

CeO₂-CuO/ZnO/Al₂O₃ 用于 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ -环戊内酯的研究

冯世宏^{1*}, 闫广学², 宋国全², 吴红梅¹, 郭宇¹

(1. 辽宁工业大学化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121004;

2. 濮阳迈奇化学股份有限公司, 河南 濮阳 457000)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了 CeO₂-CuO/ZnO/Al₂O₃, 通过 XRD 检测了 CeO₂-CuO/ZnO/Al₂O₃ 微观结构和内在规律。结果发现, 金属离子之间存在协同效应, 以 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ -环戊内酯为探针反应, 评价其催化活性, 3% CeO₂ 的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 呈现出最高催化活性。催化反应的最佳反应条件: 反应温度为 563 K, 气时空速为 5 h⁻¹, 反应时间为 5 h, V(氢气):V(1,5-戊二醇)=2.0:1, p(H₂)=0.12 MPa, 此时, 1,5-戊二醇的转化率为 93.0%, δ -环戊内酯的选择性和收率最大值分别达到 94.0%、87.4%。该方法为 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ -环戊内酯的中试和工业放大性研究提供了基础数据和实验依据。

关键词: CuO/ZnO/Al₂O₃; 1,5-戊二醇; δ -环戊内酯; 催化脱氢

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0106-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.025

Study on gas-phase catalyst dehydrogenation of 1,5-pentanediol to δ -valerolactone over CeO₂-CuO/ZnO/Al₂O₃

FENG Shi-hong^{1*}, YAN Guang-xue², SONG Guo-quan², WU Hong-mei¹, GUO Yu¹

(1. School of Chemical & Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121004, China;

2. Puyang MYJ Chemical Co., Ltd., Puyang 457000, China)

Abstract: The CeO₂-CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst is prepared by the sol-gel method and is detected by XRD. The detection discloses the micro-structure and internal rule of CeO₂-CuO/ZnO/Al₂O₃. It is found that the synergistic effects exist among metal ions. Its catalytic activity is evaluated through the gas-phase catalytic dehydrogenation of 1,5-pentanediol to make δ -valerolactone, indicating that the catalyst containing 3% of CeO₂ shows the highest catalytic activity. The optimum conditions are as follows: the reaction temperature is at 563K, GHSV=5 h⁻¹, the reaction time lasts for 5 h, hydrogen pressure is 0.12 MPa, and V(H₂):V(1,5-Pentanediol)=2.0:1. Under the optimum conditions, the conversion of 1,5-pentanediol is 93.0%, the maximum selectivity and yield of δ -valerolactone reach 94.0% and 87.4% respectively. This study provides plenty of basic data and experimental basis for the pilot and industrial scale up of the gas-phase catalytic dehydrogenation of 1,5-pentanediol to δ -valerolactone.

Key words: CeO₂-CuO/ZnO/Al₂O₃; 1,5-pentanediol; δ -valerolactone; catalytic dehydrogenation

δ -环戊内酯(δ -valerolactone)又叫四氢- α -吡喃酮, 浅黄色芳香气味的液体, 易溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮等有机溶剂, 微溶于水, 由于自身单体的容易聚合, 储存条件要求苛刻, 如低温储存或添加适量的阻聚剂等^[1-2]。 δ -环戊内酯作为一种非常重要的有机化工原料, 自身容易开环自聚, 也可以和其他内酯类化合物如己内酯聚合, 得到具有良好的灵活性、伸张性、可塑性、生物降解性和生理活性的高分子聚酯, 伴随该材料在医药、液晶材料领域的广泛应用, δ -环戊内酯的市场需求量剧增^[3-4]。目前, 我国 δ -环戊内酯主要依靠进口, 在国际上也只有德国、美国

等极少数几家公司生产^[5]。因此, 开发新工艺制备 δ -戊内酯愈加倍受人们关注。 δ -戊内酯制备方法有过氧化法、双氧水氧化法、生物氧化法、1,5-戊二醇催化脱氢法等^[5-9]。过氧化法采用过氧三氟乙酸等强氧化剂, 尽管具有反应快、收率高等优点, 但是过氧三氟乙酸存在毒性较大、价格高、易发生爆炸, 副产物有机酸的分离和处理技术很不成熟, 因此, 该工艺的发展和工业应用受到很大限制。双氧水氧化法作为绿色清洁生产工艺, 发展前景广阔, 由于反应生成的水会导致 δ -环戊内酯发生部分水解, 该工艺存在收率低、选择性差等问题。生物氧化法

