



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104117354 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201310148596. 5

*C07C 31/12* (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 04. 26

*C07C 31/125* (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 张涛 李孟夏 李宁 王爱琴  
王晓东

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

*B01J 23/648* (2006. 01)

*C07C 29/149* (2006. 01)

*C07C 31/20* (2006. 01)

*C07C 31/08* (2006. 01)

*C07C 31/10* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

有机酸水相低温选择性加氢制备一元醇或二元醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于温和条件下有机酸水相选择性催化加氢制备一元醇或二元醇的方法。反应物为有机酸中的任何一种或两种以上混合物。催化剂为 A-B/S 负载型催化剂, 其中组分 A 为 Ir、Pt、Pd、Rh、Ru 中的任何一种或二种以上; 助剂 B 为 Nb、Ta、V 中的任何一种或二种以上的单质或氧化物; 载体 S 为氧化硅、氧化铝、活性炭、氧化钛、氧化锆、分子筛中的任何一种或两种以上的混合物。催化剂中 A 的质量负载量为 0.5-10%, 助剂 B 与 A 的摩尔比为 0.01-2.0, 反应压力为 1-20MPa, 反应温度为 40-180℃。本发明催化剂具有反应条件温和, 反应活性高以及醇类产物选择性好的特点。

1. 有机酸水相低温选择性加氢制备一元醇或二元醇的方法,其特征在於:採用 A-B/S 负载型催化剂,其中 A 为 Ir、Pt、Pd、Rh、Ru 中的任何一种或二种以上;B 为 Nb、Ta、V 中的任何一种或二种以上的单质或氧化物;载体 S 为氧化硅、氧化铝、活性炭、氧化钛、氧化锆、分子筛中的任何一种或两种以上的混合物;负载型 A-B/S 催化剂中 A 的质量负载量为 0.5-10%,助剂 B 与 A 的摩尔比为 0.01-2.0。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,在其特征於:所採用的有机酸为以下任何一种或两种以上混合物:乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、硬脂酸(油酸)、月桂酸、棕榈酸、乙酰丙酸、乳酸、乙二酸、丙二酸(3-羟基丙酸)、丁二酸;对应的产物一元醇或二元醇分别为:乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、十八醇、十二醇、十六醇、1,4-戊二醇、1,2-丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及其他醇类化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:负载型催化剂 A-B/S 採用浸渍法制备,首先将 A 的可溶性盐溶液按所需计量比加入至载体 S 中等体积浸渍,经干燥后再用含助剂 B 的可溶性盐溶液等体积浸渍,老化 6-12 小时,干燥后於 300-600℃焙烧 2-5 小时;该催化剂在使用前需在氢气中原位还原,还原条件为氢气压力 0.1-10MPa,氢气/催化剂体积空速 1000-3000 小时<sup>-1</sup>,还原温度 120-450℃,还原时间为 1-10 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:反应在间歇式反应釜中进行,有机酸水溶液质量浓度为 5-100%,反应温度 40-180℃,氢气压力 2-20MPa,反应时间 2-24 小时。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在於:反应温度优选为 60-120℃,氢气压力优选为 2-10MPa;反应时间优选为 2-12 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:反应在固定床流动相反应器中进行,有机酸水溶液质量浓度为 5-100%,反应温度 40-180℃,氢气压力 2-20MPa;流动相反应器有机酸溶液/催化剂质量空速为 0.5-200 小时<sup>-1</sup>,氢气/催化剂体积空速为 500-2000 小时<sup>-1</sup>。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在於:反应温度优选为 60-100℃,氢气压力优选为 2-10MPa;流动相反应器有机酸液料/催化剂质量空速优选为 1-100 小时<sup>-1</sup>;氢气/催化剂体积空速优选为 800-1000 小时<sup>-1</sup>。

## 有机酸水相低温选择性加氢制备一元醇或二元醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于温和条件下有机酸水相选择性催化加氢制备一元醇或二元醇的方法。具体的说是以乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、硬脂酸(油酸)、月桂酸、棕榈酸、乙酰丙酸、乳酸、乙二酸、丁二酸、丙二酸(3-羟基丙酸)及其它有机酸中的一种或两种以上为反应物,采用 A-B/S 负载型催化剂,在较温和条件下实现有机酸加氢制备一元醇途径。

