

## 用含钌废渣批量制备四正丙基过钌酸铵(VII)

侯文明, 晏彩芬, 候文亮, 陶乔平, 王洪友, 许明明\*  
(贵研化学材料(云南)有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:**以醋酸钌废渣为原料,在熔剂中,碱熔,水浸,获得含钌溶液;再以硫酸为介质,对钌溶液进行氧化蒸馏,钌被氧化为 $\text{RuO}_4$ ;将适量的氢氧化钠和四丙基氢氧化铵溶于适量的水中,在低温条件下,再通入 $\text{RuO}_4$ 气体,得到绿色固体四正丙基过钌酸铵(VII),以钌计产率为99.76%。该制备方法实现了废液的循环利用,能够大大降低成本,步骤易操作、产率高,易实现产业化批量生产。  
**关键词:**四正丙基过钌酸铵(VII); 批量; 合成

中图分类号: O627.8 文献标识码: B 文章编号: 1004-0676(2023)S1-0111-04

### Preparation of tetra-n-propyl ammonium perruthenate(VII) from ruthenium-containing waste residue in batch

HOU Wenming, YAN Caixian, HOU Wenliang, TAO Qiaoping, WANG Hongyou, XU Mingming\*  
(Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced  
Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** In this paper, ruthenium-containing solution was obtained by using ruthenium acetate waste residue as raw material by alkali melting and water immersion in flux. Then the ruthenium solution was oxidized to  $\text{RuO}_4$  by oxidation distillation with sulfuric acid as medium. An appropriate amount of sodium hydroxide and tetrapropyl ammonium hydroxide were dissolved in an appropriate amount of water at low temperature, and then  $\text{RuO}_4$  gas was added to obtain green solid tetra-n-propylammonium perruthenate(VII), the yield of which was more than 99.76% based on ruthenium. The preparation method realizes the recycling of waste liquid, can greatly reduce the cost, easy to operate, high yield, and easy to achieve industrial mass production.

**Key words:** tetra-n-propylammonium perruthenate(VII); batch; synthesis

四正丙基过钌(VII)酸铵(TPAP)是重要的贵金属氧化催化剂之一,也是化工行业中常见的一种化学合成中间原料<sup>[1-8]</sup>。TPAP作为醇氧化成醛和酮的催化剂时,由于它是由无机阴离子和大基团有机阳离子组成,在有机溶剂和粉末分子筛存在的情况下,转化率高,反应迅速,还可以回收等优点。同时,TPAP与4-甲基吗啉-N-氧化物组合为一组催化剂时,它还能将仲醇和伯醇氧化成相应的酮和醛,而且反应条件比较温和在室温下就可以进行,但对高

度的化学选择的许多其它官能团不产生影响,比如:内酯、环氧、炔键、烯键,甚至缩醛、硅醚、四氢吡喃醚等。除了在以上环境中TPAP占比较明显的优势,它还可以作为合成医药化工用的中间体原料。

TPAP的批量制备难度很大、反应设备要求高,文献报道的合成方法主要有:

Bailey等<sup>[9]</sup>以溴酸钠和碳酸钠溶在水中,滴入水合三氯化钌水溶液,反应一段时间,再加入四丙基氢氧化钠溶液,停止反应,用二氯甲烷萃取,有

收稿日期: 2023-07-26

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2023050217); 云南省金属有机分子材料与器件重点实验室(202205AG070004)

第一作者: 侯文明, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: hwm@ipm.com.cn

\*通信作者: 许明明, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属化学; E-mail: xumm@ipm.com.cn

机相用无水碳酸钠干燥,加入  $\text{CCl}_4$  溶剂使目标产物析出固体,最终得到产品。这种制备方法是克级以内的小批次合成方法只适合在实验室内制备,操作复杂,放大以后很难实现批量化制备。

Griffith 等<sup>[10]</sup>以高碘酸钠和水合三氯化钌溶在水中搅拌一夜,把生成的  $\text{RuO}_4$  在纯氧气氛中,转移到氢氧化钠和四丙基氢氧化铵水溶液,得到 TPAP,产率约为 87%。该制备方法产率低,使用  $\text{O}_2$  属于易燃性气体,对反应设备要求很高。