收稿日期: 2017-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(21601075)

作者简介: 冯世宏(1966-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, shihong.feng@163.com。

采用生物活性酶为催化剂,活性酶的优选、稳定性、制造成本、操作条件等因素都还没有彻底解决,仅仅停留在实验室阶段。20世纪40年代,John G.M.等^[10]采用1,5-戊二醇催化脱氢制备 δ -环戊内酯,由于反应条件苛刻,在当时的条件下,该工艺存在一定的安全性问题,发展受到很大限制。随后德国BASF公司Rolf pinkos等^[11]申报了1,5-戊二醇气相催化脱氢的美国专利,1,5-戊二醇的转化率接近99.0%, δ -环戊内酯的最大选择性达到了95.0%,该技术处于被国外几大公司的垄断之中。1,5-戊二醇催化脱氢制备 δ -环戊内酯需要在高温高压条件下进行,尽管设备投资很大,伴随计算机DCS系统在现在化工生产中的广泛应用以及连锁系统的普及,该工艺路线逐渐成为最佳的工业化生产途径^[12-14]。铜系催化剂如 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 具有高催化活性和选择性,如合成气制备甲醇已经很好工业化^[15]。稀土铈离子拥有未满足态的4f电子层结构,由此产生十分丰富的电子能级、离子半径偏大等特点,适量铈离子掺杂于催化剂,犹如添加“工业味精”一样,会产生较多的新催化活性中心,引起人们很大的研究兴趣^[16-17]。

笔者以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶法,在比较温和的条件下制得 $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 。以1,5-戊二醇气相催化脱氢制备环戊内酯为探针反应,考察其催化剂活性,探究了制备 δ -环戊内酯的最佳反应条件,通过XRD检测揭示了 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 的内部微观结构和规律性, δ -环戊内酯单体很不稳定,容易发生聚合反应。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸锌,化学纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;柠檬酸,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂生产;硝酸铜,化学纯,天津大茂化学试剂厂生产;硝酸铝,化学纯,天津大茂化学试剂厂生产;硝酸铈,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;1,5-戊二醇,分析纯,上海抚生生物科技有限公司生产。

1.2 $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 的制备

将硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝、硝酸铈分别溶于蒸馏水中,按照一定摩尔比将四溶液混合,溶液呈蓝色,80℃恒温水浴加热,搅拌。 $n(\text{柠檬酸}):n(\text{硝酸铜}+\text{硝酸锌}+\text{硝酸铝}+\text{硝酸铈})=1.2$,逐滴加入一定浓度的柠檬酸溶液,伴随柠檬酸的逐渐加入,形成金属络合物溶胶,恒温搅拌5h,生成蓝色黏稠状的湿

凝胶。120℃恒温干燥箱中干燥10h,得到黑色蓬松状干凝胶。充分研磨后,将其置于焙烧炉中,程序升温2h至500℃,恒温6h,使螯合剂柠檬酸分解,自然冷却至室温,制得系列 $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,1,5-戊二醇气相催化脱氢制备环戊内酯为探针反应,评价其催化活性。该催化剂制备简单,成本低廉,充分利用我国稀土的优势资源,反应条件相对温和,工艺流程简单,易于操作和高效率连续工业化生产。

1.3 $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 的活性评价

首先, $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 用压片机压片,破损后筛选40~50目,备用。采用天津市天大北洋化工实验设备有限公司乙苯脱氢制苯乙烯与分离精制实验装置,1,5-戊二醇气相催化脱氢反应在固定床微反应器反应管内进行,反应器长550mm,内径20mm,催化剂用量约50.0mL。将反应器下部装5mL石英砂,垫上玻璃布,装入50.0mL催化剂,再垫上玻璃布,然后用石英砂填满反应器。催化剂装好后,卡死出口,通过稳压阀和调节阀进入 N_2 试压至0.15MPa,10min内压力不下降即符合要求。将固定床反应器的电流设置在1.5~2A,设置催化剂床层上、中、下3段温度分别为300、290、270℃,反应温度在270~300℃左右,温度稳定后,通入2h的 H_2 ,对催化剂进行活化。按照一定的 H_2 和1,5-戊二醇的体积比,通入 H_2 至反应器;设定预热器温度为240℃,将1,5-戊二醇用双柱塞微量泵连续进料,经预热器汽化后进入催化剂床层,反应流出物经六通阀,由安捷伦7890A气相色谱仪进行在线分析,产物中 δ -环戊内酯的质量分数越高,催化剂的活性越高。