### 背景技术

[0002] 作为经济发展的动力之源以及人类社会赖以生存的基本条件,能源和环境是当今社会倍受民众关注的两大热点话题。近年来,随着全球化石能源储备的日益减少、石油价格的不断飙升,能源的重要性变得越来越明显。为了满足可持续性发展的需要,越来越多的国家都将目光投向生物质能这种可再生能源。

[0003] 有机酸是由生物质通过生物或化学方法获得的一类重要的化工产品。首先,生物质通过水解-发酵(或脱水)等过程会产生一些有机酸。例如乙酸、乳酸、丙二酸、羟基丙酸、丁二酸、乙酰丙酸、戊酸等。其次,在生物质高温热解获得生物油中也含有大量的有机酸。这些有机酸的存在使生物油具有很强的腐蚀性不能直接用作燃料。通过对有机酸加氢降低其酸值是目前生物油精制的一种常用的手段。另外,动物油脂水解过程产生的有机酸如硬脂酸、油酸、棕榈酸等。对生物质有机酸进行选择加氢,可以得到相应的一元醇或二元醇,这些有机酸可以作为香料和食品添加剂。目前,工业生产一元醇或二元醇主要以石油化工品为原料,对石油资源依赖性较强。所以以生物质有机酸为原料制备一元醇或二元醇具有一定的经济价值,也可以缓解石油资源的进口压力。

[0004] 有机酸加氢具有广阔的应用前景,但是由于有机酸分子特殊的结构及高度极化的 C=O 键,使其直接加氢的条件变得严格,一般需要较高的反应温度及较大的压力。为解决这个问题,工业上通常采取先将有机酸进行酯化,再加氢制取一元醇或二元醇。本发明在前人工作的基础上,设计合成了一系列催化剂。通过这些催化剂可以实现温和条件下,不同有机酸水相条件下的选择加氢制备一元醇或二元醇。本方法具有条件温和、耗能低、绿色环保等优势。

### 发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种有机酸水相体系下选择性催化加氢制备一元醇或二元醇的方法。与已有的催化剂体系相比,本发明提供的催化剂具有反应活性好、选择性高、条件温和、体系绿色环保等优点,为制备一元醇及二元醇提供了一种新的生物质途径。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种有机酸加氢制备一元醇或二元醇的方法,采用 A-B/S 负载型催化剂,其中 A 为 Ir、Pt、Pd、Rh、Ru 中的任何一种或二种以上;B 为 Nb、Ta、V 中的任何一种或二种以上的单质或氧化物;载体 S 为氧化硅、氧化铝、活性炭、氧化钛、氧化锆、分子筛中的任何一种或二种以上,负载型 A-B/S 催化剂中 A 的质量负载量为 0.5-10%,优选为 2-4%,助剂 B 与 A 的摩

尔比为 0.1-1.0, 优选为 0.05-0.5。

[0008] 所采用的有机酸为以下任何一种或二种以上的混合物:乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、硬脂酸(或油酸)、月桂酸、棕榈酸、乙酰丙酸、乳酸、乙二酸、丙二酸(3-羟基丙酸)、丁二酸及其他有机酸;对应的产物一元醇或二元醇分别为:乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、十八醇、十二醇、十六醇、1,4-戊二醇、1,2-丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及其他醇类。

[0009] 负载型催化剂 A-B/S 采用浸渍法制备, 首先将 A 的可溶性盐溶液按计量比加入至载体 S 中等体积浸渍, 经干燥后(干燥条件:80-120℃、6-24 小时)再用含助剂 B 的可溶性盐溶液等体积浸渍, 老化 6-12 小时, 干燥(干燥条件:80-120℃、6-24 小时)并于 300-600℃焙烧 2-5 小时;该催化剂在使用前需在氢气中原位还原, 还原条件为氢气压力 0.1-10MPa, 优选为 2-8MPa;氢气/催化剂体积空速 1000-3000 小时<sup>-1</sup>, 优选为 2000-3000 小时<sup>-1</sup>;还原温度 120-550℃, 优选为 180-450℃;还原时间为 1-10 小时, 优选为 2-4 小时。

