

铜基催化剂上甘油脱水制备羟基丙酮

牛莎莎^{1,2}, 朱玉雷^{1,3}, 郑洪岩³, 张 维^{1,2}, 李永旺^{1,3}¹中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001²中国科学院研究生院, 北京 100049³中科合成油技术有限公司, 山西太原 030032

摘要: 采用共沉淀法制备了一系列铜基催化剂, 在 N₂ 中于高压釜中, 考察了其催化甘油脱水制备羟基丙酮的反应性能。结果表明, Cu/SiO₂ 催化剂具有较高的催化甘油脱水活性, 但目的产物羟基丙酮易与反应产生的 H₂ 生成 1,2-丙二醇, 使得羟基丙酮选择性不高。因此, 在固定床反应器上详细考察了在优选的 Cu/SiO₂ 催化剂上反应气氛、温度和空速对甘油脱水性能的影响。与纯 H₂ 或 N₂ 相比, 在 5% H₂-95% N₂ 混合气气氛下反应, Cu/SiO₂ 催化剂表现出较高的活性和羟基丙酮选择性。采用 H₂-N₂ 混合气作为反应气氛, 在一定程度上抑制了 N₂ 气氛下催化剂的失活和 H₂ 气氛下羟基丙酮的过度加氢。在 220 °C, 常压, 5% H₂-95% N₂ 混合气气氛和 WHSV = 0.08 h⁻¹ 条件下, 甘油转化率和羟基丙酮选择性分别高达 98.8% 和 84.6%。

关键词: 甘油; 羟基丙酮; 脱水; 铜基催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Dehydration of Glycerol to Acetol over Copper-Based Catalysts

NIU Shasha^{1,2}, ZHU Yulei^{1,3,*}, ZHENG Hongyan³, ZHANG Wei^{1,2}, LI Yongwang^{1,3}¹Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China³Synfuels China Co. Ltd, Taiyuan 030032, Shanxi, China

Abstract: A series of Cu-based catalysts were prepared by the co-precipitation method, and their catalytic properties for the dehydration of glycerol to acetol were tested under N₂ atmosphere in a stainless steel autoclave. The results showed that the Cu/SiO₂ catalyst had higher catalytic activity than other catalysts. However, acetol can easily react with hydrogen that originated from the reaction process to 1,2-propanediol, leading to the low selectivity for acetol. Therefore, a fixed-bed reactor was selected to further investigate the effects of reaction atmosphere, reaction temperature, and WHSV on dehydration of glycerol over the Cu/SiO₂ catalyst. In comparison with pure H₂ or pure N₂ atmosphere, the Cu/SiO₂ catalyst exhibited significantly higher activity and selectivity for acetol under the mixed atmosphere of 5% H₂-95% N₂. Under the mixed atmosphere, Cu/SiO₂ showed a slower deactivation rate compared with N₂ atmosphere and a more proper hydrogenation than that under H₂ atmosphere. Under the optimal reaction conditions of 220 °C, WHSV of 0.08 h⁻¹, and ambient 5% H₂/N₂ pressure, glycerol conversion and selectivity for acetol can be as high as 98.8% and 84.6%, respectively.

Key words: glycerol; acetol; dehydration; copper-based catalyst

羟基丙酮主要用于合成 4-甲基咪唑、2-氨基丙醇、4-羟甲基咪唑、维生素 H、丙酮酯、1,2-丙二醇及其它精细化学品, 还可用作生化试剂和食品添加剂等。它主要采用 1,2-丙二醇氧化法和一溴丙酮/一氯丙酮酯化醇解法生产^[1~3]。其中氧化法反应条件

苛刻, 设备要求高; 醇解法所使用的原料均有毒、价格也较高。另外, 这两种方法均以石油基产品为原料, 而随着化石资源的短缺, 开发非石油路线制备羟基丙酮的工艺备受人们关注。

甘油是重要的生物质基平台化合物, 每生产 10

收稿日期: 2010-09-13. 接收日期: 2010-11-18.

联系人: 朱玉雷. Tel: (0351)7117097; Fax: (0351)7560668; E-mail: zhuyulei@sxicc.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20976185).

kg 生物柴油, 就副产 1 kg 甘油. 随着生物柴油行业的快速发展, 甘油产量逐渐增加, 短期内其消费量远低于其产量, 从而导致市场上甘油过剩. 甘油的利用能有效地降低生物柴油生产成本、提高资源利用率. 因此, 可再生资源甘油是生产羟基丙酮的理想原料.

