



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108409692 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 201810099027.9

(22) 申请日 2018.01.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108409692 A

(43) 申请公布日 2018.08.17

(73) 专利权人 华南理工大学
地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72) 发明人 余皓 孟珍 曹永海 彭峰
王红娟

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102
代理人 何淑珍 冯振宁

(51) Int. Cl.
C07D 307/33 (2006.01) (续)

(56) 对比文件
CN 106866589 A, 2017.06.20
US 2006/0100447 A1, 2006.05.11
CN 105289592 A, 2016.02.03
Alberto Villa 等. Acid-functionalized

mesoporous carbon: an efficient support for ruthenium-catalyzed γ -Valerolactone production.《ChemSusChem》.2015,第8卷第2520-2528页.

Zuojun Wei 等. An efficient and reusable embedded Ru catalyst for the hydrogenolysis of levulinic acid to γ -Valerolactone.《ChemSusChem》.2017,第10卷第1720-1732页.

Lingqiao Wu 等. Preparation of Ru/graphene using glucose as carbon source and hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone.《Chemistry-An asian journal》.2016,第11卷第2792-2796页.

Ting Zhang 等. Polymeric ruthenium porphyrin-functionalized carbon nanotubes and graphene for levulinic ester transformations into γ -valerolactone and pyrrolidone derivatives.《ACS Omega》.2017,第2卷第3228-3240页. (续)

审查员 岳蓓蓓

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

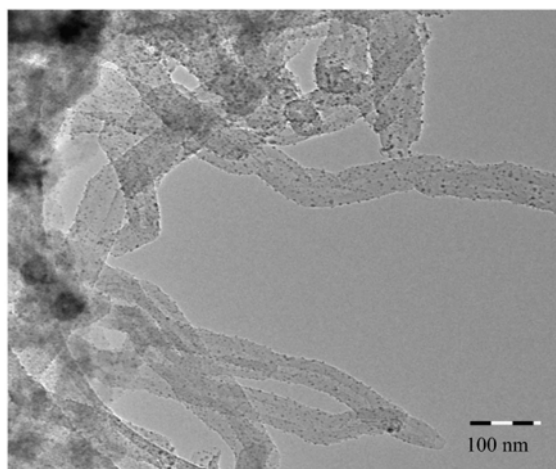
(54) 发明名称

一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法。本发明以具有良好导电、导热性能和高机械强度的碳纳米管(CNTs)为前体,通过化学气相沉积对碳管进行S原子的掺杂制备掺硫碳纳米管(S@CNT);以其为载体通过均相氧化法制得高分散、高活性的以钌(Ru)纳米颗粒为活性组分的Ru/S@CNTs催化剂。该方法在溶剂中,加入乙酰丙酸和Ru/S@CNTs催化,以氢气作为还原剂将乙酰丙酸还原为 γ -戊内酯。反应氢气压力为0.1~5 MPa,温度为30~150℃。该催化剂可在温和的条件下实现乙酰丙酸加氢还原制备 γ -戊内酯,在水溶

液中具有高的活性和选择性。



CN 108409692 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

B01J 27/02 (2006.01)

(56) 对比文件

孟珍. 硫、氮掺杂碳纳米管负载Ru催化剂的

制备及其催化乙酰丙酸加氢反应性能.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2019, (第12期), B014-116.

1. 一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

在溶剂中加入乙酰丙酸和催化剂, 以氢气为还原剂, 在压力为0.1-5MPa和温度为30-150°C的条件下, 搅拌反应, 得 γ -戊内酯; 所述催化剂为掺硫碳纳米管负载钌催化剂, 标记为Ru/S@CNTs;

所述的掺硫碳纳米管负载钌催化剂中S元素的质量分数为0.58%-3.86%。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的掺硫碳纳米管负载钌催化剂中Ru的质量分数为0.5%-5.02%。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述的溶剂为1,4-二氧六环、乙醇和水中的一种以上。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述乙酰丙酸在反应液中的初始浓度为0.17mol/L~9.6mol/L。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述搅拌反应的时间为0.25-8h。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 所述反应的压力为4MPa, 温度为120°C, 时间为4h。

一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质催化转化技术领域,具体涉及一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法。

