

常压两步法催化丙三醇脱水-加氢制备 1,2-丙二醇

赵 静^{1,2}, 于维强^{1,2}, 李德财¹, 马 红¹, 高 进¹, 徐 杰¹

¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 在常压 H₂ 气氛下催化丙三醇脱水-加氢制备了 1,2-丙二醇。首先在 220 °C 和常压 H₂ 条件下, 以 Cu/Al₂O₃ 为催化剂催化丙三醇脱水生成中间体丙酮醇, 其选择性高达 86%。考察了 Cu 负载量、反应温度和反应气氛对催化剂性能的影响。在随后的丙酮醇加氢反应中, Raney Ni 催化剂显示出优异的催化性能, 在 120 °C 和常压 H₂ 条件下, 1,2-丙二醇选择性可达 99% 以上, 催化剂连续使用 5 h 未出现失活现象。考察了反应温度、空速及反应时间对催化剂性能的影响。

关键词: 常压; 丙三醇; 丙酮醇; 1,2-丙二醇; 脱水; 加氢; 铜基催化剂; 镍基催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Catalytic Dehydration-Hydrogenation of Glycerol to 1,2-Propylene Glycol at Ambient Hydrogen Pressure

ZHAO Jing^{1,2}, YU Weiqiang^{1,2}, LI Decai¹, MA Hong¹, GAO Jin¹, XU Jie^{1,*}

¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The novel technology for synthesis of 1,2-propylene glycol by dehydration-hydrogenation of glycerol at ambient hydrogen pressure was reported. Dehydration of glycerol to acetol was catalyzed by Cu/Al₂O₃ catalyst. A 86% selectivity for acetol was achieved at 220 °C and ambient hydrogen pressure. The effects of copper loading, reaction temperature, and reaction atmosphere on the catalyst performance were studied. Raney Ni catalyst showed excellent catalytic performance in the hydrogenation of acetol to 1,2-propylene glycol. The selectivity for 1,2-propylene glycol was more than 99% at 120 °C and ambient hydrogen pressure, and no appreciable change in the activity was observed over the Raney Ni catalyst after 5 h of time-on-stream. The influence of reaction conditions on the conversion and selectivity was also investigated in the hydrogenation of acetol.

Key words: ambient pressure; glycerol; acetol; 1,2-propylene glycol; dehydration; hydrogenation; copper catalyst; nickel catalyst

生物质基多羟基化合物的高效催化转化利用, 不仅可以缓解当前化石资源不足的问题, 而且能大大缓解环境保护的压力, 具有重要的研究意义和工业应用价值。丙三醇是重要的生物质基平台化合物, 在生物柴油生产过程中, 每 10 吨生物柴油就副产 1 吨的丙三醇^[1]。有效利用丙三醇, 将其转化为高附加值的精细化工品, 是提高生物柴油生产过程经济效益的有效措施^[2]。1,2-丙二醇是一种重要的化工原料和中间体, 是合成不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯树

脂的重要原料^[3,4]; 也可用作醇酸树脂的增塑剂、食品添加剂、烟草增湿剂、药物溶剂和墨水添加剂等, 需求量高, 用途广泛。目前, 工业上主要以不可再生的石油资源丙烯为原料, 采用环氧丙烷直接水合法生产 1,2-丙二醇^[5]。相比之下, 以生物质来源的丙三醇为底物制备 1,2-丙二醇具有成本低廉、绿色环保的优势。

目前, 有关丙三醇制备 1,2-丙二醇的研究受到国内外广泛关注, 但大多是在高压氢气 (5~10 MPa)

收稿日期: 2009-08-15.

联系人: 徐 杰. Tel: (0411)84379245; Fax: (0411)84379255; E-mail: xujie@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20803074).