目前, 有关甘油脱水制羟基丙酮的研究较少. Kinage 等^[4]报道了 3% 甘油水溶液在以 Na/CeO₂ 为催化剂, 350 °C 和常压下反应时, 甘油转化率为 60%, 羟基丙酮选择性为 65%. Chin 等^[5]在 240 °C 和 98 kPa 条件下, 采用未还原的 Cu-Cr 催化剂进行纯甘油脱水反应, 转化率和羟基丙酮选择性都约 91%. 但由于 Cu-Cr 催化剂具有毒性而逐渐不被采用. Sato 等^[6]以 30% 甘油水溶液为原料, 在以 Cu/Al₂O₃ 为催化剂于 250 °C 和 0.1 MPa N₂ 条件下反应, 甘油转化率达 100%, 羟基丙酮选择性为 90.1%. 赵静等^[7]采用 Cu/Al₂O₃ 催化剂, 以 30% 甘油水溶液为原料, 在 220 °C 和常压 H₂ 条件下反应, 甘油转化率和羟基丙酮选择性都为 86%. 但是以甘油稀溶液为原料进行反应时增加了产物分离能耗. 综上所述, Cu 基催化剂上甘油脱水条件较温和, 并且甘油转化率和羟基丙酮选择性都较高.

到目前为止, 甘油脱水生成羟基丙酮的机理存在争议, 主要包括以下 4 条路径 (见图式 1): (1) 甘油在酸性位上脱水生成羟基丙酮^[8,9] (路径 A); (2) 甘油首先脱氢生成甘油醛, 然后再脱水加氢生成羟基丙酮^[10] (路径 B); (3) 甘油在活性 Cu 上脱水生成

羟基丙酮^[6,11] (路径 C); (4) 甘油在活性 Cu 和酸中心共同作用下脱水生成羟基丙酮^[7,12,13] (路径 D).

本文采用共沉淀法制备了一系列 Cu 基催化剂. 首先在高压釜中筛选出性能较好的催化剂, 并结合 N₂ 吸附-脱附, 电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES), N₂O 吸附, H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR), NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 和 X 射线衍射 (XRD) 等手段对催化剂进行表征. 然后在固定床反应器上详细考察了在优选的催化剂上反应条件 (反应气氛、温度和空速) 对甘油脱水性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 Cu(NO₃)₂ 水溶液为铜源, 采用并流共沉淀法制备 Cu 基催化剂 (CuO 含量 50%), 分别以 30% 酸性硅溶胶, Mg(NO₃)₂, Zr(NO₃)₄ 和 Al(NO₃)₃ 水溶液为载体来源, Na₂CO₃ 为沉淀剂, 控制 pH 值 8.0~8.5, 老化 0.5 h, 沉淀和老化均在 60~65 °C 水浴中进行, 所得沉淀经洗涤, 过滤, 滤饼在 120 °C 干燥 24 h, 450 °C 焙烧 5 h. 纯铜催化剂采用 Cu(NO₃)₂ 水溶液, 与 Na₂CO₃ 并流沉淀, 其它制备条件同上.

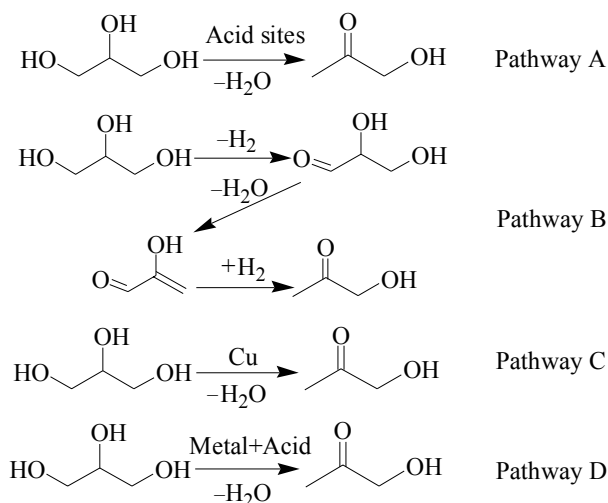
1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径采用低温 N₂ 物理吸附法在 Micromeritics ASAP 2420 型物理吸附仪上测定, 使用静态法测定样品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (-196 °C). 在测试前, 样品在 90 和 350 °C 分别脱气 1 和 8 h.

采用 BET 方程计算样品的比表面积 ($p/p_0 = 0.05 \sim 0.02$, N₂ 分子截面积 0.162 nm²). 基于 Kelvin 方程, 用 BJH 方法计算样品的孔分布曲线.