背景技术

[0002] 乙酰丙酸(LA)是十大生物质平台分子化合物之一,可用于生产高附加值的工业化学品,如燃料添加剂、聚合物前驱体和树脂前驱体等。 γ -戊内酯(GVL)作为生物质平台分子,是一种应用广泛的高附加值化学品。它存在于水果中,具备可再生、易存储、低熔点(-31℃)、高沸点(207℃)、与水混溶等优点。 γ -戊内酯作为精细化学品合成的中间体,可转化成多种化学中间体,如1,4-戊二醇,甲基氢呋喃等,也可作为溶剂、添加剂等。把一定量的 γ -戊内酯加入到汽油中时与加入同等数量的乙醇的汽油的性质十分相似,而且,GVL不会与水形成共沸物,蒸馏时能耗远远低于乙醇。Dumesic研究小组发现通过开环、脱羧、齐聚,由戊内酯可以直接制备含有八个碳的烯烃来代替运输燃料汽油,缓解能源危机。

[0003] 目前,GVL的生产过程主要以生物质基乙酰丙酸为原料,通过微生物还原法或催化加氢法而制备。生物还原的方法反应时间较长,GVL收率较低。LA催化加氢法制备GVL,一般采用均相或多相催化剂在液相或气相中经还原和内酯化获得。许多均相(金属复合物)与类均相(胶体金属粒子)催化剂被应用于乙酰丙酸加氢生成 γ -戊内酯,如Shvo型Ru复合物在100℃下,甲酸(FA)与乙酰丙酸的摩尔比为2时催化乙酰丙酸加氢反应, γ -戊内酯的产率高达99.9%,副产物为水和二氧化碳(Organometallics,2014,33(1):181-187)。专利CN201010153525公开了LA在负载型贵金属铈催化剂上,反应温度为80℃,氢气压力为0.5~2MPa,3h反应条件下,GVL的产率可达99.5%。专利CN102658131A公开了一种用钌负载量为1~10wt%负载型Ru催化剂,在反应温度70~120℃,反应压力1~5MPa的条件下,乙酰丙酸可以完全转化, γ -戊内酯的产率可达99%。专利CN101805316A公开了一种用负载型铈催化剂制备GVL的方法,在25-200℃、0.1-0.5MPa时,GVL产率可达99%。专利CN102407121A公开了用一种以X/Ni/Al类水滑石为前驱体的催化剂制备GVL的方法,在140℃、产率可达79.8%。专利CN102617519A采用骨架铜为催化剂,NaOH为助剂,催化乙酰丙酸加氢制备GVL产率可达99.6%

[0004] 通过浸渍法将钌负载在掺氮的介孔碳上,可以显著提高乙酰丙酸转化率,5%Ru-NOMC催化剂在120℃,氢气压力为1.2MPa时催化乙酰丙酸加氢反应, γ -戊内酯的产率高达100%(ChemSusChem 2017,10,1-14),而通过硫元素的掺杂来改性碳纳米管负载钌催化剂来催化乙酰丙酸加氢至今还没有报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法,主要利用掺硫碳纳米管催化剂在乙酰丙酸加氢制备 γ -戊内酯中的活性

和稳定性。通过硫元素的掺杂对碳纳米管改性以增强载体与金属的相互作用,从而提高LA转化率和GVL收率。该方法操作简单、转化率高。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[0007] 一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法,包括以下步骤:

[0008] 在溶剂中加入乙酰丙酸和催化剂,以氢气为还原剂,在压力为0.1~5MPa和温度为30~150℃的条件下,搅拌反应,得 γ -戊内酯;所述催化剂为掺硫碳纳米管负载钌催化剂,标记为Ru/S@CNTs。

[0009] 优选的,所述的掺硫碳纳米管负载钌催化剂中S元素的质量分数为0.58%~6.54%。

[0010] 优选的,所述的掺硫碳纳米管负载钌催化剂中Ru的质量分数为0.5%~5.02%。

[0011] 优选的,所述的溶剂为1,4-二氧六环、乙醇和水中的一种以上。

[0012] 优选的,所述乙酰丙酸在反应液中的初始浓度为0.17mol/L~9.6mol/L。

[0013] 优选的,所述搅拌反应的时间为0.25~8h。

[0014] 优选的,所述反应的压力为4MPa,温度为120℃,时间为4h。

[0015] 优选的,所述掺硫碳纳米管负载钌催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1) 将碳纳米管置于水平管式炉中,于500~800℃下以1~5ml/min的流量注入噻吩1~4h,得到S@CNTs;

