

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710041506.7

[51] Int. Cl.

C07C 31/10 (2006.01)

C07C 29/00 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 23/76 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100537503C

[22] 申请日 2007.5.31

[21] 申请号 200710041506.7

[73] 专利权人 上海华谊丙烯酸有限公司

地址 200137 上海市浦东新区浦东北路  
2031号

[72] 发明人 张春雷 宁春利 刘汉勇 焦 昆  
张 猛 邵敬铭

[56] 参考文献

CN1131655A 1996.9.25

CN1090568A 1994.8.10

WO2007010299A1 2007.1.25

Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. Julien Chaminand, et al. Green Chem., Vol. 6. 2004

审查员 李 哲

[74] 专利代理机构 上海华工专利事务所

代理人 应云平 唐孝先

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

一种甘油加氢制备正丙醇的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种甘油加氢制备正丙醇的方法。甘油或溶剂稀释的甘油溶液或生物柴油副产甘油和氢气或含氢混合气在负载型催化剂的作用下反应生成正丙醇，为正丙醇的合成提供了一条新途径。本发明通过调变催化剂组成或者仅改变反应工艺条件，可以使甘油加氢高活性高选择性地生成正丙醇，也可以使正丙醇与1,2-丙二醇联产、与乙二醇联产、或者与甲醇和乙醇联产，产品工艺方案灵活。本发明反应工艺条件温和，原料价廉易得，生产成本低，属于环境友好的绿色化工工艺。

1、一种甘油加氢制备正丙醇的方法，其特征在于甘油和氢气或含氢混合气在负载型催化剂的作用下反应生成正丙醇；原料甘油质量浓度为5~100%，为生物柴油副产的、淀粉发酵法生产的纯甘油或粗甘油，或加入溶剂的纯甘油或粗甘油溶液；溶剂为水、 $C_1\sim C_{20}$ 脂肪醇、 $C_1\sim C_{20}$ 脂肪醚或 $C_1\sim C_{20}$ 脂肪酸酯，或它们的混合物；负载型催化剂活性组分的组成元素为Ni、Co、Mn、Cu、Cr、Ca、Zn、Fe、Mo、Re、Ru或Pt中的一种或一种以上的复合物，载体为沸石分子筛、磷钨杂多酸、活性白土、硅藻土、膨润土、水滑石、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、无定形硅酸铝或活性碳中的任何一种或它们的混合物；甘油加氢反应条件为反应温度120~450℃、反应压力0.2~30.0MPa、甘油液体空速为0.1~50.0h<sup>-1</sup>、 $H_2$ /甘油摩尔比为1:1~50:1；甘油加氢反应有机产物质量组成中正丙醇含量在3~100%之间，其余组分为甲烷、甲醇、乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、羟基丙酮或甘油中的一种或它们以任意比例的混合物；所述负载型催化剂中非贵金属活性组分的组成元素的质量分数为5~70%，或贵金属活性组分的组成元素的质量分数为0.1~10%。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的负载型催化剂为浸渍法、共沉淀法或混合法制备，该催化剂经高温焙烧后直接用于加氢反应，或者先用氢气或含氢混合气还原后再用于加氢反应，还原条件为氢气压力0.1~10.0MPa、氢气空速100~1500 h<sup>-1</sup>、还原温度300~650℃、还原时间1~24小时。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述负载型催化剂中非贵金属活性组分的组成元素的质量分数为10~35%，或贵金属活性组分的组成元素的质量分数为0.5~5%。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的沸石分子筛是 Si/Al 原子比为 10~200 和  $H^+$  交换度大于 70% 的 Y、 $\beta$ 、ZSM-5、MCM-49 或 MCM-56。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于原料甘油为质量浓度 20~90% 的粗甘油或加入溶剂的生物柴油副产甘油溶液；溶剂为水， $C_1$ ~ $C_4$  脂肪醇、 $C_1$ ~ $C_4$  脂肪醚，乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、壬二酸单甲酯或二甲酯、癸二酸单甲酯或二甲酯、或者衣康酸单甲酯或二甲酯，或它们的混合物。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于原料甘油为质量浓度为 40~85% 的粗甘油或加入溶剂的生物柴油副产甘油溶液；溶剂为水，甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇或正丁醇，二甲醚、二乙醚或二异丙醚，或者乙酸甲酯、乙酸乙酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯或硬脂酸甲酯，或者它们的混合物。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于含氢混合气为煤气或者为气体  $N_2$ 、CO、 $CO_2$  或  $H_2O$  中的一种或几种稀释的氢气。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于甘油加氢反应在液相条件下进行，反应温度 180~360 $^{\circ}C$ 、反应压力 1.0~10.0MPa、甘油液体空速为 0.5~5.0 $h^{-1}$ 、 $H_2$ /甘油摩尔比为 3:1~15:1；甘油加氢反应有机产物中正丙醇质量含量为 40~98% 之间，其余组分为甲醇、乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇或甘油中的一种或它们的混合物。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于甘油加氢反应采用间歇操作或连续操作，加氢反应器为釜式反应器。