Cu 实际含量和 Na 残留量在 Atom scan 16 型电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES) 分析仪上测定.

铜比表面积 (A_{Cu}) 在 Micromeritics Auto Chem 2920 型化学吸附仪上采用三步法测定^[14]: (1) 将 CuO 还原为 Cu⁰; (2) 用 N₂O 氧化表面 Cu⁰ 为 Cu₂O; (3) 程序升温还原表面的 Cu₂O. 具体操作步骤如下: 样品 (100 mg, 20~40 目) 首先在 10% H₂-90% Ar 混合气中还原, 气体流量 50 ml/min, 以 5 °C/min 升至 295 °C, 并恒温 15 min, 冷却至 40 °C, 切换为 He 吹扫 10 min, 然后切换为 10% N₂O-90% He 混合气, 保



图式 1 甘油脱水生成羟基丙酮的反应路径

Scheme 1. Pathways for dehydration of glycerol to acetol.

持 30 min. 最后, 切换至 He 吹扫 30 min, 再切换至 H_2 -Ar 还原气, 并加异丙醇-液氮冷阱除去水蒸气. 待基线稳定后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行程序升温, 并记录 TCD 信号变化. $A_{Cu}(\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}) = A \cdot M_{H_2} \cdot SF \cdot N_A / C_M$, 其中, A 为单位催化剂上还原表面 Cu_2O 所消耗的氢气面积 ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$); M_{H_2} 为单位面积耗氢量 (mol/m^2), 用 CuO 标定; SF 为计量系数, 其值为 2; N_A 为阿伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23} \text{ atom}/\text{mol}$; C_M 为单位面积的 Cu 原子数, 其值为 $1.47 \times 10^{19} \text{ atom}/\text{m}^2$.

H_2 -TPR 实验装置同上, 催化剂用量为 40mg (20~40 目). 通入 50 ml/min 的 10% H_2 -90% Ar 混合气还原, 并加异丙醇-液氮冷阱除去水蒸气. 待基线稳定后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 并记录 TCD 信号变化.

NH_3 -TPD 实验装置同上. 首先将 100 mg 催化剂样品通 Ar 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 1 h, 随后冷却至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 通入 NH_3 吸附 30 min, 再用 Ar 吹扫 30 min, 待基线平稳后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 记录 NH_3 脱附信号.

XRD 表征在日本理学 D/max-2500 RB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶 K_α (0.154 nm), 管电流 100 mA, 管电压 40 kV, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 扫描步长为 0.02° , 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 85^\circ$.

1.3 催化剂的评价

称取 2.5 g 粉末状催化剂, 在 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 7.8 MPa H_2 , 150 r/min 和 30 g 1,4-二氧六环溶剂条件下, 还原 2 h; 降至室温, 再加入 50 g 纯甘油, 用 N_2 吹扫反应釜至无 H_2 , 然后在 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 2 MPa N_2 和 500 r/min 条件下反应 5 h.

在固定床上进行优化实验. 将 5 g (20~40 目) 催化剂装填在反应器恒温段. 评价前, 催化剂在 5% H_2 -95% N_2 气氛下, 由室温升至 $295\text{ }^\circ\text{C}$, 并保持 2 h. 还原后降至反应温度, 甘油蒸气和载气混合后进入反应器. 产物经冰水冷阱分离, 气体放空并离线分析其组成. 液相产物在 GC-MS 联用仪 (GC6890N/5973MSD, 美国 Aglient 公司) 上进行定性分析; 在 SP-2000 气相色谱仪上进行定量分析, 毛细管色谱柱 (DM-WAX), FID 检测器. 气相产物采用 Aglient 6890N 色谱仪分析, 色谱柱为 Mole-Sieve 5A, TCD 检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 Cu 基催化剂的组成及结构特性

表 1 为 Cu 基催化剂的组成及结构特性. 由表可见, Cu/SiO_2 催化剂的比表面积远高于其它 Cu 基催化剂, 并具有较高的孔体积和铜比表面积 (A_{Cu}), 孔径与 Cu/MgO 的接近. 还可看出, Cu/SiO_2 催化剂的 CuO 实际含量更接近理论值, Na 残留量较少.