[0017] (2) 将步骤(1)所得S@CNTs加入到RuCl₃水溶液中超声均匀,然后在搅拌下注入H₂O₂溶液,再加热回流,将得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥,然后在氢气气氛下还原,即得掺硫碳纳米管负载钌催化剂,标记为Ru/S@CNTs;所述H₂O₂溶液与RuCl₃水溶液中H₂O₂与Ru³⁺的摩尔比为(0.1~3):1。

[0018] 进一步优选的,步骤(2)所述RuCl₃水溶液的浓度为0.5mg/mL~5mg/mL。

[0019] 进一步优选的,步骤(2)所述超声的时间为2h;所述加热回流的时间为4h;所述还原的温度为300℃,时间为2h。

[0020] 本发明与现有技术相比,具有如下优点:

[0021] (1) 本发明采用掺硫碳纳米管作为载体制备的Ru催化剂,经5次循环后,仍保持较高转化率,具有很好的稳定性。

[0022] (2) 本发明催化剂应用于乙酰丙酸加氢制备 γ -戊内酯时,反应活性高,反应条件温和,提高生产体系的安全性。

[0023] (3) 本发明克服了现有生产 γ -戊内酯需要贵金属高负载量,非贵金属高温高压的问题,提高了生产的可行性和资源利用率。

附图说明

[0024] 图1为实施例2所得反应液的液相色谱图。

[0025] 图2为实施例13-18的Ru/S@CNTs催化剂的透射电镜图(TEM)。

[0026] 图3为实施例13-18的Ru/S@CNTs催化剂的EPMA图谱。

[0027] 图4为实施例13-18的Ru/S@CNTs催化剂的EPMA元素含量图。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。

[0029] 下面实施例中有关乙酰丙酸的转化率(%)及戊内酯的选择性(%)是通过高效液相色谱仪(HPLC,Agilent 1260,C18柱,5 μ m,4.6 \times 250mm)分析测得,检测计算方法采用外标法。所用检测器为RID检测器,流动相为乙腈、水和磷酸的混合液,流速为0.6ml/min,柱温为40.0 $^{\circ}$ C,停止时间为25min。

[0030] 实施例1~5

[0031] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中,于500~800 $^{\circ}$ C下以1.5~5ml/min的流量注入噻吩1~4h(具体参数如表1所示),得到S@CNTs;将所得S@CNTs加入到20ml0.54 mg/mL RuCl₃水溶液中,超声2h,常温搅拌下注入20mL30wt%双氧水,然后在80 $^{\circ}$ C加热回流4h,将得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥,然后在氢气气氛下300 $^{\circ}$ C还原2h,即得S的含量为0、0.58wt%、3.86wt%、4.86wt%、6.54wt%、Ru负载量为2wt%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0032] 表1

S含量(wt%)	0	0.58	3.86	4.86	6.54
噻吩流量(mL/h)	0	1.5	1.5	3	5
时间(h)	0	1	3	3	4
温度($^{\circ}$ C)	0	500	600	600	800

[0034] 以28g去离子水作溶剂,0.6g乙酰丙酸和5mg Ru/S@CNTs催化剂,其中Ru负载量为2wt%,载体中S含量如表1所示的Ru/S@CNT催化剂,依次加入到高压反应釜中搅拌加热至120 $^{\circ}$ C,通入氢气,开始计时(t=0),并在反应过程中维持其压力为3MPa。反应0.5h后,停止计时,将反应釜冷却至常温,过滤液固相混合物,得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用液相色谱仪(HPLC)进行检测分析。检测结果见表2(催化剂硫含量对乙酰丙酸液相还原反应的影响)。实施例2反应产物的液相色谱图如图1所示。

[0035] 表2

实施例	1	2	3	4	5
硫的含量(wt%)	0	0.58	3.86	4.86	6.54
乙酰丙酸转化率(%)	72.8	79	90.7	54.4	49.7
γ -戊内酯选择性(%)	96	97	100	93.6	93

[0037] 由表2中可以看出,随着硫含量的升高,乙酰丙酸的转化率先升高,后降低;转化率下降的同时戊内酯的选择性也随之降低,在硫含量为3.86%时取得最高的转化率和选择性。图1为实施例2的液相色谱图(t=7.5min处为乙酰丙酸的峰,11.3min左右为 γ -戊内酯的峰)。