条件下, 使用 Pt^[3,4], Rh^[6,7] 和 Ru^[3,4,7-13] 等贵金属催化剂以及 Cu^[5,6,14,15] 和 Ni^[16] 等非贵金属催化剂, 在间歇式高压反应釜内催化丙三醇加氢裂解制备 1,2-丙二醇. 该反应包括丙三醇脱水生成丙酮醇中间体和丙酮醇加氢得到 1,2-丙二醇两个过程. Dasari 等^[5] 采用亚铬酸铜催化剂, 首先在无 H₂ 条件下反应, 主要产物为丙酮醇; 然后在相同的催化剂上进行加氢反应得到 1,2-丙二醇. Chaminand 等^[6] 在 Rh/C 催化剂中加入 H₂WO₄ 后, 丙三醇转化率由 2.5% 升高到 10%. Miyazawa 等^[8,9] 发现强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst 能大大提高 Ru/C 催化剂加氢裂解丙三醇的活性. 这些结果均证明由丙三醇制备 1,2-丙二醇是一个双功能的反应, 需要具有脱水和加氢功能的催化剂体系. 然而, 该加氢裂解路线仍存在不足: 首先, 为了提高 1,2-丙二醇选择性, 往往需要较高的 H₂ 压力, 对反应设备要求高; 其次, 产物和催化剂不易分离.

本文报道了一种在常压下催化丙三醇制备 1,2-丙二醇的方法, 考察了 Cu 负载量、反应温度和反应气氛对 Cu 基催化剂脱水性能的影响, 同时还考察了反应温度、空速及反应时间对 Ni 基催化剂加氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备不同 Cu 负载量的 Cu/Al₂O₃ 催化剂. 将商品化 Al₂O₃ 用不同浓度的硝酸铜水溶液浸渍过夜, 然后在 120 °C 干燥 4 h, 在 180 °C 焙烧 2 h, 350 °C 焙烧 4 h, 450 °C 焙烧 2 h. 作为对比, 采用相同的方法制备一定金属负载量的 Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ 和 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 分别以硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、氯化钨和氯化钼为金属源.

Raney Ni 催化剂参照文献^[17] 制备. 将镍铝合金粉 (Ni/Al 质量比为 1) 与无机黏结剂拟薄水铝石按质量比 5:1 混合, 添加 3% 田菁粉、10% 聚乙二醇 20000、2.5% 乙酸、3.5% 柠檬酸和 12% 水 (用作扩孔剂、黏结剂和润滑剂), 充分捏合并挤成直径为 2 mm 的三叶形条状, 然后在 120 °C 干燥 16 h, 在 450 和 750 °C 各焙烧 1 h, 再在 900 °C 焙烧 2 h. 浸取活化采用 20% NaOH 溶液抽提, 然后用蒸馏水冲洗至中性, 并放入水中保存待用.

1.2 催化剂的表征

催化剂的 BET 比表面积、孔体积和平均孔径在 Quantachrome 公司 Autosorb-1 型物理吸附仪上测定, 在 -196 °C 下进行氮气吸附.

1.3 催化剂的评价

催化剂评价在常压固定床反应装置上进行. 在丙三醇脱水制备丙酮醇反应中, 将催化剂 (5 g) 装填在反应管 (15 mm × 500 mm) 中, 催化剂上端用 SiO₂ (4 ml, 20~60 目) 装填 (预热底物). 在常压 H₂ 气氛下, 升到所需温度原位还原 60 min, 然后用计量泵泵入原料丙三醇水溶液开始反应, 反应产物经冷凝收集在接收瓶中.

在丙酮醇加氢制备 1,2-丙二醇反应中, 将催化剂 (12 ml) 装入反应管中, 除 Cu/Al₂O₃ 在 300 °C 原位还原 4 h 外, 其余催化剂均在 450 °C 原位还原 4 h, 然后降到所需温度开始反应. 对丙三醇脱水反应后的产物进行常压蒸馏, 得到一定浓度的丙酮醇水溶液, 以此为原料, 用计量泵进料.