表 1 不同 Cu 基催化剂的组成及结构特性

Table 1 The physicochemical properties and chemical composition of different Cu-based catalysts

Catalyst	A_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)	A_{Cu} (m^2/g)	CuO loading (%)	Na content (%)
Cu/SiO_2	322.3	0.57	5.2	21.1	47.5	0.36
$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	54.5	0.46	28.9	13.4	27.3	10.0
Cu/ZrO_2	34.1	0.10	9.0	13.9	43.2	2.2
Cu/MgO	118.1	0.16	4.0	18.9	40.0	0.97

2.1.2 H_2 -TPR 结果

图 1 为不同载体 Cu 基催化剂的 TPR 谱. 由图可见, Cu/MgO , Cu/SiO_2 和 Cu/ZrO_2 催化剂在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始还原, 而 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂约在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 开始还原, 说明 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中金属与载体间可能存在较强的相互作用.

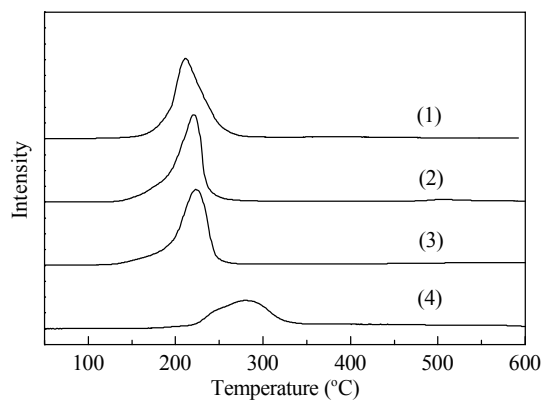


图 1 不同 Cu 基催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 1. H_2 -TPR profiles of different Cu-based catalysts. (1) Cu/MgO ; (2) Cu/ZrO_2 ; (3) Cu/SiO_2 ; (4) $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.1.3 XRD 结果

图 2 为釜中使用后的各 Cu 基催化剂的 XRD 谱, 可以看出, 各样品在 42.5° 和 50.5° 处出现 Cu^0 衍射峰, 说明 Cu 基催化剂完全还原为 Cu^0 . 另外,

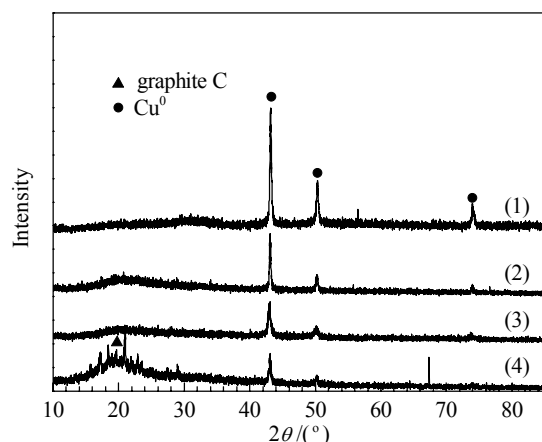


图 2 釜中使用后的各 Cu 基催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of Cu-based catalysts after reaction in autoclave. (1) Cu/ZrO₂; (2) Cu/SiO₂; (3) Cu/Al₂O₃; (4) Cu/MgO.

Cu/MgO 催化剂还出现了明显的积炭峰 (20°).

2.1.4 NH₃-TPD 结果

图 3 为不同载体负载的 Cu 催化剂的 NH₃-TPD 谱. 由图可见, Cu/SiO₂ 催化剂分别在 100~200 °C 和 200~350 °C 区间出现明显的 NH₃ 脱附峰, 说明它具有一定的弱酸和中强酸酸性位^[15]. Cu/ZrO₂ 和 Cu/MgO 催化剂在 100~350 °C 出现脱附峰, 但峰强度较弱. 通常认为酸性较强的 Cu/Al₂O₃ 催化剂并没有表现较强的酸性, 可能是由于催化剂制备过程中洗涤不完全而残留较多 Na 所致 (见表 1).

2.2 高压釜中各 Cu 基催化剂的甘油脱水反应性能

表 2 为各 Cu 基催化剂上甘油脱水制备羟基丙酮的反应结果. 由表可见, Cu/SiO₂ 催化剂活性相对

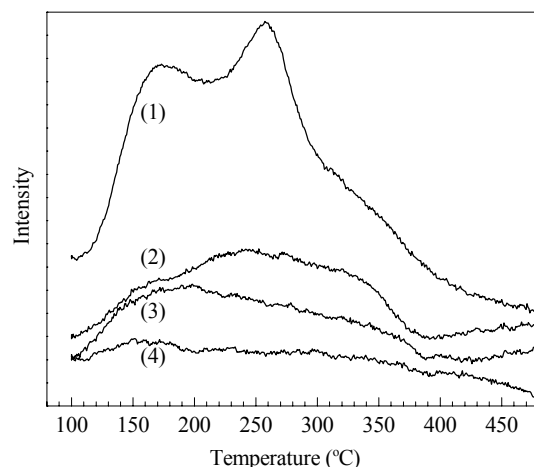


图 3 各 Cu 基催化剂的 NH₃-TPD 谱

Fig. 3. NH₃-TPD profiles of different Cu-based catalysts. (1) Cu/SiO₂; (2) Cu/MgO; (3) Cu/ZrO₂; (4) Cu/Al₂O₃.