[0038] 实施例6~12

[0039] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中,于600 $^{\circ}$ C温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h,得到S@CNTs;将所得S@CNTs加入到20ml 0.54mg/mL RuCl₃水溶液中,超声2h,常温搅拌下注入20ml30wt%的双氧水,然后在80 $^{\circ}$ C加热回流4h,得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥,然后在氢气气氛下300 $^{\circ}$ C还原2h,即得Ru负载量为2wt%,S含量为3.86wt%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0040] 以28g去离子水作溶剂,2.3g乙酰丙酸和5mg Ru/S@CNTs催化剂,催化剂中Ru负载量为2wt%,S的含量为3.86wt%依次加入到高压反应釜中搅拌加热至120℃,通入氢气,开始计时(t=0),并在反应过程中维持其压力为3MPa。反应至表3时间后,停止计时,将反应釜冷却至常温,过滤液固相混合物,得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用液相色谱仪(HPLC)进行检测分析。检测结果见表3(反应时间对乙酰丙酸液相还原反应的影响)

[0041] 表3

实施例	6	7	8	9	10	11	12
反应时间(h)	0.25	0.5	1	2	4	6	8
LA转化率(%)	11.2	20.8	36.6	70.5	99.7	100	99.9
GVL选择性(%)	92	96	96.6	99.2	99.9	99.2	95.3

[0043] 实施例13~18

[0044] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中,于600℃温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h,得到S@CNTs;将所得S@CNTs加入到40ml 1.35mg/mL RuCl₃水溶液中,超声2h,常温搅拌下注入40ml30wt%双氧水,然后在80℃加热回流4h,得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥,然后在氢气气氛下300℃还原2h,即得Ru负载量为5.02wt%,S的含量为3.86wt%的Ru/S@CNTs催化剂,该催化剂的透射电镜图与EPMA图谱、EPMA元素含量图分别如图2、图3、图4所示,由图3、图4可知,该催化剂中S含量为3.86%,Ru的质量分数为5.02%。

[0045] 以28g去离子水作溶剂,2.3g乙酰丙酸和5mg Ru/S@CNTs催化剂,催化剂中Ru负载量为5.02wt%,S的含量为3.86wt%,依次加入到高压反应釜中搅拌加热至表4中的温度,通入氢气,开始计时(t=0),并在反应过程中维持其压力为3MPa。反应0.5h后,停止计时,将反应釜冷却至常温,过滤液固相混合物,得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用液相色谱仪(HPLC)进行检测分析。检测结果见表4(反应温度对乙酰丙酸液相还原反应的影响)

[0046] 表4

实施例	13	14	15	16	17	18
反应温度(℃)	30	60	80	100	120	150
LA转化率(%)	<1	27.6	38.9	44.7	50.7	73.5
GVL选择性(%)	/	93.9	96.5	99	99.7	99.4

[0048] 由表4可以看出,升高温度有利于乙酰丙酸转化率的提高,但当温度超过120℃后,戊内酯的选择性稍有下降。

[0049] 实施例19~23

[0050] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中,于600℃温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h,得到S@CNTs;将所得S@CNTs加入到40ml 1.35mg/mL RuCl₃水溶液中,超声2h,常温搅拌下注入40ml30wt%的双氧水,然后在80℃加热回流4h,得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥,然后在氢气气氛下300℃还原2h,即得Ru负载量为5.02%,S的含量为3.86%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0051] 以28g去离子水作溶剂,2.3g乙酰丙酸和5mg Ru/S@CNTs催化剂,催化剂中Ru负载量为5.02wt%,S的含量为3.86wt%,依次加入到高压反应釜中搅拌加热至120℃,通入氢

气,开始计时 ($t=0$),并在反应过程中维持其压力为表5中的压力。反应0.5h后,停止计时,将反应釜冷却至常温,过滤液固相混合物,得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用液相色谱仪 (HPLC) 进行检测分析。检测结果见表5 (反应压力对乙酰丙酸液相还原反应的影响)

[0052] 表5

[0053] 实施例	19	20	21	17	22	23
反应压力 (MPa)	0.1	1	2	3	4	5
LA转化率 (%)	4.9	20	31.5	50.7	59.2	71
GVL选择性 (%)	97	93.9	96.5	99.7	99.7	99.4