[0010] 该方法采用的反应方式为间歇式釜式反应或者固定床流动相反应, 其中间歇式反应釜反应条件为:有机酸水溶液质量浓度为 5-100%, 反应温度 40-180℃, 优选为 60-120℃, 氢气压力 2-20MPa, 优选为 2-10MPa;反应时间 2-24 小时, 优选为 2-12 小时。

[0011] 反应在固定床流动相反应器中进行条件为:有机酸水溶液质量浓度为 5-100%, 反应温度 40-180℃, 优选为 60-120℃, 氢气压力 2-20MPa, 优选为 2-10MPa;流动相反应器有机酸液料/催化剂质量空速为 0.5-200 小时<sup>-1</sup>, 优选为 1-100 小时<sup>-1</sup>;氢气/催化剂体积空速为 500-2000 小时<sup>-1</sup>, 优选为 800-1000 小时<sup>-1</sup>。

### 具体实施方式

[0012] 实施例 1-7

[0013] 浸渍法制备催化剂

[0014] 将含有 A 的 10% (质量分数) 的可溶性盐溶液, 按照一定的计量比加入至载体中浸渍, 室温下老化 12 小时, 然后在 60℃烘箱干燥 6 小时后移入 120℃烘箱中干燥 6 小时;再按一定 B/A 摩尔比称取组分 B 的可溶性盐溶液, 加入至上述已浸渍 A 组分后的载体中, 于室温下老化 12 小时, 然后在 60℃烘箱干燥 6 小时后移入 120℃烘箱中干燥 6 小时, 500℃下空气中焙烧 3 小时, 得到负载型 A-B/S 催化剂。各实施例中催化剂的组成, 组分 A、B 的起始物料种类见表 1。

[0015] 表 1. 各催化剂组成

[0016]

实施例	组分 A	组分 A 的起始物料	组分 B	组分 B 的起始物料
实施例 1	Rh	三氯化钨	V	钒酸铵
实施例 2	Pt	氯铂酸	V	钒酸铵
实施例 3	Pd	氯化钯	V	钒酸铵
实施例 4	Ir	氯铱酸	V	钒酸铵

实施例 5	Ru	三氯化钨	V	钒酸铵
实施例 6	Rh	三氯化铈	Ta	乙醇钽
实施例 7	Rh	三氯化铈	Nb	草酸铌铵

[0017] 注：各实施例中 A 的质量负载量为 4%，B/A 摩尔比为 0.13，采用载体 S 为  $\text{SiO}_2$ 。

[0018] 实施例 8-9

[0019] 催化剂活性评价

[0020] 本发明的催化剂评价在固定床流动相反应器中进行，反应器为外径 6mm，长 360mm 的不锈钢管。实验过程如下：将 2g 催化剂装填至反应管中，反应前对催化剂  $300^\circ\text{C}$  原位还原，还原结束后降至反应温度，控制  $\text{H}_2$  流量为 60mL/min，有机酸液料流速为 0.08mL/min，反应压力 6MPa，反应 6 小时后取样分析。

[0021] 实施例 8

[0022] 乙酰丙酸加氢制 1,4-戊二醇活性评价

[0023] 1) 促进剂 V 对于 Rh/ $\text{SiO}_2$  对乙酰丙酸加氢活性影响

[0024] 表 2. 促进剂 V 对于 Rh/ $\text{SiO}_2$  上乙酰丙酸加氢活性影响

[0025]

催化剂	乙酰丙酸转化率 (%)	选择性 (%)					
		1,4-戊二醇	2-戊醇	正戊醇	$\gamma$ -戊内酯	甲基四氢呋喃	其他
Rh/ $\text{SiO}_2$	100	1	0	0	77	1	21
$\text{VO}_x/\text{SiO}_2$	2	0	0	0	0	0	100
Rh/ $\text{SiO}_2$ + $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$	100	1	0	0	81	0	18
Rh- $\text{VO}_x/\text{SiO}_2^a$	100	70	15	2	2	5	6

[0026]

[0027] 注：10% 乙酰丙酸溶液，气相产物为甲烷及戊烷等用“其他”表示。a 中 Rh 质量负载量为 4%，V/Rh=0.13，催化剂中 V 物种既可以是单质也可以是氧化物，因此  $x=0-3$ 。反应温度为  $80^\circ\text{C}$ 。