在 Agilent 6890N GC/5873 MS (SE-54 色谱柱) 联用仪上对反应产物进行定性分析. 采用内标法, 在 Agilent 4890 型气相色谱仪 (FID 检测器, HP-5 色谱柱, 30 m × 0.53 mm × 1.5 μm) 上对产物进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 丙三醇脱水反应

2.1.1 Cu 负载量的影响

图 1 示出了 Cu 负载量对 Cu/Al₂O₃ 催化剂性能的影响. 单纯的 Al₂O₃ 载体没有催化活性, 但加入

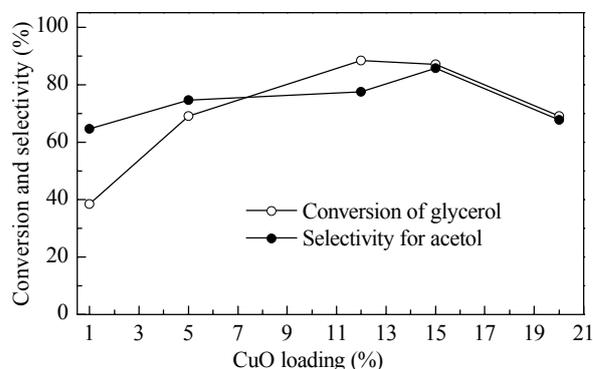


图 1 铜负载量对 Cu/Al₂O₃ 催化剂催化性能的影响

Fig. 1. Effect of Cu loading on catalytic performance of Cu/Al₂O₃ catalyst for dehydration of glycerol to acetol. Reaction conditions: 30% glycerol aqueous solution, catalyst 5 g, H₂ flow rate 10 ml/min, WHSV = 1.6 h⁻¹, 220 °C.

1%CuO时,丙三醇转化率迅速升高至38%,表明Cu能大大促进丙三醇的脱水反应.随着Cu负载量的增加,丙三醇转化率和丙酮醇选择性先升高后降低.当CuO负载量为15%时,催化剂的催化性能最好,丙三醇转化率和产物选择性分别为87%和86%.进一步增加Cu负载量,催化剂的催化性能下降.这可能是由于催化剂表面的Cu颗粒相互聚集而导致的.

不同催化剂样品的比表面积、孔体积和平均孔径列于表1.可以看出,随着Cu负载量的增加,催化剂的比表面积和孔体积逐渐减小,而平均孔径基本不变.这说明增加Cu负载量使载体中的一小部分孔道堵塞.

表1 不同催化剂样品的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and average pore diameter of different Cu/Al₂O₃ catalyst samples

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Al ₂ O ₃	250	0.49	3.84
1%Cu/Al ₂ O ₃	239	0.49	3.85
5%Cu/Al ₂ O ₃	235	0.47	3.85
12%Cu/Al ₂ O ₃	218	0.44	3.85
15%Cu/Al ₂ O ₃	216	0.45	3.86
20%Cu/Al ₂ O ₃	212	0.43	3.84

2.1.2 反应温度的影响

反应温度对Cu/Al₂O₃催化剂催化性能的影响如图2所示.可以看出,随着反应温度的升高,丙三醇转化率逐渐升高(由80.4%升至96.5%),而丙酮醇选择性则先升高后降低(在220℃时最高,可达86%).综

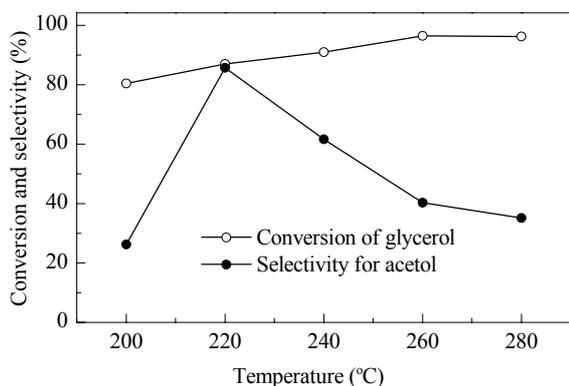


图2 反应温度对Cu/Al₂O₃催化剂性能的影响

Fig. 2. Effect of reaction temperature on catalytic performance of Cu/Al₂O₃ catalyst for dehydration of glycerol to acetol. Reaction conditions: 30% glycerol aqueous solution, catalyst 5 g, H₂ flow rate 10 ml/min, WHSV = 1.6 h⁻¹, CuO loading 15%.