较高; Cu/MgO 催化剂活性最差. 产物中除羟基丙酮外, 主要是 1,2-丙二醇. 此外, GC-MS 还检测到丙酮、甘油乙酸酯、乙二醇、乙酸和 2,5-己二酮、3-羟基-2-丁酮、2,3-丁二醇等加成产物 (C>3)^[16]. 同时, 在气相产物中检测到少量的 H₂, CO₂, 微量的 CO 和 CH₄. 因为反应载气是 N₂, 尾气中其它气体含量很低, 与液相产物相比可忽略不计, 所以在反应结果的计算中没有将气体产物包括在内.

表 2 各 Cu 基催化剂上甘油脱水反应性能

Table 2 Dehydration of glycerol on different Cu-based catalysts

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		Acetol	1,2-PDO ^a	Others ^b
Cu/MgO	6.3	11.4	30.5	58.1
Cu/Al ₂ O ₃	11.5	12.1	20.0	67.9
Cu/ZrO ₂	12.1	17.7	29.8	52.5
Cu/SiO ₂	17.0	26.8	15.7	57.5

Reaction conditions: 200 °C, 2 MPa N₂, catalyst 2.5 g, glycerol 50 g, 500 r/min, 5 h.

^a1,2-PDO = 1,2-propanediol.

^bIncluding acetic acid, ethylene glycol, 2,5-hexanedione, 1,2,3-propanediol monoacetate, acetone, etc.

Sato 等^[6]认为, 甘油脱水生成羟基丙酮主要发生在活性 Cu⁰ 上, 这与本文结果相符, Cu/SiO₂ 催化剂的 A_{Cu} 最高, 因而其活性相对较高. Cu/MgO 催化剂也具有相对较高的 A_{Cu}, 然而其催化活性较差, 由图 2 可见, 反应后催化剂的 XRD 谱中存在明显的积炭峰. Cu/MgO 催化剂上易发生积炭, 导致其活性相对较低. Kinage 等^[4]研究表明, 催化剂活性还与载体酸碱性有关. 酸性位的存在有利于甘油脱水生成羟基丙酮. NH₃-TPD 表征结果表明, Cu/SiO₂ 催化剂具有弱酸和中强酸酸性位, 而其它 Cu 基催化剂酸性相对较弱. 适宜的酸性可能也是 Cu/SiO₂ 催化剂具有较高活性的原因.

Huang 等^[17]研究表明, 在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 1,2-丙二醇是通过羟基丙酮中间体加氢生成的. 但釜中评价实验是在无氢条件下进行的, 产物中 1,2-丙二醇也可能是通过甘油脱水产物羟基丙酮与反应产生的 H₂ 反应生成的. 而在不同的催化体系中, H₂ 的生成路径有所不同. 有人认为贵金属上 H₂ 来自甘油重整反应^[16,18], 而在 Cu 催化剂上则可能归因于脱氢反应而不是重整反应^[18], 因为 Cu 对 C-C 键断裂和甲烷化反应的活性较弱, 而对水煤气转化反应有很高的活性^[19]. 但通过 GC-MS 未检测

到脱氢产物甘油醛或 1,3-二羟基丙酮以及 1,3-二羟基丙酮二聚物^[20](甘油脱氢产物 1,3-二羟基丙酮不稳定, 发生二聚反应生成的产物), 而后者在固定床反应器中检测到. 我们推测, H_2 不完全是由脱氢生成的, 也可能产自重整反应, 因为 GC-MS 检测到加成产物, 说明反应过程中发生了 C-C 键断裂. 在 MgO 载体上产生的 H_2 较多, 这与文献[18,21]结果一致, MgO 载体能促进甘油重整反应^[21].

综上所述, 在高压釜内羟基丙酮易与反应产生的 H_2 反应生成 1,2-丙二醇, 且副产物较多, 目的产物选择性低. 而在固定床反应器停留时间短, 可相对减少目的产物的加氢, 因此, 下文采用性能较好的 Cu/SiO₂ 催化剂在固定床反应器上考察了甘油气相脱水反应.

