

# 乙酸异丙酯加氢催化剂的制备与性能研究

邓朝芳<sup>1</sup>, 李亚楠<sup>2</sup>, 孟庆伟<sup>3\*</sup>, 都 健<sup>4</sup>

(1.重庆第二师范学院生物与化学工程学院, 重庆 400067; 2.天津辰力工程设计有限公司, 天津 300000; 3.大连理工大学制药科学与技术学院, 辽宁 大连 116024; 4.大连理工大学化学工程学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**乙酸异丙酯通过催化加氢可以制备具有高附加值的异丙醇和乙醇。利用共沉淀法制备了一系列铜基催化剂,以锌为助剂,分别研究了催化剂制备方法、活性组分质量分数、反应条件对乙酸异丙酯加氢反应的影响。结果表明,将所制备的催化剂用于乙酸异丙酯加氢反应中,在反应温度为230℃、反应压力为7.0 MPa、液体空速为0.2 h<sup>-1</sup>的反应条件下,乙酸异丙酯转化率可以达到98%以上,异丙醇和乙醇总产率达93%以上。

**关键词:**乙酸异丙酯;加氢反应;铜基催化剂;异丙醇;乙醇

**中图分类号:**0621.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)03-0165-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.03.036

## Preparation and catalytic performance of catalysts for hydrogenation of isopropyl acetate

DENG Chao-fang<sup>1</sup>, LI Ya-nan<sup>2</sup>, MENG Qing-wei<sup>3\*</sup>, DU Jian<sup>4</sup>

(1.Faculty of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China;

2.Tianjin Chenli Engineering Design Co., Ltd., Tianjin 300000, China;

3.School of Pharmaceutical Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

4.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The catalytic hydrogenation of isopropyl acetate can be used for production of ethanol and isopropanol with high additional values. A series of copper-based catalysts with zinc as a promoter are prepared by coprecipitation method. The influences of preparation methods and active component content of catalysts, and reaction conditions on the hydrogenation of isopropyl acetate are studied. Experimental data show that the conversion rate of isopropyl acetate can surpass 98% and the total yield of ethanol and isopropanol can exceed 93% under 7.0 mPa, 230℃ and LHSV of 0.2 h<sup>-1</sup> when the prepared catalyst are used.

**Key words:** isopropyl acetate; hydrogenation reaction; copper-based catalyst; isopropanol; ethanol

制备醇类的重要方法之一就是利用酯类催化加氢,异丙醇和乙醇是一种重要的基础化工原料,在农药、医药、电子、日用化学、汽油添加剂等领域具有广泛的用途<sup>[1-3]</sup>。国内外工业上生产异丙醇的方法主要是丙烯水合法,其工艺路线又可分为丙烯间接水合法和丙烯直接水合法<sup>[3-4]</sup>。乙醇的生产方法有化学法和发酵法,化学法是通过乙烯水合生产乙醇;发酵法是以农作物中的淀粉发酵得到乙醇,2种方法生产成本都比较高<sup>[5-6]</sup>。2012年,中国科学院大连化学物理研究所申请了一种以丙烯和醋酸为原料制备异丙醇和乙醇方法的专利<sup>[7]</sup>,该专利采用Cu基催化剂,主要研究不同载体对反应的影响。目前,关于乙酸异丙酯加氢同时制备异丙醇和乙醇催化剂性能与制备工艺的系统研究鲜有报道,制备高活性的乙酸异丙酯加氢催化剂具有较高的理论研究和实际应用价值。加氢原料乙酸异丙酯通过丙烯和醋酸酯

化制备得到,酯化收率高<sup>[8]</sup>,价格便宜,国内乙酸和丙烯直接酯化合成乙酸异丙酯已实现工业化。因此,以价格低廉的乙酸异丙酯加氢制备具有高附加值的乙醇和异丙醇具有较高的理论研究和实际应用价值。据文献报道,铜基催化剂因为可以选择性地将C—O键加氢,而对C—C键加氢活性相对较低,被广泛用于酯类加氢。常用的酯类加氢催化剂有传统的铜铬系催化剂<sup>[9-15]</sup>和新型的不含铬的铜基催化剂<sup>[16-18]</sup>。由于铜铬催化剂中铬离子毒性很大且不易回收处理,限制了其使用<sup>[19]</sup>。目前,铜基催化剂的研究主要通过引入其他金属组分(如锌)来改善其催化活性和选择性。锌不仅价格低廉、来源广泛,而且环境友好,因此,笔者制备了一系列铜基催化剂,以锌为助剂,采用固定床连续加氢,分别研究了催化剂制备方法、活性组分质量分数、反应条件对乙酸异丙酯加氢反应的影响。

收稿日期:2017-11-28

基金项目:重庆市教委科学技术研究项目(KJ1714356)