[0054] 分析表5中数据可知,乙酰丙酸的转化率随压力的增大而增加,GVL的选择性在压力大于4MPa后开始降低。

[0055] 实施例25~27

[0056] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中,于600℃温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h,得到S@CNTs;将所得S@CNTs加入到20ml 0.54mg/mL RuCl_3 水溶液中,超声2h,常温搅拌下注入20ml30wt%的双氧水,然后在80℃加热回流4h,得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥,然后在氢气气氛下300℃还原2h,即得Ru负载量为2wt%,S的含量3.86wt%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0057] 以28g去离子水作溶剂,表6中所示量的乙酰丙酸和5mg Ru/S@CNTs催化剂,催化剂中Ru负载量为2wt%,S的含量3.86wt%,依次加入到高压反应釜中搅拌加热至120℃,通入氢气,开始计时 ($t=0$),并在反应过程中维持其压力为3MPa。反应0.5h后,停止计时,将反应釜冷却至常温,过滤液固相混合物,得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用液相色谱仪 (HPLC) 进行检测分析。检测结果见表6 (反应底物的量对乙酰丙酸液相还原反应的影响)

[0058] 表6

[0059] 实施例	3	25	26	27
LA的初始质量 (g)	0.6	1.1	2.3	22.2
LA的初始浓度 (mol/L)	0.17	0.32	0.67	6.4
LA转化率 (%)	90.7	44.1	20.8	6.8
GVL选择性 (%)	100	98	96	79.3

[0060] 分析表6中数据可知,乙酰丙酸的转化率随底物浓度的增大而减小,GVL的选择性也随之降低,尤其是在无溶剂的条件下,因此,为保证 γ -戊内酯的高收率,最佳的底物量为2.3g,即初始溶度0.67mol/L。

[0061] 实施例28

[0062] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中,于600℃温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h,得到S@CNTs;将所得S@CNTs加入到40ml 1.35mg/mL RuCl_3 水溶液中,超声2h,常温搅拌下注入40ml30wt%的双氧水,然后在80℃加热回流4h,得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥,然后在氢气气氛下300℃还原2h,即得Ru负载量为5.02wt%,S的含量3.86wt%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0063] 将22.6g的乙酰丙酸和10mg Ru/S@CNTs催化剂,催化剂中Ru负载量为5.02wt%,S

的含量3.86wt%，两者加入到高压反应釜中搅拌加热至150℃，通入氢气，开始计时(t=0)，并在反应过程中维持其压力为3MPa。反应1h后，停止计时，将反应釜冷却至常温，过滤液固相混合物，得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用液相色谱仪(HPLC)进行检测分析。乙酰丙酸的转化率为8.76%，GVL的选择性为71%。

[0064] 实施例29

[0065] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中，于600℃温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h，得到S@CNTs；将所得S@CNTs加入到10ml 0.15 mg/mL RuCl₃水溶液中，超声2h，常温搅拌下注入10ml 30wt%双氧水，然后在80℃加热回流4h，得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥，然后在氢气气氛下300℃还原2h，即得Ru负载量为0.5wt%，S的含量3.86wt%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0066] 以28g去离子水作溶剂，2.3g乙酰丙酸和5mg Ru/S@CNTs催化剂，催化剂中Ru负载量为0.5wt%，S的含量3.86wt%，两者加入到高压反应釜中搅拌加热至120℃，通入氢气，开始计时(t=0)，并在反应过程中维持其压力为3MPa。反应1h后，停止计时，将反应釜冷却至常温，过滤液固相混合物，得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用液相色谱仪(HPLC)进行检测分析。乙酰丙酸的转化率为6.8%，GVL的选择性为99%。

[0067] 实施例30~31

[0068] 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中，于600℃温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h，得到S@CNTs；将所得S@CNTs加入到40ml 1.35mg/mL RuCl₃水溶液中，超声2h，常温搅拌下注入40ml 30wt%双氧水，然后在80℃加热回流4h，得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥，然后在氢气气氛下300℃还原2h，即得Ru负载量为5.02wt%，S的含量3.86wt%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0069] 将28mL的表7中的溶剂、2.3g的乙酰丙酸和5mg Ru/S@CNTs催化剂，催化剂中Ru负载量为5.02wt%，S的含量3.86wt%，依次加入到高压反应釜中搅拌加热至120℃，通入氢气，开始计时(t=0)，并在反应过程中维持其压力为3MPa。反应0.5h后，停止计时，将反应釜冷却至常温，过滤液固相混合物，得到固体催化剂和含有未反应的反应物和反应产物的液相混合物。该液相混合物用气相色谱仪(HPLC)进行检测分析。检测结果见表7(溶剂对乙酰丙酸液相还原反应的影响)。