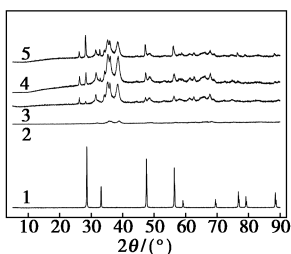
冷凝液用美国安捷伦7890A气相色谱仪(安捷伦气相色谱7890A工作站)进行定量分析。采用面积归一化法进行定量分析,计算反应物的转化率和产物选择性。色谱条件:热导检测器TCD,GDX-401型2m×2mm色谱柱,载气 H_2 ,柱前压为50kPa,检测室温度为250℃,柱温为180℃,进样量为0.1L,校正因子:1,5-戊二醇为0.974。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 光谱分析

CeO_2 、 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 、不同掺杂量 CeO_2 的 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 的XRD谱图如图1所示。

根据PDF# 34-0394,立方晶系 CeO_2 特征衍射峰为28.5、33.1、47.5、56.3、59.0、69.6、76.9、79.3、



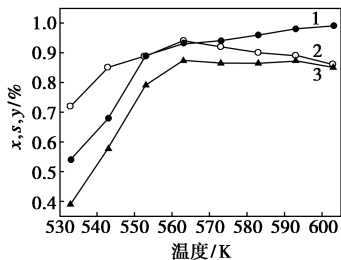
1—CeO₂; 2—CuO/ZnO/Al₂O₃; 3—1% CeO₂ 的 CuO/ZnO/Al₂O₃; 4—3% CeO₂ 的 CuO/ZnO/Al₂O₃; 5—5% CeO₂ 的 CuO/ZnO/Al₂O₃

图 1 CeO₂、CuO/ZnO/Al₂O₃、不同掺杂量 CeO₂ 的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 的 XRD 谱图

88.7°, 对应晶面分别为 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)、(422)。CuO/ZnO/Al₂O₃ 特征衍射峰为 35.45、38.75°, 对应晶面 (002)、(111)。由图 1 可以看出, 伴随 CeO₂ 在 CuO/ZnO/Al₂O₃ 掺杂量的增加, 明显发现 CeO₂ 在 28.5、47.5、56.3° 处的特征衍射峰强度呈递增趋势, CuO/ZnO/Al₂O₃ 的衍射峰强度增加很多, 表明粉体的晶化程度趋于完全, 特别是在 28.5° 处, 产生了 1 个新的衍射峰, 由于催化剂各组分呈高度分散状态, 金属原子之间存在 1 个最佳配比, 部分产生复金属材料, 金属原子产生协同效应, 探针反应发现 3% CeO₂ 的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 呈现最高催化活性。

2.2 反应温度对 1,5-戊二醇催化脱氢制 δ-环戊内酯反应的影响

反应温度对 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ-环戊内酯反应的影响如图 2 所示。



1—转化率(x); 2—选择性(s); 3—收率(y)

注: $p(\text{H}_2) = 0.12 \text{ MPa}$; $GHSV = 5 \text{ h}^{-1}$; $t = 5 \text{ h}$ 。

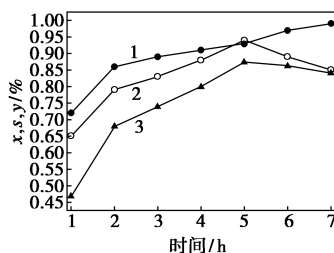
图 2 反应温度对 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ-环戊内酯反应的影响

该反应为吸热反应, 提高温度可增大平衡常数, 从而提高脱氢反应的平衡转化率。由图 2 可以看出, 当反应温度小于 563 K 时, 随着温度的逐渐升高, 1,5-戊二醇的转化率迅速增加。563 K 反应 5 h, 1,5-戊二醇的转化率达 93.0%, δ-环戊内酯的选择性最大为 94.0%、收率最大为 87.4%。当反应