2.3 固定床上甘油脱水反应

2.3.1 反应气氛的影响

图 4 为在不同气氛中的甘油脱水反应. 由图可见, N_2 气氛下羟基丙酮选择性较高, 但是催化剂性能不稳定; 而 H_2 气氛下更有利于甘油转化, 但主要生成加氢产物 1,2-丙二醇. 从 N_2 和 H_2 气氛下反应产物的差异, 进一步表明, 在 Cu/SiO₂ 催化剂上 1,2-丙二醇主要是通过羟基丙酮中间体生成的. N_2 气氛下副产物多, 脱氢反应加剧, GC-MS 检测到 1,3-二羟基丙酮二聚物. 因此, 我们考虑在 N_2 中加入适量 H_2 , 一方面抑制催化剂的积炭, 延长催化剂寿命; 另一方面抑制脱氢反应, 提高羟基丙酮选择性. 实验发现, 采用 5% H_2 -95% N_2 混合气作为反应气氛, 羟基丙酮选择性明显提高. 因此下文均选择 5% H_2 -95% N_2 混合气作为反应载气.

2.3.2 反应温度的影响

图 5 为反应温度对 Cu/SiO₂ 催化剂上甘油脱水反应性能的影响. 由图可见, 当温度从 160 °C 提高到 180 °C, 甘油转化率从 63.3% 剧增至 97.8%, 继续升高反应温度, 活性变化不大, 而羟基丙酮的选择性在 220 °C 反应时最高, 约 84.6%, 超过此温度, 选择性开始下降. 通过 GC-MS 检测到产物中乙二醇、乙酸、丙酸等产物增加. Kinage 等^[4]报道了高温时甘油裂解和脱氢生成不稳定中间体使羟基丙酮选择性下降. Sato 等^[6]也认为, 温度高于 250 °C, 甘油发生裂解反应导致副产物的生成. 综合考虑, 反应温度以 220 °C 较为适宜.

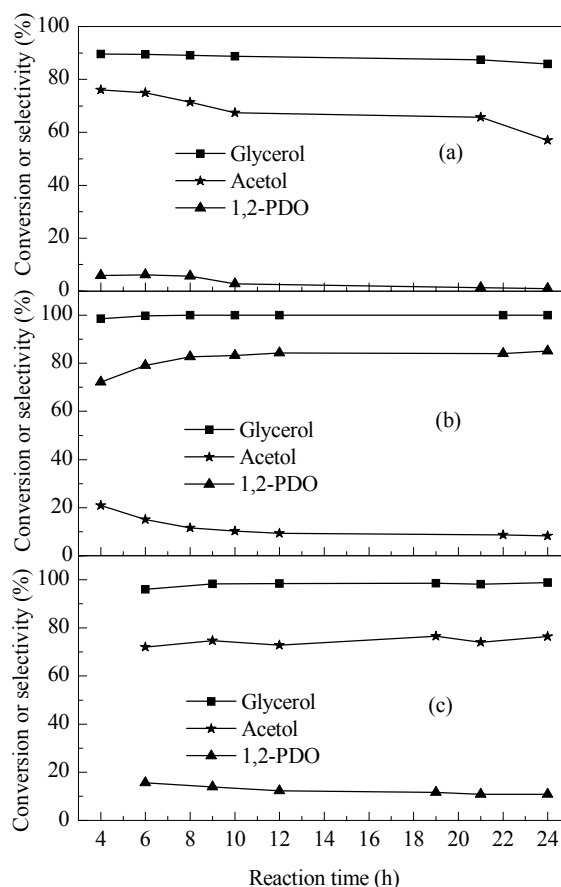


图 4 反应气氛对 Cu/SiO₂ 催化剂上甘油脱水性能的影响

Fig. 4. Effect of reaction atmosphere on dehydration of glycerol over the Cu/SiO₂ catalyst. (a) N_2 ; (b) H_2 ; (c) 5% H_2 -95% N_2 . Reaction conditions: pure glycerol, 200 °C, atmospheric pressure, 5 g catalyst, gas feed rate 345 ml/min, WHSV = 0.08 h⁻¹.

