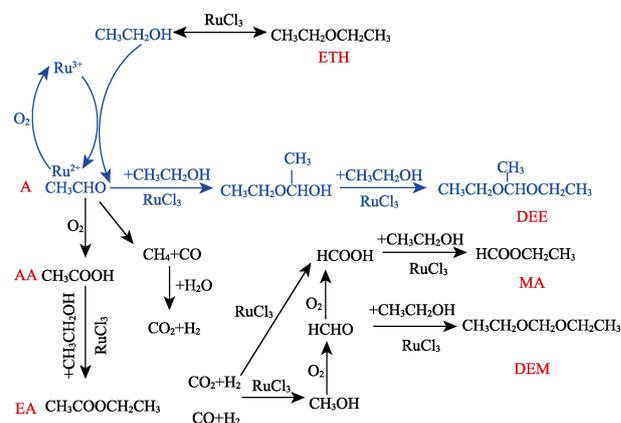


图6 乙醇在RuCl₃催化剂上部分氧化反应历程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of partial oxidation of ethanol with RuCl₃ as catalyst

3 结论

(1) 以金属卤化物为催化剂,采用乙醇液相一步氧化法合成DEE,其中当采用RuCl₃做催化剂时,催化效果最好。认为RuCl₃之所以具有较好的催化性能,是由于Ru³⁺对醇类的氧化具有较高的催化活性,同时RuCl₃又是一种温和的路易斯酸,可以较好的催化醇醛缩合反应。

(2) 考察了反应条件对乙醇液相一步氧化法合成DEE反应的影响,确定了适宜的反应条件:反应温度为120 °C、氧气压力为2 MPa、反应时间为3 h。RuCl₃摩尔分数为0.004%、搅拌速度为600 r/min。在此条件下,乙醇转化率为38.2%,DEE选择性为78.9%。催化剂重复使用20次后仍具有较好的活性。

(3) 在对RuCl₃催化乙醇液相一步氧化法合成DEE反应体系进行GC-MS分析的基础上,推测了该反应体系中的副产物以及可能发生的副反应,进而

得到了 RuCl₃ 催化乙醇液相一步氧化法合成 DEE 可能的反应历程。

参考文献:

- [1] Rass-Hansen J, Falsig H, Jørgensen B, *et al.* Bioethanol: Fuel or feedstock[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, 82(4): 329-333.
- [2] Bauer J C, Veith G M, Allard L F, *et al.* Silica-supported Au-CuO_x hybrid nanocrystals as active and selective catalysts for the formation of acetaldehyde from the oxidation of ethanol[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12): 2537-2546.
- [3] Agarwal A K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, 33(3): 233-271.
- [4] Ribeiro N M, Pinto A C, Quintella C M, *et al.* The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A Review[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(4): 2433-2445.
- [5] Hansen A C, Zhang Q, Lyne P W L. Ethanol-diesel fuel blends—A review[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 96(3): 277-285.
- [6] And K E N, Dan H. Reducing the emission of particles from a diesel engine by adding an oxygenate to the fuel[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6260-6265.
- [7] Frusteri F, Spadaro L, Beatrice C, *et al.* Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 134(1): 239-245.
- [8] Meskens F A J. ChemInform Abstract: Methods for the preparation of acetals from alcohols or oxiranes and carbonyl compounds[J]. *Cheminform*, 1981, 12(45): 501-522.
- [9] Kaufhold M, Elchahawi M. Process for preparing acetaldehyde diethyl acetal: US5527969A[P]. 1996-06-18.
- [10] Mookherjee B D, Trenkle R W, Zampino M J, *et al.* Flavor and fragrance compositions produced using process for quantitatively and qualitatively substantially continuously analyzing the aroma emitted from a living fruit: US5321005[P]. 1994-06-14.
- [11] Capeletti M R, Balzano L, Puente G D L, *et al.* Synthesis of acetal (1,1-dithoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 2000, 198(1/2): L1-L4.
- [12] Silva V M T M, Rodrigues A E. Synthesis of diethylacetal: Thermodynamic and kinetic studies[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(4): 1255-1263.
- [13] Silva V M T M, Rodrigues A E. Novel process for diethylacetal synthesis[J]. *AIChE Journal*, 2005, 51(10): 2752-2768.
- [14] Gomez M F, Arrúa L A, Ma C A. Synthesis of 1,1-dithoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and of solvent addition[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology Biotechnology*, 2004, 79(4): 391-396.
- [15] Moiseev N N. The first all-union congress on theoretical and applied mechanics[J]. *Uspekhi Matematicheskikh Nauk*, 1960, 4(94): 227-238.
- [16] Ketley A D, Fisher L P. The reactions of alkene palladium chloride complexes with alcohols[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1968, 13(1): 243-248.
- [17] Lloyd W G, Luberoff B J. Oxidations of olefins with alcoholic palladium(II) salts[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1969, 34(12): 3949-3952.
- [18] Tanaka T, Takenaka S, Funabiki T, *et al.* Photocatalytic oxidation of ethanol over tantalum oxide supported on silica[J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1994, 90: 485-490.
- [19] Liu H, Iglesia E. Selective oxidation of methanol and ethanol on supported ruthenium oxide clusters at low temperatures[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(6): 2155-2163.
- [20] Bueno A C, Gonçalves J A, Gusevskaya E V. Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: Highly selective direct synthesis of acetals[J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 329(10): 1-6.
- [21] Thavornprasert K, Ménorval B D L G D, Capron M, *et al.* Selective oxidation of ethanol towards a highly valuable product over industrial and model catalysts[J]. *Biofuels*, 2012, 3(1): 25-34.
- [22] Liu H, Iglesia E. Process and catalysts for the oxidation of methanol and/or ethanol: US20050059839[P]. 2005-03-17.
- [23] Gomez M F, Arrúa L A, Abello M C. Synthesis of 1,1-Diethoxyethane from bioethanol. Influence of catalyst acidity[J]. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 2001, 73(1): 143-149.
- [24] Silva V M T M, Rodrigues A E. Dynamics of a fixed-bed adsorptive reactor for synthesis of diethylacetal[J]. *AIChE Journal*, 2002, 48(3): 625-634.
- [25] Gaspar A B, Esteves A M L, Mendes F M T, *et al.* Chemicals from ethanol—The ethyl acetate one-pot synthesis[J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 363(1): 109-114.
- [26] Li M, Long Y, Deng Z, *et al.* Ruthenium trichloride as a new catalyst for selective production of dimethoxymethane from liquid methanol with molecular oxygen as sole oxidant[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 68: 46-48.
- [27] Liu Peng (刘鹏), Deng Zhiyong (邓志勇), Yang Xiangui (杨先贵), *et al.* One-step oxidation of liquid methanol to dimethoxymethane with CuCl/oxime complex as catalyst[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2013(6): 16-19.
- [28] Long Yan (龙焱), Li Meilan (李美兰), Deng Zhiyong (邓志勇), *et al.* One-step oxidation of liquid methanol to dimethoxymethane with CuBr₂ as catalyst[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2016, 41(6): 7-9.
- [29] Zhao Lingfeng (赵凌峰), Zhai Gang (翟刚), Deng Zhiyong (邓志勇), *et al.* One-step oxidation of liquid methanol to dimethoxymethane with CuBr₂-pyridine ionic liquids as catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(9): 1542-1547.
- [30] Bilgrien C, Davis S, Drago R S. The selective oxidation of primary alcohols to aldehydes by oxygen employing a trinuclear ruthenium carboxylate catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109: 3786-3787.
- [31] Ji Hongbing (纪红兵), Wang Lefu (王乐夫). Oxidative properties and mechanisms of Ru with different valences[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2003, 66(2): 35-39.
- [32] Sasaki Y, Endo T, Tanaka N, *et al.* Pretreatment of lignocellulosic biomass associated with the autoxidation of ethanol to acetal[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11, 27-30.
- [33] Haryanto A, Fernando S, Murali N, *et al.* Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(5): 2098-2106.
- [34] Jalama K. Carbon dioxide hydrogenation over nickel-, ruthenium-, and copper-based catalysts: Review of kinetics and mechanism[J]. *Catalysis Reviews*, 2017, 59(34): 1-70.
- [35] Filonenko G A, Conley M P, Copéret C, *et al.* The impact of metal-ligand cooperation in the hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium PNP pincer[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(11): 2522-2526.
- [36] Sgro M J, Stephan D W. Frustrated Lewis pair inspired carbon dioxide reduction by a ruthenium tris(aminophosphine) complex[J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2012.51(45): 11505-11507.
- [37] Suo Quanling (索全伶), Yin Yuanqi (殷元骐), Jin Daosen (金道森). Homogeneous catalysis of CO hydrogenation by Ru polyhydride[J]. *Journal of Inner Mongolia Polytechnic University (内蒙古工业大学学报)*, 1994, 13(2): 9-14.