[0028] 从表 2 可以看出，V 的添加能够明显改善 Rh/ $\text{SiO}_2$  的加氢活性，也说明 V 与 Rh 之间存在着协同作用使得 Rh- $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$  具有良好的催化加氢性能。

[0029] 2) 催化剂 V/Rh 比率对乙酰丙酸的加氢活性影响。

[0030] 表 3. V/Rh 比对乙酰丙酸加氢活性的影响

[0031]

V/Rh 摩尔比	乙酰丙酸 转化率 (%)	选择性 (%)					
		甲基四 氢呋喃	2-戊醇	正戊醇	$\gamma$ -戊内 酯	1,4-戊二 醇	其 他
0.00	100	0	0	0	77	2	21
0.07	100	2	11	5	35	45	2
0.13	100	5	15	2	2	70	6
0.25	100	2	7	1	20	65	5
0.50	100	1	6	6	20	57	10

[0032] 注:10% 乙酰丙酸水溶液,气相产物甲烷、戊烷等用“其他”表示,反应温度为 80℃。

[0033] 从表 3 可以看出 V 的添加能够明显改善 Rh/SiO<sub>2</sub> 加氢活性,其中 V/Rh=0.13 时为最佳比率,使得乙酰丙酸加氢产物 1,4-戊二醇收率最高(70%)。

[0034] 3) 不同助剂对乙酰丙酸加氢活性对比,活性评价结果见表 1。

[0035] 表 4. 不同助剂对乙酰丙酸催化加氢活性影响

[0036]

催化剂	乙酰丙酸 转化率 (%)	选择性 (%)					
		甲基四 氢呋喃	2-戊 醇	正戊醇	$\gamma$ -戊 内酯	1,4-戊 二醇	其他
Rh-VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	5	15	2	2	70	6
Rh-NbO <sub>y</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	13	8	1	2	58	18
Rh-TaO <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	4	13	9	12	43	19

[0037]

[0038] 注:各催化剂中 Rh 质量负载量为 4%, B/Rh=0.13 (B=V、Nb、Ta), 催化剂中 V、Nb、Ta 物种既可以是单质也可以是氧化物,因此 x=0-3, y=0-3.5, z=0-3.5, 10% 乙酰丙酸水溶液(质量浓度),反应温度为 80℃。

[0039] 从表 4 可以看出,V、Nb、Ta 的添加对 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂都有不同程度的促进作用,其中以 V 的促进作用最为明显。

[0040] 4) 不同贵金属对乙酰丙酸加氢活性影响,反应结果见表 5。

[0041] 表 5. 不同贵金属对乙酰丙酸加氢活性测试

[0042]

催化剂	乙酰丙酸 转化率 (%)	选择性(%)					
		甲基四 氢呋喃	2-戊醇	正戊 醇	$\gamma$ -戊内 酯	1,4-戊 二醇	其 他
Rh-VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	5	15	2	2	70	6
Ir-VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	0	15	0	13	63	9
Ru-VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	3	2	0	48	46	1
Rd-VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	0	1	0	57	13	29
Pt-VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	0	0	0	20	54	26

[0043] 注:各催化剂中 A 负载量为 4%, V/A=0.13 (A=Rh、Ir、Ru、Pd、Pt), 10% 乙酰丙酸水溶液, 反应温度为 80℃。催化剂中 V 物种既可以是单质也可以是氧化物, 因此 x=0-3。

[0044] 从表 5 可以看出, 当采用贵金属 Rh 时, 乙酰丙酸加氢活性与选择性最好, 乙酰丙酸收率高达 70%, 同时 Ir 对乙酰丙酸也有较高的加氢能力。

[0045] 5) 反应温度对于乙酰丙酸加氢制备 1, 4- 戊二醇活性影响, 活性评价结果见表 6。

[0046] 表 6. 反应温度对 4%Rh-VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (V/Rh=0.13, 催化剂中 V 物种既可以是单质也可以是氧化物, 因此 x=0-3。) 上乙酰丙酸加氢活性影响

[0047]

温度 (℃)	乙酰丙酸 转化率 (%)	选择性(%)					
		甲基四氢 呋喃	2-戊 醇	正戊 醇	$\gamma$ -戊内 酯	1,4-戊二 醇	其他
140	100	7	20	2	1	50	20
120	100	5	15	2	2	60	16
100	100	5	15	5	5	64	6
80	100	5	15	2	2	70	6