## 一种甘油加氢制备正丙醇的方法

### 技术领域

本发明涉及一种甘油加氢制备正丙醇的方法，具体地说是以生物甘油或者合成甘油为原料，在负载型催化剂的作用下通过与氢气发生反应而生成正丙醇的反应途径、催化剂、反应工艺条件和反应器类型。

### 背景技术

正丙醇是一种良好的溶剂，可直接或者通过合成乙酸丙酯用于涂料、印刷油墨、日化用品等领域。以正丙醇为原料可以合成正丙胺、醋酸丙酯、丙基尿素、2-甲基-2-戊醇、正溴丙烷、全氟丙酸、对羟基苯甲酸丙酯和尼泊金丙酯等。正丙醇在医药工业中用于生产丙磺舒、丙戊酸钠、红霉素、丙硫酸胺、2,5-吡啶二甲酸二丙酯等。正丙醇最重要的衍生物是正丙胺，主要用于生产农药安磺灵、菌达灭、异丙乐灵、氟乐灵、灭草蟊等。正丙醇的传统合成方法是由乙烯经羰基合成得丙醛，丙醛再经还原制得正丙醇。美国专利 US 4355192、US 4424383 和 US4472526 报道了甲醇经羰基合成制正丙醇和乙醇的方法。

从甘油出发合成乙二醇、丙二醇等低碳二元醇已有专利报道，如美国专利 US 4642394 描述了在含钨和第八族元素催化剂的作用下甘油与合成气反应制备丙二醇的方法；US 5214219 报道了在 Cu-Zn 催

化剂的作用下甘油加氢制备 1,2-丙二醇和乙二醇的方法；而 US 5276181 提供了一种用硫化物和碱改性的 Ru/活性碳为催化剂进行甘油加氢制备 1,2-丙二醇的方法；US 5616817 和 CN1061968C 报道了 Co-Cu-Mn-Mo 催化剂上甘油加氢制备 1,2-丙二醇的方法；CN1053176C 提供了一种甘油脱水制丙烯醛、丙烯醛再水合加氢制 1,3-丙二醇和 1,2-丙二醇的方法。近期，WO2007010299 报道了甘油气相加氢反应工艺，甘油在 160~260℃、10~30 巴、H<sub>2</sub>/甘油体积比 400:1~600:1 和甘油停留时间 0.01~2.5 h<sup>-1</sup> 下，在还原铜催化剂上甘油转化率 97.6~100%，产物 1,2-丙二醇选择性 93.2~96.5%，同时副产乙醇(0.25~1.04%)、异丙醇(0.47~1.87)、正丙醇(0.38~1.37%)、羟基丙酮(1.09~1.53%)、乙二醇(0.65~1.28%)等。显然，WO2007010299 专利采用还原铜催化剂主要生成 1,2-丙二醇，每种副产物的选择性均小于 2%（正丙醇的选择性在 1.5%以内），均没有分离回收利用的经济价值。目前，国内外尚未见有采用甘油加氢高选择性地合成正丙醇的催化剂和反应工艺文献报道。

## 发明内容

本发明通过采用负载型催化剂，在低 H<sub>2</sub>/甘油比下使甘油加氢生成正丙醇，避免了 WO2007010299 专利采用非常高的 H<sub>2</sub>/甘油比（400:1~600:1）而导致氢气循环量大，以及反应在气相进行，进而使反应能耗大的不足；在本发明中反应时甘油主要以液态存在，亦即甘油加氢反应是在气-液-固三相状态（甘油主要为液态，氢气为气态，

催化剂为固态)下进行的,而且大大提高了正丙醇选择性,克服了WO2007010299专利正丙醇选择性低的缺点。

本发明的目的在于提供一种甘油加氢制备正丙醇的方法,采用负载型催化剂,为制备正丙醇提供了一种新的有效途径。

本发明是通过以下技术方案实现的:

甘油和氢气或含氢混合气在负载型催化剂的作用下反应生成正丙醇。负载型催化剂活性组分的组成元素为Ni、Co、Mn、Cu、Cr、Ca、Zn、Fe、Sn、W、Mo、V、Ti、Zr、Nb、La、Re、Ru、Rh、Pd或Pt中的一种或一种以上的复合物,其中非贵金属活性组分的质量分数为5~70%,优选10~35%,或含贵金属活性组分的质量分数为0.1~8%,优选0.5~5%;载体为沸石分子筛、杂多酸、活性白土、硅藻土、蒙脱土、膨润土、水滑石、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、无定形硅酸铝或活性碳中的任何一种或它们的混合物,其中沸石分子筛包括Si/Al原子比为10~200和 $\text{H}^+$ 交换度大于70%的X、Y、M、 $\beta$ 、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-10、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-48、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-68、ITQ1、ITQ2、SSZ-25、PSH-3、SAPO-11或SAPO-34,杂多酸包括磷钨酸、磷钼酸、硅钨酸或硅钼酸,或者它们的盐。负载型催化剂采用浸渍法、共沉淀法或混合法制备,该催化剂经高温焙烧后直接用于加氢反应,或者先用氢气或含氢混合气还原后再用于加氢反应,还原条件为氢气压力0.1~10.0MPa、氢气空速100~1500 $\text{h}^{-1}$ 、

还原温度 300~650°C、还原时间 1~24 小时。用于甘油加氢反应或催化剂还原的含氢混合气包括煤气或合成气 (CO+H<sub>2</sub>)，或者为惰性气体 N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 中的一种或几种稀释的氢气。

原料甘油包括生物柴油副产的、淀粉发酵法生产的或化学合成的纯甘油或粗甘油，或加入溶剂的纯甘油或粗甘油溶液；优选质量浓度为 10~100%甘油，更优选质量浓度为 20~90%的粗甘油或加入溶剂的生物柴油副产甘油溶液；特别优选质量浓度为 40~85%的粗甘油或加入溶剂的生物柴油副产甘油溶液。其中溶剂为水、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 脂肪醇、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 脂肪醚或 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 脂肪酸酯，或它们的混合物；优选水、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 脂肪醇、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 脂肪醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、芥酸甲酯、壬二酸单甲酯或二甲酯、癸二酸单甲酯或二甲酯、或者衣康酸单甲酯或二甲酯，或它们的混合物；更优选水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇，二甲醚、二乙醚、二异丙醚，乙酸甲酯、乙酸乙酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯或硬脂酸甲酯，或它们的混合物。

甘油加氢反应条件为反应温度 120~450°C，优选 180~360°C；反应压力 0.2~30.0MPa，优选 1.0~10.0MPa；甘油空速为 0.1~50.0h<sup>-1</sup>，优选 0.5~5.0h<sup>-1</sup>；H<sub>2</sub>/甘油摩尔比为 1:1~50:1，优选 3:1~15:1。甘油加氢反应有机产物质量组成中正丙醇含量在 3~100%之间，其余组分为甲烷、甲醇、乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇或甘油中的一

种或它们以任意比例的混合物；优选正丙醇质量含量为 40~98%之间，其余组分为甲醇、乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇或甘油中的一种或它们的混合物。

甘油加氢反应采用间歇操作或连续操作，加氢反应器可以是釜式反应器，也可以是填充固定床反应器、多管固定床反应器、三相床反应器、浆态床反应器、流化床反应器或者沸腾床反应器。

本发明提供了一种甘油加氢制备正丙醇的新方法，通过甘油与氢气在催化剂的作用下反应，为正丙醇的合成提供了一条新途径。本发明通过调变催化剂组成或者仅改变反应工艺条件，可以使甘油加氢高活性高选择性地生成正丙醇，也可以使正丙醇与 1,2-丙二醇联产、与乙二醇联产或者与甲醇和乙醇联产，产品工艺方案灵活。本发明反应工艺条件温和，原料价廉易得，生产成本低，属于环境友好的绿色化工工艺。

本发明中各催化剂的甘油加氢转化率和选择性计算公式为：

$$\text{甘油转化率} = \text{反应转化的甘油量} / \text{进入反应器的甘油量} \times 100\%$$

$$\text{正丙醇选择性} = \text{转化成正丙醇的甘油量} / \text{反应转化的甘油量} \times 100\%$$

### 具体实施方式

下面以具体实施例来加以说明，但本发明的保护范围不局限于这些实施例。

### 实施例 1~10

## 催化剂的制备:

### 1、混合法

将含活性组分的可溶性盐类水溶液或氧化物,按照一定的计量比加入催化剂载体中,混合均匀并挤条或压片成型,然后在 120℃ 下干燥 20 小时, 550℃ 下焙烧 4 小时。各实施例中催化剂的组成见表 1。