温度大于 563 K, 1,5-戊二醇的转化率呈缓慢递增, δ-环戊内酯的选择性、收率明显下降。反应温度太高, 加剧了 δ-环戊内酯的开环、自聚和其他副反应的进行, 能耗增大, 设备材质要求增加, 严重影响 δ-环戊内酯的产量和质量, 故应严格控制反应温度, 1,5-戊二醇催化脱氢制 δ-环戊内酯反应的适宜温度为 563 K。

2.3 反应时间对 1,5-戊二醇催化脱氢制 δ-环戊内酯反应的影响

在反应压力为 0.12 MPa, 气空时速为 5 h⁻¹, 反应温度为 563 K, 催化剂质量分数为 4.0% 的条件下, 考察了反应时间对 1,5-戊二醇催化脱氢制 δ-环戊内酯反应的影响, 结果如图 3 所示。



1—转化率(x); 2—选择性(s); 3—收率(y)

注: $T = 563 \text{ K}$; $p(\text{H}_2) = 0.12 \text{ MPa}$; $GHSV = 5 \text{ h}^{-1}$ 。

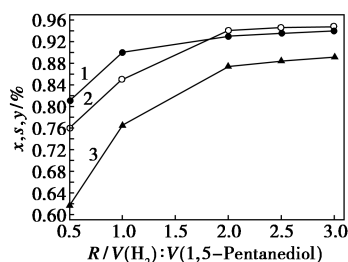
图 3 反应时间对 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ-环戊内酯反应的影响

从图 3 可以看出, 伴随时间的增加, 1,5-戊二醇呈递增趋势, 反应时间从 1 h 增加到 5 h, 1,5-戊二醇的转化率从 81.0% 快速递增到 93.0%, δ-环戊内酯的选择性和收率分别从 65.0%、46.8% 增加到 94.0%、87.4%; 伴随时间延长, δ-环戊内酯的选择性和收率都呈快速下降的趋势, 延长反应时间会导致副反应加剧, 从而使 δ-环戊内酯收率明显下降。δ-环戊内酯的稳定性很差, 不应该在高温条件下停留时间太长。因此, 最佳反应时间为 5 h。

1,5-戊二醇脱氢反应系统中, 随着反应时间的增加, 副反应也增加, δ-环戊内酯的选择性下降很快, 故需采用较高的空速, 以提高选择性。适宜的空速与催化剂的活性及反应温度有关, 反复实验表明, 反应温度为 563 K 时, 1,5-戊二醇的气时空速以 5 h⁻¹ 最适宜。

2.4 V(H₂):V(1,5-戊二醇) 对 1,5-戊二醇催化脱氢制 δ-环戊内酯反应的影响

V(H₂):V(1,5-戊二醇) 对 1,5-戊二醇催化脱氢制 δ-环戊内酯反应的影响如图 4 所示。



1—转化率(x); 2—选择性(s); 3—收率(y)

注: $T=563\text{ K}$; $p(\text{H}_2)=0.12\text{ MPa}$; $GHSV=5\text{ h}^{-1}$; $t=5\text{ h}$ 。

图4 $V(\text{H}_2):V(1,5\text{-戊二醇})$ 对 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ -环戊内酯反应的影响

1,5-戊二醇脱氢反应为体积增加的反应,根据平衡常数与压力的关系式 $K_p = K_n = (P_{\text{总}} / \sum n_i)^{\Delta\gamma}$, $0 < \Delta\gamma < 1$,降低总压 $P_{\text{总}}$ 可使 K_n 增大,可以增加反应的平衡转化率,故降低压力有利于平衡向脱氢方向移动。本实验中加 H_2 的目的是降低 1,5-戊二醇的分压,以提高 1,5-戊二醇的平衡转化率。由图 4 可以看出, $V(\text{H}_2):V(1,5\text{-戊二醇})$ 递增到 2.0, 1,5-戊二醇的转化率从 81.0% 快速递增到 93.0%, δ -环戊内酯的选择性和收率分别从 76.0%、61.6% 增加到 94.0%、87.4%; $V(\text{H}_2):V(1,5\text{-戊二醇})$ 大于 2.0, 1,5-戊二醇的转化率、 δ -环戊内酯的选择性和收率增长缓慢,从操作和设备费用综合考虑,较适宜 $V(\text{H}_2):V(1,5\text{-戊二醇})=2.0:1$ 。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法,在比较温和的条件下制得 $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ -环戊内酯为探针反应,考察其催化剂活性。该工艺流程简单、容易操作,可高效率连续化工业生产。