合考虑,在220℃反应较为适宜.类似地,Dasari等^[5]发现,反应温度高于200℃造成丙三醇过度氢解,生成乙醇等低级醇类.Chiu等^[18]观察到,当反应温度超过150℃时,丙酮醇容易发生聚合反应生成黑色胶状物.

2.1.3 反应气氛的影响

实验结果表明,在N₂气氛下,丙三醇转化率和丙酮醇选择性分别为66.1%和72.7%,H₂气氛下则分别为88.3%和77.4%.由此可见,H₂气氛下丙三醇转化率和丙酮醇选择性都高于N₂气氛下.Chiu等^[18]也观察到类似现象,在H₂条件下,副产物与丙酮醇和1,2-丙二醇之和的质量比为0.02,而在N₂气氛下,此比值为0.18.这表明H₂气氛有利于丙酮醇和1,2-丙二醇的生成.除了催化剂载体本身产生表面酸中心之外,H₂解离吸附在金属表面,生成的氢物种可逆地溢流到载体表面,也可产生酸性中心^[19].Huang等^[15]认为,Cu/SiO₂催化剂上表面Cu⁰物种与原位H₂产生的酸中心使丙三醇发生脱水反应生成丙酮醇.由前文可知,单纯的Al₂O₃不能催化丙三醇脱水反应,而采用1%Cu/Al₂O₃催化剂即可获得38%的丙三醇转化率及65%的丙酮醇选择性,这意味着Cu⁰具有脱水作用.根据文献[15]结果我们推测,除了载体Al₂O₃产生的酸中心之外,在H₂气氛下,H₂在Cu⁰表面吸附解离原位生成了部分酸中心,丙三醇在这些酸中心与表面Cu⁰物种共同作用下发生脱水反应.所以H₂气氛有利于提高Cu/Al₂O₃的催化性能.

2.2 丙酮醇加氢反应

2.2.1 不同催化剂的反应性能

不同催化剂上丙酮醇加氢反应的性能列于表2.可以看出,Co/Al₂O₃与Raney Ni催化剂上丙酮醇的转化率较高,且后者对1,2-丙二醇的选择性更高.虽然Cu/Al₂O₃在脱水反应中具有优异的催化性能,但用于丙酮醇加氢反应,其转化率只有38.3%,1,2-丙二醇选择性仅为22.2%.这表明Cu对C–O键断裂有良好的催化活性^[5,15],而对C=O键加氢能力较弱.本文考察了Raney Ni催化剂在丙三醇脱水反应中的性能.在图1的反应条件下,丙三醇转化率为82.0%,丙酮醇选择性只有19.3%;通过分析发现产物中有乙醇和乙二醇等.由此可见,Ni在高温条件下易使C–C键断裂,而低温条件则有利于C=O键加氢.基于Cu和Ni催化剂在丙三醇脱水和丙酮醇加氢反应中的

表 2 不同催化剂对丙酮醇加氢制 1,2-丙二醇反应的催化性能

Table 2 Catalytic performance of different catalysts for hydrogenation of acetol to 1,2-propylene glycol

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity for 1,2-propylene glycol (%)
Cu/Al ₂ O ₃	38.3	22.2
Fe/Al ₂ O ₃	35.6	24.1
Co/Al ₂ O ₃	80.3	73.6
Ni/Al ₂ O ₃	72.1	63.0
Ru/Al ₂ O ₃	62.2	84.6
Pd/Al ₂ O ₃	43.5	24.2
Raney Ni	84.8	97.0

Reaction conditions: 13% acetol aqueous solution, catalyst 12 ml, H₂ flow rate 30 ml/min, LHSV = 0.67 h⁻¹, 120 °C.

不同催化性能,我们选择了两种相应的催化剂体系,以实现常压下催化丙三醇制备 1,2-丙二醇.