作者简介:邓朝芳(1989-),女,硕士研究生,讲师,研究方向为化工工艺及催化剂研究,dcf20076796@163.com;孟庆伟(1964-),男,硕士,教授,研究方向为精细化学品的连续工艺制备技术,通讯联系人,mengqw@dlut.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Milli-Q 超纯水处理系统,美国 Millipore 公司生产;320 型 pH 计,瑞士 Mettler Toledo 公司生产;DF-101D 恒温加热磁力搅拌器,巩义市英峪予华仪器厂生产;7890F 气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司生产;SX2-2.5-10 箱式电阻炉,山东龙口市先科仪器公司生产。

硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝、碳酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙酸异丙酯,分析纯,天津凯力达化工贸易有限公司生产;氢气,高纯,大连光明设计院生产。

### 1.2 方法

采用共沉淀方法制备加氢催化剂。将金属盐(硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝)和碳酸钠分别配置成 1.0 mol/L 的溶液,在搅拌下缓慢滴加到沉淀发生器中,沉淀温度为 60~80℃,控制沉淀 pH 在 7~8 之间直至沉淀完全,沉淀物经老化、抽滤、洗涤、成型后,在 110℃ 下干燥 6 h,得到催化剂前驱体,将其压片,筛分出 20~40 目的样品,450~550℃ 下煅烧 5 h,即得催化剂,催化剂使用之前经氢气还原活化,还原温度为 250℃,还原时间为 3 h。

加氢产物分析在天美 GC-7890F 气相色谱仪上(PEG-2000 毛细管柱)进行,采用峰面积归一法计算含量。反应转化率和选择性分别为:

$$\text{原料的转化率} = \frac{\text{转化原料的摩尔分数}}{\text{反应物中原料的摩尔分数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产物的收率} = \frac{\text{生成产物的摩尔数}}{\text{反应物中原料的摩尔数}} \times 100\% \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备条件的筛选

#### 2.1.1 沉淀方法对催化剂活性的影响

共沉淀法分为正滴、反滴和并流滴加法。不同的滴加方法对催化剂结构和组成有很大的影响,最终导致催化剂活性不同。控制沉淀温度为 60℃,铜锌质量分数为 60% (Cu:Zn 摩尔比为 1:1),分别用不同的滴加方法制备催化剂前驱体。其中,正滴法是将碳酸钠溶液滴入到金属盐溶液中;反滴法是将金属盐溶液滴入到碳酸钠溶液中;并流滴定是将碳酸钠溶液和金属盐溶液一起滴入到沉淀器中。在反应温度为 230℃,反应压力为 4.0 MPa, LHSV = 0.2 h<sup>-1</sup> 的条件下考察催化剂的活性,反应结果如表 1 所示。

表 1 沉淀方法对催化剂活性的影响

制备方法	转化率/%	异丙醇产率/%	乙醇产率/%
并流滴	84.69	37.60	25.03
反滴	67.17	37.19	16.66
正滴	66.91	37.50	16.54

注:反应条件:活性组分质量分数为 60%,Cu:Zn 摩尔比为 1:1,沉淀温度为 60℃,煅烧温度为 450℃。

由表 1 可以看出,并流滴加法比正滴法与反滴法制备的催化剂加氢活性有了较大的提高,这是因为正滴法与反滴法在滴加的初始过程中金属盐或者沉淀剂过量,金属离子不能同时沉淀出来,造成催化剂各组分分布不均匀。并流共沉淀法克服了以上缺点,所以催化剂加氢活性较高。以下研究的催化剂前驱体均采用并流滴加法制备。

(上接第 164 页)

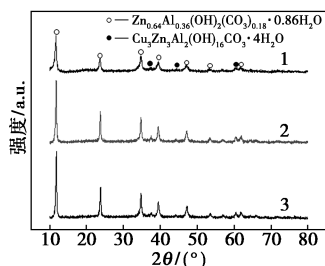
- [5] Diao Zeng-hui, Xu Xiang-rong, Jiang Dan, *et al.* Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system for the simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 213-222.
- [6] 李晨桦, 陈家玮, 膨润土负载纳米铁去除地下水中六价铬研究 [J]. *现代地质*, 2012, (5): 932-938.
- [7] 晏长成, 陈维芳, 潘玲, 等. 膨润土负载纳米零价铁去除水中铅的研究 [J]. *水资源与水工程学报*, 2013, 24(6): 20-24.
- [8] Chen Zheng-xian, Jin Xiao-ying, Chen Zuliang, *et al.* Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363: 601-607.
- [9] Weng Xiulan, Cai Wanling, Lin Shen, *et al.* Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zerovalent iron [J].

*Applied Clay Science*, 2017, 147: 137-142.