[0070] 表7

实施例	3	30	31
溶剂	水	乙醇	1,4-二氧六环
LA转化率(%)	50.7	13.6	22.3
GVL选择性(%)	99.7	68	85.6

[0072] 实施例32

[0073] (1) 将100mg碳纳米管置于水平管式炉中，于600℃温度下以1.5ml/h的流量注入噻吩3h，得到S@CNTs；将所得S@CNTs加入到40ml 1.35mg/mL RuCl₃水溶液中，超声2h，常温搅拌下注入40ml 30wt%双氧水，然后在80℃加热回流4h，得到的悬浮液过滤、洗涤和干燥，然后在氢气气氛下300℃还原2h，即得Ru负载量为5.02wt%，S的含量为3.86wt%的Ru/S@CNTs催化剂。

[0074] (2) 将28g去离子水作溶剂,2.3g乙酰丙酸和40mg Ru/S@CNTs催化剂,催化剂中Ru负载量为5.02wt%,S的含量为3.86wt%,依次加入到高压反应釜中搅拌加热至80℃,通入氢气,开始计时(t=0),并在反应过程中维持其压力为1MPa。反应0.5h后,停止计时,将反应釜冷却至常温。

[0075] (3) 将步骤(2)中的催化剂经过乙醇和丙酮的洗涤过滤,干燥,研磨后作为催化剂再与步骤(2)相同的条件下进行下一次的循环性实验。重复四次,HPLC检测结果见表8(催化剂稳定性实验结果)。

[0076] 表8

[0077]

催化剂使用次数	1	2	3	4	5
乙酰丙酸转化率(%)	81.2	80.5	82	78.9	73.6
γ -戊内酯选择性(%)	99.4	99.2	99.5	99.5	99