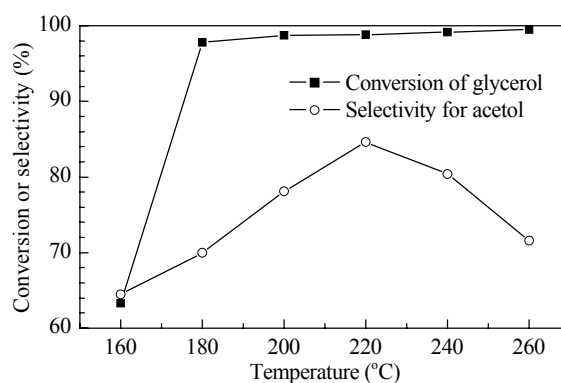


图 5 反应温度对 Cu/SiO₂ 催化剂上甘油脱水反应性能的影响

Fig. 5. Effect of reaction temperature on dehydration of glycerol over the Cu/SiO₂ catalyst. Reaction conditions: pure glycerol, atmospheric pressure, 5% H_2 / N_2 , 5 g catalyst, gas feed rate 345 ml/min, WHSV = 0.08 h⁻¹.

2.3.3 空速的影响

空速对 Cu/SiO₂ 催化剂上甘油脱水反应性能的

影响见表 3。由表可见, WHSV 较大时, 甘油转化率较低, 这是因为空速较大时, 甘油在催化剂上的停留时间较短, 反应不完全, 同时, 羟基丙酮选择性低, 而 1,3-二羟基丙酮或其二聚物等选择性较高, 这可能是这些物质的生成速率比羟基丙酮的快, 导致羟基丙酮选择性在反应时间较短时偏低。随着空速的减小, 即停留时间变长, 甘油转化率和羟基丙酮选择性逐渐增加, 1,3-二羟基丙酮或其二聚物等物质选择性下降。这可能是由于随着停留时间变长, 1,3-二羟基丙酮或其二聚物转化为羟基丙酮。

表 3 空速对 Cu/SiO₂ 催化剂上甘油脱水性能的影响

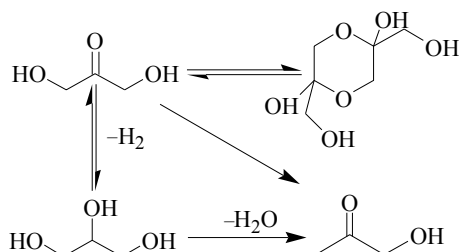
Table 3 Effect of WHSV on dehydration of glycerol over the Cu/SiO₂ catalyst

m_{cat}/g	WHSV (h ⁻¹)	Conversion (%)	Selectivity (%)		
			Acetol	1,2-PDO	Others ^a
1	0.40	44.7	48.5	4.7	46.8
3	0.13	87.9	67.0	5.4	27.6
5	0.08	98.8	84.6	5.1	10.3

Reaction conditions: 220 °C, atmospheric pressure, 5% H₂-95% N₂, gas feed rate 345 ml/min.

^aIncluding acetic acid, propanoic acid, ethylene glycol, glycolaldehyde, sum of cyclic compounds, 1,3-dihydroacetone dimmer, etc.

结合表 3 结果, 图式 2 给出了甘油脱水反应路径。羟基丙酮的产生有如下三种可能。(1) 甘油直接脱水生成, 而脱氢生成 1,3-二羟基丙酮只是脱水的竞争反应, 当停留时间变长时, 甘油转化率提高, 破坏甘油与 1,3-二羟基丙酮的平衡, 使 1,3-二羟基丙酮转化为甘油继而转化为羟基丙酮。(2) 羟基丙酮可能从两条路径生成, 一是甘油直接脱水, 二是甘油首先发生脱氢反应生成脱氢中间物, 再由中间物转化形成。而 Alhanash 等^[10]认为甘油首先脱氢生成甘油醛, 然后再转化为羟基丙酮。产物中未检测到甘油醛, 而是 1,3-二羟基丙酮, Wolfson 等^[22]也只检测到甘油的脱氢产物为二羟基丙酮。我们认为可能



图式 2 Cu/SiO₂ 催化剂上甘油生成羟基丙酮的路径

Scheme 2. Pathways from glycerol to acetol over Cu/SiO₂ catalyst.