2.2.2 反应温度的影响

反应温度对 Raney Ni 催化剂催化性能的影响见图 3. 可以看出,随着反应温度的升高,丙酮醇转化率基本保持不变; 1,2-丙二醇选择性在 120~160 °C 时较高 (大于 99%), 当温度提高到 180 °C 时,选择性急剧下降. 这可能与丙酮醇在高温下容易聚合有关. 综合考虑,在 120 °C 下反应较合适. 与丙三醇脱水反应温度 (220 °C) 相比,丙酮醇加氢反应温度较低. 由于羰基加氢 (如丙酮的加氢) 反应是一个放热过程^[20],从热力学上看,低温有利于丙酮醇加氢反应,而丙三醇脱水反应则在高温下易于进行. 因此,温度对这两个反应过程的影响截然相反,这正是采用脱水-加氢两步法制备 1,2-丙二醇的重要原因之一.

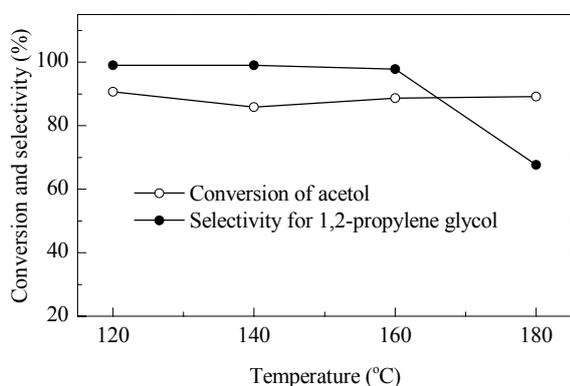


图 3 反应温度对 Raney Ni 催化剂催化性能的影响

Fig. 3. Effect of reaction temperature on catalytic performance of Raney Ni catalyst for hydrogenation of acetol to 1,2-propylene glycol. Reaction conditions: 13% acetol aqueous solution, catalyst 12 ml, H₂ flow rate 30 ml/min, LHSV = 0.33 h⁻¹.

2.2.3 空速的影响

进料空速对 Raney Ni 催化剂催化性能的影响见图 4. 可以看出,随着进料空速的增加,丙酮醇转化率逐渐降低. 这是由于空速较大时,丙酮醇在催化剂上的停留时间短,部分底物来不及反应. 当空速为 0.17~0.67 h⁻¹ 时, 1,2-丙二醇选择性高于 99%. 这表明在适宜条件下丙酮醇在 Raney Ni 催化剂上能高选择性地加氢反应.

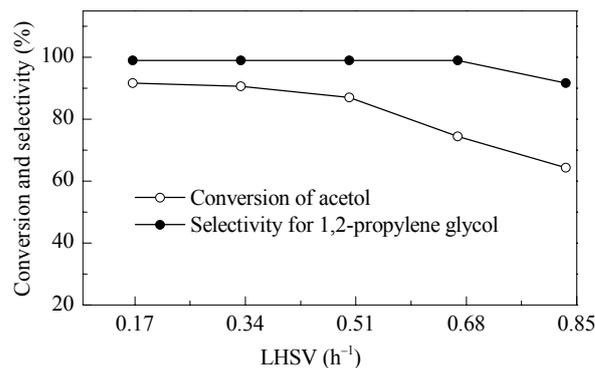


图 4 空速对 Raney Ni 催化剂催化性能的影响

Fig. 4. Effect of LHSV on catalytic performance of Raney Ni catalyst for hydrogenation of acetol to 1,2-propylene glycol. Reaction conditions: 13% acetol aqueous solution, catalyst 12 ml, H₂ flow rate 30 ml/min, 120 °C.

2.2.4 反应时间的影响

图 5 为 Raney Ni 催化剂活性随反应时间的变化. 可以看出,反应 1 h 后,丙酮醇转化率超过 90%. 随着反应时间的延长,丙酮醇转化率基本保持不变, 1,2-丙二醇选择性超过 99% 并保持不变. 这表明 Raney Ni 具有较好的催化性能,反应 5 h 后并未出现失活.