[0078] 由表8中数据可知,Ru/S@CNTs催化剂在四次循环使用后,GVL的选择性均能稳定在99%以上,稳定性良好,从而能够降低催化剂成本。

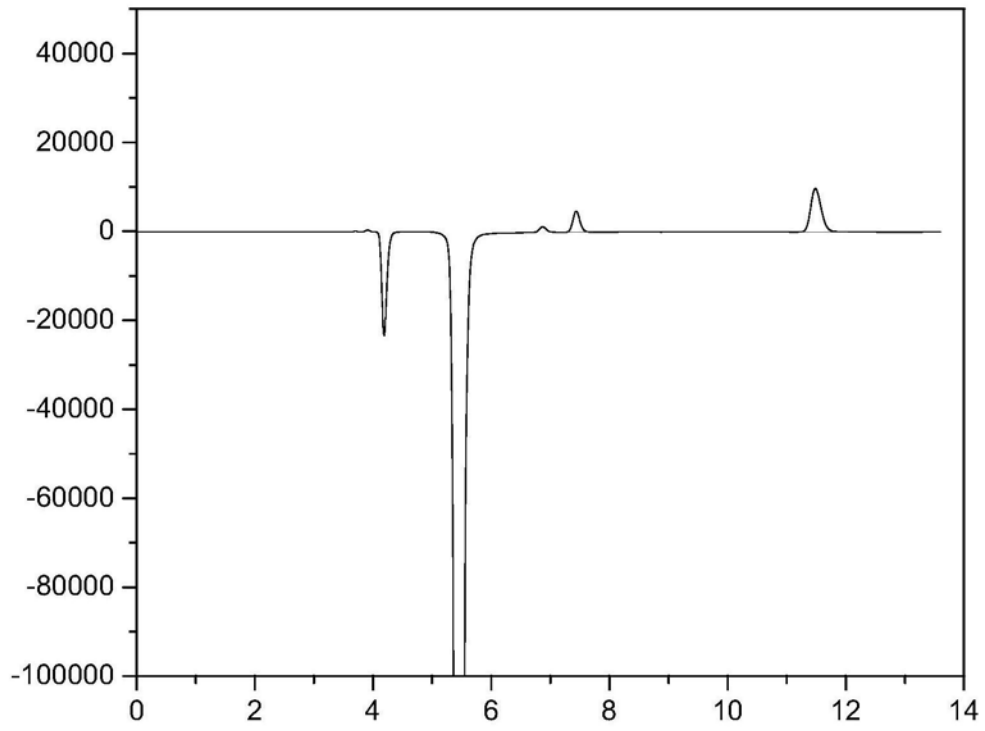


图1