Moore 等人<sup>[11]</sup>根据 Bailey 和 Griffith 等人的工作,采用 5 种制备方法合成 TPAP,文献报道前面 4 种方法是根据 Bailey 方法合成的,第一种采用 Bailey 等人的合成方法,第二和第三种合成方法是在后处理时把最后的溶剂换成戊烷和环己烷,第四种合成方法后处理没有采用沉淀法,而直接采用过滤得到产品,它们的产率依次为 44%、63%、67%、45%。第五种合成方法是根据 Griffith 文献报道的方法来制备 TPAP,产率为 33%。该文献报道的合成方法产率低,步骤繁琐,操复杂,不便于实现工业化批量制备。

专利 CN112321437A 公开了一种四正丙基高钌酸铵的制备方法<sup>[12]</sup>,将溴酸钠,无水碳酸钠,蒸馏水混合搅拌均匀,在 20~40 °C 下搅拌 1~2 h。再向反应体系中加入水合氯化钌,继续在该条件下反应 5~10 h;然后再向反应体系中滴加 25% 四丙基氢氧化铵,条件变为 20~30 °C 下再继续反应 5~10 h;反应停止后,萃取,浓缩,打浆,过滤,干燥。该专利公开的制备方法制备工艺复杂,反应时间长。

文献报道的制备方法普遍存在着制备产率低、成本高、操作要求高、步骤繁琐、钌废液难回收且回收产率低等不足。因此,本文以钌废渣为原料制备  $\text{RuO}_4$ ,制备四正丙基高钌酸铵,实现物料循环的同时实现批量化生产。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

过氧化钠、氢氧化钠、硫酸、氯酸钠(分析纯,西陇化工股份有限公司),四丙基氢氧化铵(分析纯,阿拉丁),醋酸钌钌废渣(本实验室课题组生产醋酸钌留下的废渣)。

VARIO EL III 元素分析仪(Elementar 公司); Bruker DRX-500 核磁共振仪(Bruker, 瑞士),进行  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 测试以  $\text{CDCl}_3$  作溶剂, TMS 为内标; FTS-135 型红外光谱仪,在 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  区间进行扫描测定; HCT 质谱仪。

### 1.2 TPAP 的合成

合成流程如图 1 所示。将 1600 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  和 1200 g NaOH 的混合熔剂一部分铺到镍坩埚底部,称取 60 g 含钌醋酸钌废渣(实测含钌 16 g)放入坩埚,再在上面覆盖另一部分熔剂混合物。再将坩埚置于马弗炉中焙烧,控制温度从 480 °C 以后以每 20 °C 一档缓慢升高,升高到 630 °C 后,碱熔 3 h,停止加热,冷却至室温。将坩埚内的烧结物用 90 °C 去离子水浸出,水浸时间为 5 h,过滤,用去离子水洗涤不溶物 6 次,洗液合并到浸出液中。

把混合物转移到反应瓶中,加入适量的 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,温度加到 90 °C 时候,缓慢滴加饱和氯酸钠溶液,生成易挥发的  $\text{RuO}_4$ 。

在另一个两口反应瓶中加入适量 NaOH 水溶液 (pH=10) 和 200 g 四丙基氢氧化铵,反应在 0~2 °C 环境下,再把上一步生成的  $\text{RuO}_4$  在减压下缓慢通入此混合溶液中,反应 3 h。停止反应,过滤,滤饼用冰的去离子水洗涤 1~2 次,干燥,得到绿色固体四正丙基过钌酸铵(VII) 55.5 g,产率为 99.76%。

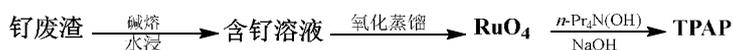


图 1 TPAP 的合成路线

Fig.1 Synthetic scheme of the complex TPAP

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化催化剂的结构表征

#### 2.1.1 催化剂的元素分析

样品元素分析结果如表 1 所列。从表 1 数据可

表 1 样品的元素分析

Tab.1 Elemental analysis of the sample				/%
元素	C	H	N	
理论值	41.01	8.03	3.99	
测定值	41.00	8.00	3.97	