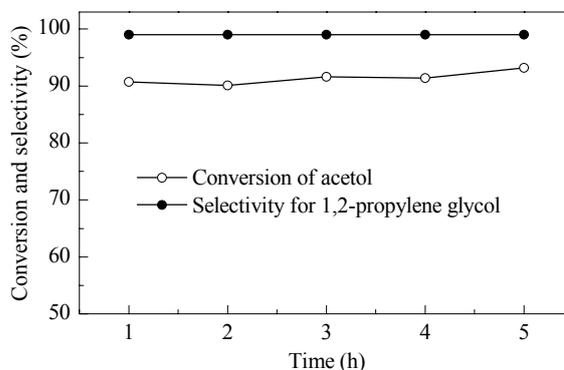


图 5 反应时间对 Raney Ni 催化剂催化性能的影响

Fig. 5. Effect of reaction time on catalytic performance of Raney Ni catalyst for hydrogenation of acetol to 1,2-propylene glycol. Reaction conditions: 13% acetol aqueous solution, catalyst 12 ml, H₂ flow rate 30 ml/min, LHSV = 0.33 h⁻¹, 120 °C.

3 结论

通过常压下催化丙三醇脱水与丙酮醇加氢反应制备 1,2-丙二醇, 提供了一种制备 1,2-丙二醇的新方法. 在丙三醇脱水反应中, 合适的 Cu 负载量和反应温度以及 H₂ 气氛有利于丙酮醇的生成. 在丙酮醇加氢反应中, Raney Ni 显示出优越的催化性能, 丙酮醇的转化率超过 90%, 1,2-丙二醇选择性达到 99.9%. 与直接催化丙三醇加氢裂解制备 1,2-丙二醇相比, 该方法在常压 H₂ 条件下进行, 大大降低了设备要求, 具有很大的工业应用潜力. 另外, 由于采用固定床反应装置, 避免了催化剂和产物分离的步骤. 同时, 与现有的丙酮醇制备方法相比, 丙三醇脱水法具有反应条件温和、原料成本低和产品收率高等优点.

参 考 文 献

- 1 闵恩泽. 化学进展 (Min E Z. *Prog Chem*), 2006, **18**: 131
- 2 Huber G W, Iborra S, Corma A. *Chem Rev*, 2006, **106**: 4044
- 3 Maris E P, Davis R J. *J Catal*, 2007, **249**: 328
- 4 Maris E P, Ketchie W C, Murayama M, Davis R J. *J Catal*, 2007, **251**: 281
- 5 Dasari M A, Kiatsimkul P P, Sutterlin W R, Suppes G J. *Appl Catal A*, 2005, **281**: 225
- 6 Chaminand J, Djakovitch L, Gallezot P, Marion P, Pinel C, Rosier C. *Green Chem*, 2004, **6**: 359
- 7 Furikado I, Miyazawa T, Koso S, Shimao A, Kunimori K, Tomishige K. *Green Chem*, 2007, **9**: 582
- 8 Miyazawa T, Kusunoki Y, Kunimori K, Tomishige K. *J Catal*, 2006, **240**: 213
- 9 Miyazawa T, Koso S, Kunimori K, Tomishige K. *Appl Catal A*, 2007, **318**: 244
- 10 Feng J, Fu H Y, Wang J B, Li R X, Chen H, Li X J. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1458
- 11 Feng J, Wang J B, Zhou Y F, Fu H Y, Chen H, Li X J. *Chem Lett*, 2007, **36**: 1274
- 12 Ma L, He D H, Li Z P. *Catal Commun*, 2008, **9**: 2489
- 13 马兰, 贺德华. 催化学报 (Ma L, He D H. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 471
- 14 Wang S, Liu H C. *Catal Lett*, 2007, **117**: 62
- 15 Huang Z W, Cui F, Kang H X, Chen J, Zhang X Z, Xia C G. *Chem Mater*, 2008, **20**: 5090
- 16 Perosa A, Tundo P. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**: 8535
- 17 赵会吉, 张津林, 白锐, 刘晨光. 石油化工 (Zhao H J, Zhang J L, Bai R, Liu Ch G. *Petrochem Technol*), 2007, **36**: 653
- 18 Chiu C W, Tekeei A, Sutterlin W R, Ronco J M, Suppes G J. *AIChE J*, 2008, **54**: 2456
- 19 Fukuoka A, Dhepe P L. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 5161
- 20 Klinsoda I, Piumsomboon P. *Energy Convers Manage*, 2007, **48**: 1200