是 1,3-二羟基丙酮生成羟基丙酮, 或者 1,3-二羟基丙酮与甘油醛发生结构互变^[20], 再由甘油醛生成, 可能因为甘油醛较活泼未检测到。(3) 甘油首先脱氢生成脱氢中间物, 羟基丙酮由脱氢中间物转化生成, 而不是由甘油直接脱水生成。

量化计算的结果表明^[23], 质子化的甘油更容易脱水生成丙烯醛, 但是没有 Cu 基催化剂上的量化计算结果, 甘油脱水的活性位可能主要为还原的 Cu⁰。若能计算 Cu 催化剂上甘油脱氢生成 1,3-二羟基丙酮、甘油醛及其直接脱水生成羟基丙酮的活化能, 可能对甘油脱水生成羟基丙酮的机理研究有重大作用。

3 结论

在高压釜内羟基丙酮易与反应产生的 H₂ 生成 1,2-丙二醇, 且副产物较多, 目的产物选择性低。因此, 采用优选的 Cu/SiO₂ 催化剂在固定床反应器上详细考察了反应气氛、温度和空速对甘油脱水性能的影响, 本文首次以 H₂-N₂ 混合气为反应气氛, 甘油转化率较高, 目的产物选择性高且反应条件温和。在 220 °C, 常压, 5% H₂-95% N₂ 混合气气氛和 WHSV = 0.08 h⁻¹ 条件下, 甘油转化率和羟基丙酮选择性分别高达 98.8% 和 84.6%。同时, 以纯甘油进料, 降低了产物的分离能耗, 具有很好的应用前景。

参 考 文 献

- 姚日生, 金友华. 湖南化工 (Yao R Sh, Jin Y H. *Hunan Chem Ind*), 2000, **30**(6): 32
- 晁自胜, 周春娇, 章文贵, 凡美莲, 梁海军, 孙成高, 黄彩娟 (Chao Z Sh, Zhou Ch J, Zhang W G, Fan M L, Liang H J, Sun Ch G, Huang C J). CN 101 284 234. 2008
- 李楠, 徐华龙, 沈伟, 邱建立, 刘琼 (Li N, Xu H L, Shen W, Qiu J L, Liu Q). CN 101 016 234. 2007
- Kinage A K, Upare, P P, Kasinathan P, Hwang Y K, Chang J S. *Catal Commun*, 2010, **11**: 620
- Chin C W, Dasari M A, Suppes G J, Sutterlin W R. *AIChE J*, 2006, **52**: 3543
- Sato S, Akiyama M, Takahashi R, Hara T, Inui K, Yokota M. *Appl Catal A*, 2008, **347**: 186
- 赵静, 于维强, 李德才, 马红, 高进, 徐杰. 催化学报 (Zhao J, Yu W Q, Li D C, Ma H, Gao J, Xu J. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 200
- Miyazawa T, Kusunoki Y, Kunitomori K, Tomishige K. *J Catal*, 2006, **240**: 213
- Guo L Y, Zhou J X, Mao J B, Guo X W, Zhang S G. *Appl Catal A*, 2009, **367**: 93

- 10 Alhanash A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. *Catal Lett*, 2008, **120**: 307
- 11 Akiyama M, Sato S, Takahashi R, Inui K, Yokota M. *Appl Catal A*, 2009, **371**: 60
- 12 Huang Z W, Cui F, Kang H X, Chen J, Zhang X Z, Xia C G. *Chem Mater*, 2008, **20**: 5090
- 13 Huang Z W, Cui F, Kang H X, Chen J, Xia C G. *Appl Catal A*, 2009, **366**: 288
- 14 Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Yuma, K I, Obata Y. *J Catal*, 2000, **196**: 195
- 15 Suprun W, Lutecki M, Haber T, Papp H. *J Mol Catal A*, 2009, **309**: 71
- 16 Roy D, Subramaniam B, Chaudhari R V. *Catal Today*, 2010, **156**: 31
- 17 Huang L, Zhu Y L, Zheng H Y, Li Y W, Zeng Z Y. *J Chem Tech Biotech*, 2008, **83**: 1670
- 18 Wen G D, Xu Y P, Ma H J, Xu Z S, Tian Z J. *Int J Hydrogen Energ*, 2008, **33**: 6657
- 19 Davda R R, Shabaker J W, Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. *Appl Catal B*, 2005, **56**: 171
- 20 Yaylayan V A, Harty-Majors S, Ismail A A. *Carbohydrate Res*, 1999, **318**: 20
- 21 Xu Y P, Tian Z J, Wen G D, Xu Z S, Qu W, Lin L W. *Chem Lett*, 2006, **35**: 216
- 22 Wolfson A, Dlugy C, Shotland Y, Tavor D, Shirai M. *Tetrahedron Lett*, 2009, **50**: 5951
- 23 Nimlos M R, Blanksby S T, Qian X H, Himmel M E, Johnson D K. *J Phys Chem A*, 2006, **110**: 6145