以看出目标产物中 C、H、N 的测试值与理论值基本吻合。

### 2.1.2 催化剂的核磁共振分析

样品的  $^1\text{H}$  NMR (图 2) 和  $^{13}\text{C}$  NMR (图 3) 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂。氢谱( $^1\text{H}$  NMR, 500 MHz, Chloroform-d), 化学位移  $\delta(10^{-6})$ : 2.99-2.93(m, 8H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.11(s, 8H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.26(s, 12H,  $-\text{CH}_3$ )。碳谱( $^{13}\text{C}$  NMR, 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 化学位移  $\delta(10^{-6})$ : 15.95, 22.34, 80.36。

### 2.1.3 氧化催化剂的红外光谱分析

样品的红外光谱如图 4 所示。特征吸收 2972、2941、2880、1477、1461、1406、1390、1038、983、971、832、756。

### 2.1.4 氧化催化剂的质谱分析

样品的质谱如图 5 所示。TPAP 的分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{Ru}$ , 出现了 186 分子离子峰, 与  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}^+$  的相对分子质量相同, 说明此离子峰为 TPAP 的配体吸收峰。

元素分析、氢谱、碳谱、质谱和红外光谱的检测结果表明, 样品与 TPAP 目标化合物相吻合。

## 3 结论

本文以醋酸钨废渣为原料, 通过简单的操作流程, 获得绿色固体四正丙基过钨酸铵(VII), 以钨计产率为 99.76%。该制备方法实现了废液的循环利用, 实现了绿色环保, 又能够大大降低成本, 步骤易操作、产率高, 易实现批量产业化生产。

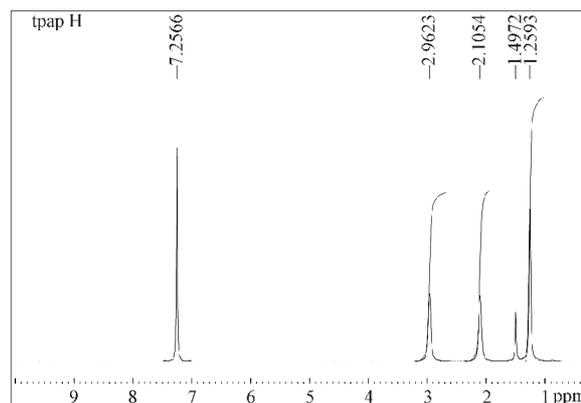


图 2 化合物 TPAP 的  $^1\text{H}$  NMR

Fig.2  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the complex  $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3$

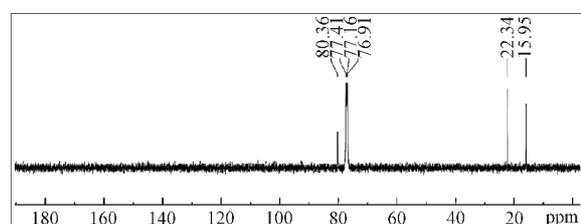


图 3 化合物 TPAP 的  $^{13}\text{C}$  NMR

Fig.3  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the complex TPAP

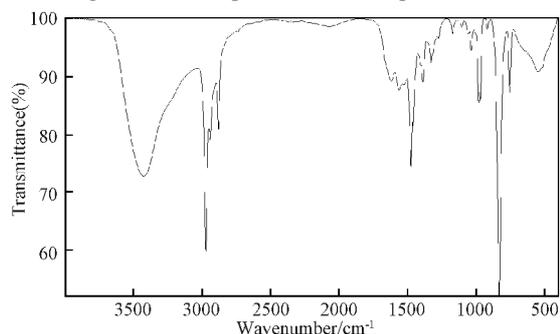


图 4 化合物 TPAP 的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of the complex TPAP