表 1. 混合法制备的催化剂组成

实施例	组分及其质量百分含量	载体
实施例 1	Co, 5%; Ni, 23%	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
实施例 2	Mn, 15%; Cu, 20%	SiO <sub>2</sub>
实施例 3	Cu, 10%; Cr, 12%	无定型硅铝
实施例 4	Cu, 20%; Zn, 15%	HZSM-5 分子筛
实施例 5	Cu, 20%; Zn, 10%; Cr, 15%	HMCM-49 分子筛
实施例 6	Cu, 18%; Mo, 5%	活性白土
实施例 7	Cr, 5%; Ni, 22%	硅藻土
实施例 8	Ni, 20%; Mo, 6%	磷钨杂多酸
实施例 9	Co, 5%; Ni, 25%	HMCM-56 分子筛
实施例 10	Cu, 22%; Zn, 12%	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 2、浸渍法

配制含活性组分的可溶性盐类水溶液,按照一定的计量比加入催化剂载体中浸渍,然后在 110℃ 下干燥 12 小时, 550℃ 下焙烧 6 小时。各实施例中催化剂的组成见表 2。

表 2. 浸渍法制备的催化剂组成

实施例	组分及其质量百分含量	载体
实施例 9	Ni, 15%; Ca, 5%; Mo, 8.5%	HY 分子筛
实施例 10	Ni, 15%; Fe, 10%; Mo, 7%	H $\beta$ 分子筛
实施例 11	Ru, 5%	SiO <sub>2</sub>
实施例 12	Pt, 2%; Re, 1%	丝光沸石分子筛
实施例 13	Ni, 10%; Cu, 8%, Mo, 5%	H $\beta$ 分子筛
实施例 14	Co, 5%; Ni, 18%	膨润土
实施例 15	Cu, 18%; Zn, 12%	水滑石
实施例 16	Cu, 20%; Mo, 6%	活性炭

催化剂的反应活性评价:

在 500 毫升不锈钢高压搅拌反应釜内, 分别加入 300 克原料甘油和一定量 (以反应原料为基础计算) 实施例 1~10 的已在 450°C 用氢气还原 4 小时的催化剂中的一种, 然后升温至 80°C 通入氢气, 控制反应压力 0.1~10MPa、反应温度 80~180°C, 搅拌速度 500~2000 转, 反应 6 小时。实施例 1~10 中具体的反应条件及反应结果见表 3。

表 3. 混合法制备催化剂的甘油间歇加氢反应条件及结果

实施例	反应原料	反应温度, °C	反应压力, MPa	催化剂加入量, % (质量)	转化率, %	选择性, %
实施例 1	纯甘油	180	2.0	2.0	84.5	92.5
实施例 2	80%甘油水溶液	240	2.0	3.0	95.5	82.5
实施例 3	60%甘油水溶液	220	3.0	3.0	96.2	87.6
实施例 4	80%甘油水溶液	240	5.0	3.0	93.5	84.6
实施例 5	80%甘油水溶液	280	10.0	4.0	100	62.5
实施例 6	80%甘油甲醇溶液	240	5.0	3.0	92.4	88.3
实施例 7	80%甘油乙酸乙酯溶液	220	5.0	3.0	94.3	85.3
实施例 8	60%生物柴油副产粗甘油	200	5.0	3.0	88.9	70.5
实施例 9	80%生物柴油副产粗甘油	220	8.0	3.0	95.4	87.3
实施例 10	80%生物柴油副产粗甘油	220	5.0	4.0	94.9	84.8

将实施例 11~18 中的催化剂 100 克分别装入固定床管式反应器，450℃用氢气还原 4 小时，还原结束后将温度降至反应温度。质量分数为 80%的甘油水溶液和氢气混合预热后进入反应器反应，实施例 11~18 中具体的反应条件及反应结果见表 4。

表 4. 浸渍法制备催化剂的甘油连续加氢反应条件及结果

实施例	反应温度, °C	反应压力, MPa	空速, h <sup>-1</sup>	转化率, %	选择性, %	主要副产物及选择性, %
实施例 11	200	1.0	2.0	86.2	91.8	乙醇 4%+甲醇 3%
实施例 12	220	7.0	3.0	90.4	88.3	乙醇 4.5%+甲醇 5%
实施例 13	240	3.0	1.5	93.5	86.5	1,2-丙二醇 10.2%
实施例 14	260	8.0	2.0	98.8	76.6	乙二醇 11.5%+甲醇 8%
实施例 15	280	5.0	2.0	100	64.5	乙二醇 18.5%+甲醇 12%
实施例 16	260	5.0	1.0	99.7	72.4	乙醇 15.2%+甲醇 10.2%
实施例 17	260	5.0	2.0	95.6	68.5	乙二醇 16.5%+甲醇 12%
实施例 18	260	5.0	2.0	94.8	50.3	1,2-丙二醇 45.2%