(2) $\text{CeO}_2\text{-CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂应用于 1,5-戊二醇气相催化脱氢制备 δ -环戊内酯的最佳反应条件:反应温度为 563 K,气时空速为 5 h^{-1} ,反应时间为 5 h, $V(\text{H}_2):V(1,5\text{-戊二醇})=2.0:1$, $p(\text{H}_2)=0.12\text{ MPa}$,此时,1,5-戊二醇的转化率为 93.0%, δ -环戊内酯的选择性和收率最大值分别为 94.0%、87.4%。

参考文献

[1] 朱万坤. H_2O_2 间接催化氧化制备 δ -环戊内酯新工艺的研究 [D]. 郑州: 郑州大学化学工程专业硕士论文, 2014.
[2] Ravikumar Gowda R, Debashis C, Venkatachalam R. Aryloxy and benzyloxy compounds of zirconium: Synthesis, structural character-

ization and studies on solvent-free ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and δ -valerolactone [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2011, 69(2): 572-580.

- [3] Jorge F, Agustin E, Jose-Ramon S. In-vitro degradation studies and mechanical behavior of poly(ϵ -caprolactone-co- δ -valerolactone) and poly(ϵ -caprolactone-co-L-lactide) with random and semi-alternating chain microstructures [J]. European Polymer Journal, 2015, 71(10): 585-595.
[4] Toncheva-Moncheva N, Jerome R, Mateva R. Impact of the structure of poly(ϵ -caprolactam) containing polyesteramides on mechanical properties and biodegradation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 123(1): 170-177.
[5] 吴培培. 双氧水氧化环戊酮合成 δ -环戊内酯的工艺研究 [D]. 郑州: 郑州大学化学工程专业硕士论文, 2015.
[6] 王佳, 魏金阁, 田士科, 等. 催化氧化合成 δ -环戊内酯的工艺研究 [J]. 化学世界, 2017, 58(2): 70-75.
[7] Yingying Ren, Zhiyong Wei, Xuefei Leng, et al. Boric acid as biocatalyst for living ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone [J]. Polymer, 2015, 78(5): 51-58.
[8] 冯世宏, 贾太轩, 张震斌, 等. δ -环戊内酯的制备及其光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(10): 2810-2813.
[9] 刘新奇, 王佳, 朱万坤, 等. 气相色谱内标法分析 δ -戊内酯的含量 [J]. 化学世界, 2017, 56(10): 599-613.
[10] Bremner John G M, Jones David G. Lactones by dehydrogenation of diols; US, 583344 [P]. 1946-05-25.
[11] Rolf P, Christophe B. Process for preparing delta-valerolactone in the gas phase; US, 0237806 A1 [P]. 2011-02-15.
[12] Satoshi S, Ryoji T, Naoki Y, et al. Vapor-phase dehydration of 1,5-pentanediol into 4-penten-1-ol [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 334(1-2): 84-91.
[13] Katsutoshi A, Yusuke O, Takuto O, et al. Vapor-phase catalytic dehydration of terminal diols [J]. Catalysis Today, 2011, 164(1): 419-424.
[14] Masaki S, Satoshi S, Mika K, et al. Vapor-phase catalytic reactions of alcohols over bixbyite indium oxide [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 310(1-2): 166-173.
[15] Gao Peng, Li Feng, Zhao Ning, et al. Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydroxalite-like precursors for CO_2 hydrogenation to methanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 468(5): 442-452.
[16] Ban Hongyan, Li Congming, Kenji Asami, et al. Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH_3OH synthesis from CO_2 [J]. Catalysis Communications, 2014, 54(5): 50-54.
[17] Zhu Jianyao, Zhu Zhiliang, Zhang Hua, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped Zn-Al multi-metal oxide composites derived from layered double hydroxide precursors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 481(1): 144-157. ■