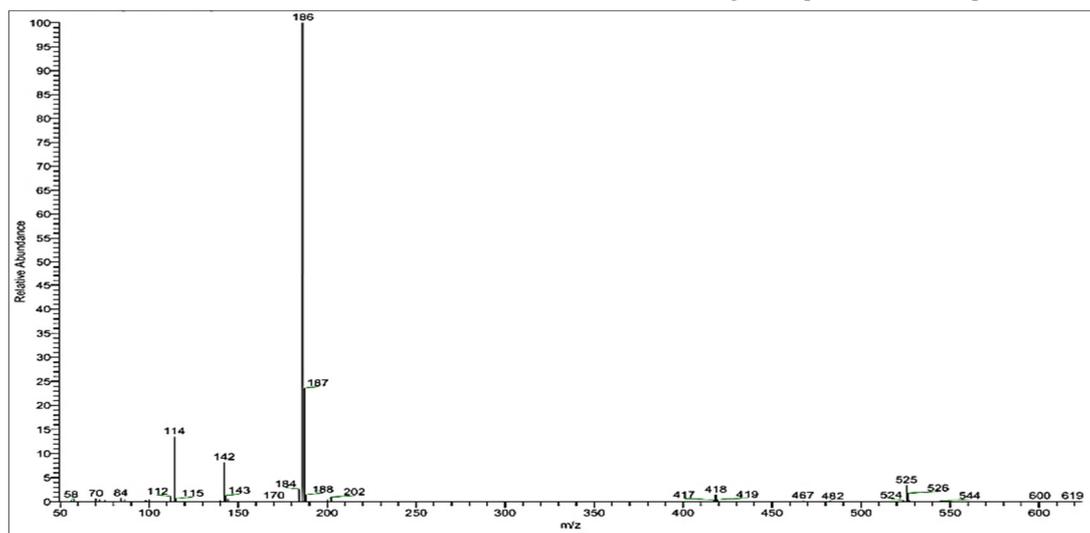


图 5 化合物 TPAP 的质谱

Fig.5  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the complex MS

## 参考文献:

- [1] SCHMIDT A K C, STARK C B W. TPAP-catalyzed direct oxidation of primary alcohols to carboxylic acids through stabilized aldehyde hydrates[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(16): 4164-4167.
- [2] FARMER V, WELTON T. The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(2): 97-102.
- [3] 晏彩先, 许明明, 陈祝安, 等. 一种喹啉类铱配合物的合成、表征及性能测试[J]. *贵金属*, 2022, 43(4): 31-36.
- [4] 龚斯宇, 刘鹏, 刘秉国, 等. 氯钨酸铵的热分解特性及动力学研究[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 32(8): 2421-2432.
- [5] 董希志, 刘秉国, 郭胜惠, 等. 氯钨酸铵的微波介电特性及温升行为[J]. *矿冶*, 2022, 31(1): 49-55.
- [6] 郭俊梅, 韩守礼, 谭文进, 等. 氢还原重量法测定三氯化钨产品中钨的含量[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(3): 44-51.
- [7] 李秋莹, 甘建壮, 王应进, 等. 氧化除钨-ICP-AES 法测定化合物中的杂质元素[J]. *贵金属*, 2020, 41(2): 57-65.
- [8] 章德玉, 刘伟生. 用于溅射靶材的高纯钨粉的制备工艺研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45 (5): 1353-1356.
- [9] BAILEY A J, GRIFFITH W P, MOSTAFA S I, et al. Studies on transition-metal oxo and nitrido complexes. 13. Perruthenate and ruthenate anions as catalytic organic oxidants[J]. *Inorganic Chemistry*, 1993, 32(3): 268-271.
- [10] GRIFFITH W P, LEY S V, WHITCOMBE G P, et al. Preparation and use of tetra-n-butylammonium per-ruthenate (TBAP reagent) and tetra-n-propylammonium per-ruthenate(TPAP reagent) as new catalytic oxidants for alcohols[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1988, 19(17): 1625-1627.
- [11] MOORE P W, READ C D G, BERNHARDT P V, et al. ATP<sub>3</sub> and MTP<sub>3</sub>: easily prepared stable perruthenate salts for oxidation applications in synthesis[J]. *Chemistry: A European Journal* 2018, 24(18): 1-7.
- [12] 校大伟, 张高鹏, 李小安, 等. 一种四正丙基高钨酸铵的制备方法: CN112321437A[P]. 2021-02-05.