[0048] 注:10%(质量浓度)乙酰丙酸水溶液, 6MPa H<sub>2</sub>, 液料流速 0.08mL/min, H<sub>2</sub> 流速 60mL/min; 气相产物甲烷、戊烷用“其他”表示。

[0049] 从表 6 可以看出, 4%Rh-VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (V/Rh=0.13, 催化剂中 V 物种既可以是单质也可以是氧化物, 因此 x=0-3。) 催化剂对乙酰丙酸加氢有较好的活性, 在 80℃ 下乙酰丙酸完全转化, 1, 4 戊二醇的收率达 70%。

[0050] 6) 反应温度对于乙酰丙酸加氢制备 1, 4- 戊二醇活性影响, 活性评价结果见表 6。

[0051] 表 7. 反应压力对 4%Rh-VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (V/Rh=0.13, 催化剂中 V 物种既可以是单质也可以是氧化物, 因此 x=0-3。) 乙酰丙酸加氢活性影响

[0052]

压力 (MPa)	乙酰丙酸 转化率 (%)	选择性 (%)					
		甲基四氢呋喃	2-戊醇	正戊醇	$\gamma$ -戊内酯	1,4-戊二醇	其他
2	65	1	19	2	10	50	18
4	73	4	4	8	2	60	22
6	100	5	15	2	2	70	6

[0053] 注:10% (质量浓度)乙酰丙酸水溶液,液料流速 0.08mL/min, H<sub>2</sub> 流速 60mL/min;气相产物甲烷、戊烷用“其他”表示。

[0054] 从表 7 可以看出,压力对于乙酰丙酸催化加氢也有着一定的影响,在 6MPa 压力下乙酰丙酸完全转化,1,4 戊二醇的收率达 70%。

[0055] 实施例 9

[0056] 其它生物质有机酸在 4%Rh-VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (V/Rh=0.13, 催化剂中 V 物种既可以是单质也可以是氧化物,因此 x=0-3。)催化剂下加氢性能测试。

[0057] 表 8. 其他生物质有机酸在 4%Rh-VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (V/Rh=0.13, 催化剂中 V 物种既可以是单质也可以是氧化物,因此 x=0-3。)催化剂下加氢制备一元醇或二元醇



[0058]

反应物	反应物浓度 (%)	转化率 (%)	产物选择性	
			产物	(%)
乙酸	10	100	乙醇	83
			其他 <sup>a</sup>	17
丙酸	10	100	丙醇	76
			其他 <sup>b</sup>	24
丁酸	10	97.0	丁醇	69
			其他 <sup>c</sup>	31
戊酸	10	99.8	戊醇	66
			其他 <sup>d</sup>	34
乳酸	10	95.6	1,2-丙二醇	44
			丙醇	19
			其他 <sup>e</sup>	37
丙二酸	10	92.2	1,3-丙二醇	50
			正丙醇	29
			其他 <sup>f</sup>	21
乙二酸	10	100	乙二醇	70
			其他 <sup>g</sup>	30
丁二酸	10 <sup>h</sup>	80.2	1,4-丁二醇	42
			正丁醇	29
			其他 <sup>i</sup>	29
月桂酸 <sup>l</sup>	10 <sup>h</sup>	81.3	十二醇	88
			十二烷	6
			其他 <sup>j</sup>	6
棕榈酸 <sup>l</sup>	10 <sup>h</sup>	76.4	十六醇	85
			十六烷	6
			其他 <sup>k</sup>	9
硬脂酸 <sup>m</sup>	10 <sup>h</sup>	80.2	十八醇	90
			十八烷	8
			其他 <sup>l</sup>	2

[0059] 注：反应温度为 80℃ 水溶液，a、b、c、d、e、f、g 气相产物为甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等；h 为 1,4-二氧六环溶液；j 为碳数小于 12 的烷烃；k 为碳数小于 16 的烷烃；l 为碳数小于 18 的烷烃；m 为 140℃。

[0060] 从表 8 可以看出，4%Rh-V<sub>0</sub>x/SiO<sub>2</sub> 对乙酸、丙酸、丁酸、乳酸及丙二酸、丁二酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸等加氢制备相应一元醇或二元醇类都有较高的活性，是良好的生物质有机酸加氢催化剂。