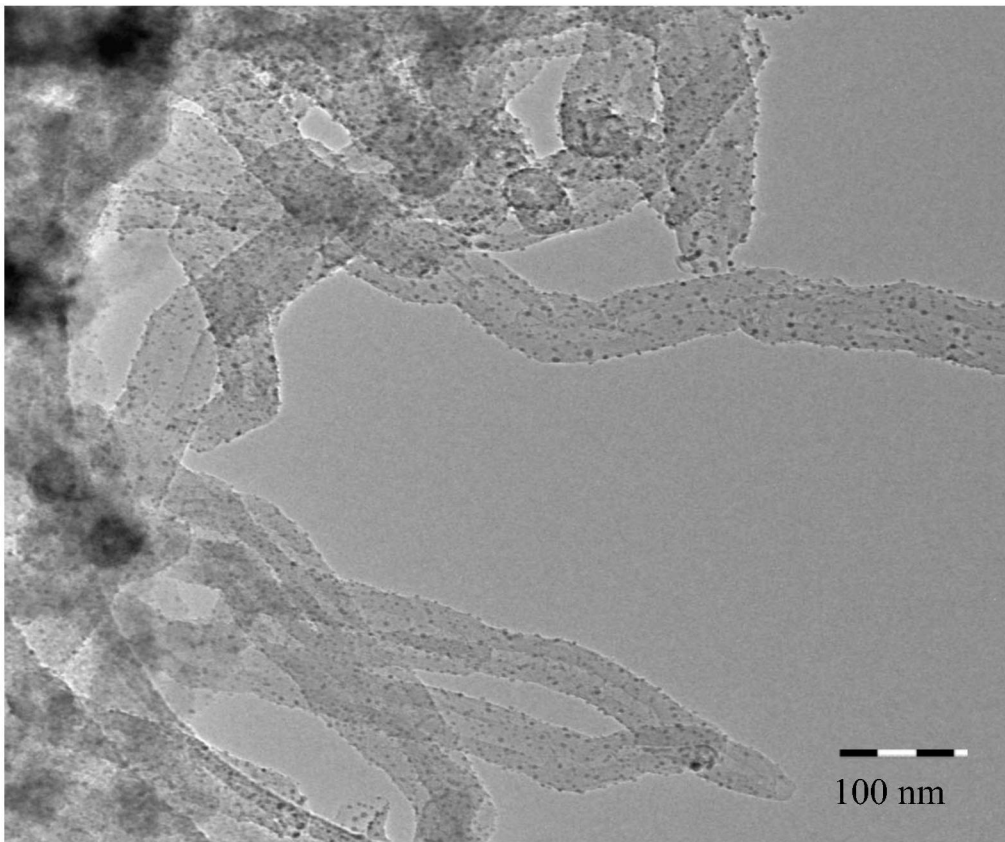


图2

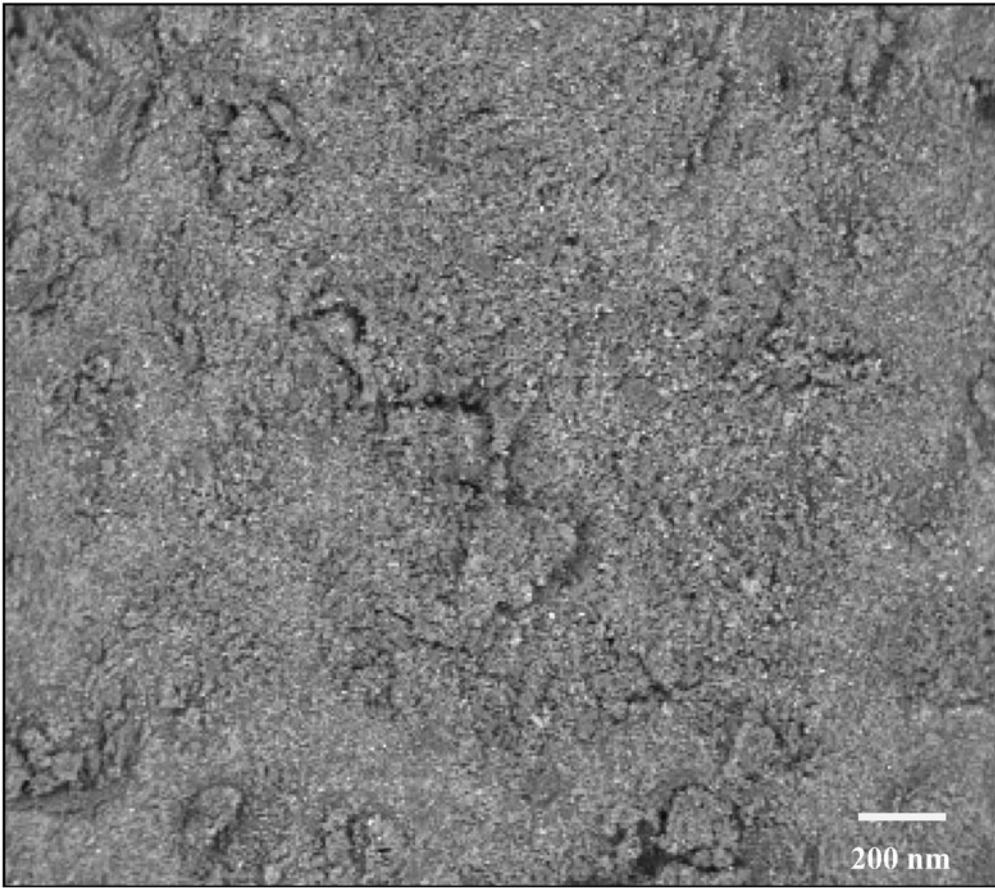


图3

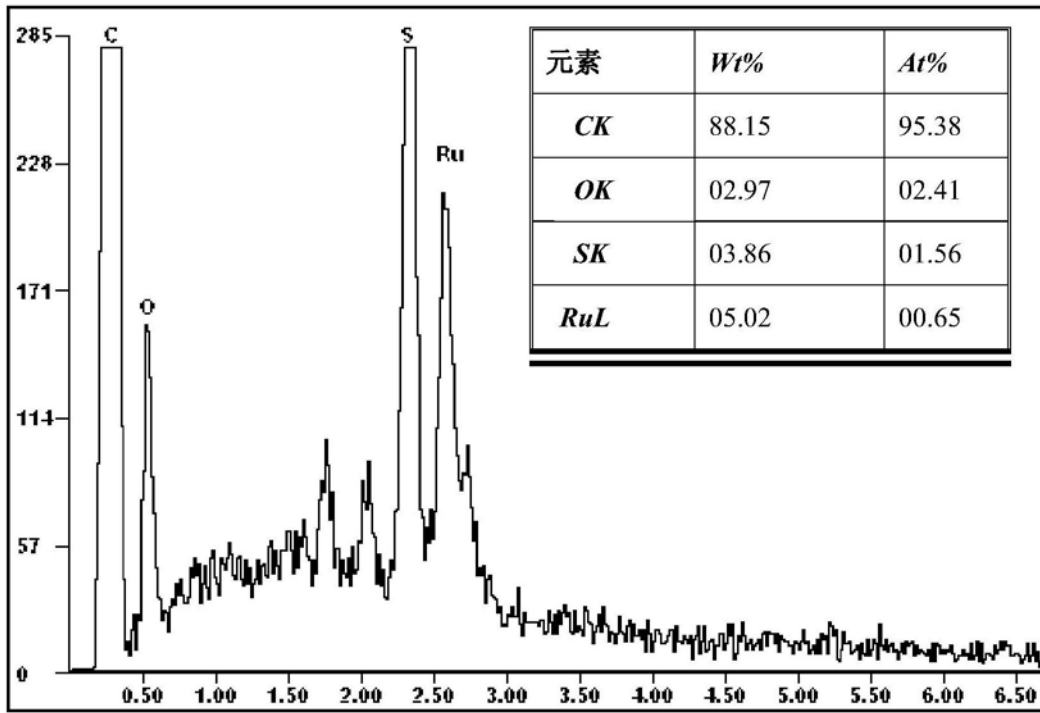


图4