- [10] Zhang Yun, Li Yimin, Li Jianfa, *et al.* Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171: 526-531.
- [11] 林光辉, 吴锦华, 李平. 零价铁与双氧水异相 Fenton 降解活性艳橙 X-GN [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3): 913-917.
- [12] 何灵敏, 金鑫军, 金士威, 等. 零价铁-Fenton 氧化法预处理医药化工废水 [J]. *湖北大学学报*, 2016, 37(5): 407-414.
- [13] 卢露露, 王光华, 李文兵, 等. 仿酶型磁性 Fe<sup>0</sup>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合催化剂的制备及其催化性能 [J]. *化工环保*, 2016, 35(6): 634-639.
- [14] Arjunan Babuponnusami, Karuppan Muthukumar. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014, (2): 557-572. ■

### 2.1.2 沉淀温度对催化剂活性的影响

分别在 60、70、80℃ 的沉淀温度下制备催化剂前驱体,并用 XRD 对催化剂前驱体进行表征,结果如图 1 所示。



1—60℃;2—70℃;3—80℃

图 1 不同沉淀温度的样品的 XRD 图

由图 1 可以看出,催化剂前驱体中主要的晶相是类水滑石,随着沉淀温度的升高,XRD 衍射峰的强度增加,衍射峰变得更加尖锐。说明随着沉淀温度的升高,前驱体中类水滑石的含量逐渐升高,晶面生长有序度较高,结晶度高。根据文献报道,类水滑石晶相有利于铜在锌和铝中的分散,这种高分散的铜将会提高催化剂的活性。将不同温度制备的催化剂前驱体煅烧后用于反应,其对催化剂活性的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,沉淀温度可以提高原料的转化率和醇类产率,原因是催化剂表面铜分散程度随着沉淀温度升高变大,活性中心增多,催化剂的活性增强。综合考虑,最佳的沉淀温度为 80℃。

表 2 沉淀温度对催化剂活性的影响

沉淀温度/℃	转化率/%	异丙醇产率/%	乙醇产率/%
60	84.69	37.60	25.03
70	85.32	37.71	28.50
80	88.11	40.09	33.75

注:反应条件:活性组分质量分数为 60%,Cu:Zn 摩尔比为 1:1,煅烧温度为 450℃。

### 2.1.3 煅烧温度对催化剂活性的影响

煅烧温度对催化剂的物相组成和表面结构有很大影响,根据文献[20]中的报道,随着焙烧温度的升高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的比表面积会减小,结晶度会升高,平均孔径增大,这些变化都会影响催化剂的活性。将沉淀温度为 60℃ 的催化剂在不同温度下煅烧后用于反应,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着煅烧温度的升高,乙酸异丙酯的转化率先升高后降低,在 450℃ 时转化率达到最高值,异丙醇的产率也在 450℃ 时达到最大。综合考虑,最佳煅烧温度为 450℃。

表 3 煅烧温度对乙酸异丙酯加氢反应的影响

煅烧温度/℃	转化率/%	异丙醇产率/%	乙醇产率/%
400	83.63	36.20	24.23
450	84.69	37.60	25.03
500	74.16	34.35	25.12
550	71.16	32.82	25.90

注:反应条件:活性组分质量分数为 60%,Cu:Zn 摩尔比为 1:1,沉淀温度为 60℃。

### 2.1.4 活性组分质量分数对催化剂活性的影响

确定催化剂制备的沉淀方法为并流沉淀,沉淀温度为 80℃,煅烧温度为 450℃ 后,筛选铜锌组分质量分数对催化剂活性的影响。在铜和锌摩尔比(1:1)不变的前提下,制备铜锌组分质量分数 5%~100% 催化剂,将该系列催化剂在 230℃、4 MPa、液体空速 0.2 h<sup>-1</sup> 下反应。具体反应结果如表 4 所示。

表 4 铜锌质量分数对催化剂活性的影响

质量分数/%	转化率/%	异丙醇产率/%	乙醇产率/%
5	39.56	26.08	8.13
10	57.90	40.72	9.06
20	78.94	40.29	24.29
30	89.31	39.37	37.12
60	93.80	41.63	39.22
75	93.74	40.33	41.38
90	95.86	40.83	45.57
100	93.56	39.52	44.36

注:反应条件:Cu:Zn 摩尔比为 1:1,沉淀温度为 80℃,煅烧温度为 450℃。

由表 4 可以看出,原料的转化率随着活性组分质量分数的增加而升高,同时异丙醇和乙醇的产率也有明显的增加。当活性组分质量分数大于 60% 时,乙酸异丙酯的转化率可以达到 93% 以上,乙醇和异丙醇总产率达到 80% 以上。继续提高催化剂中活性组分的质量分数,催化剂的活性和产品产率提升不明显,这是由于随着活性组分质量分数的提高,活性组分趋于发生烧结和团聚,导致活性不再提高。综合考虑催化剂的制备成本等因素,选择活性组分适宜的质量分数为 60%。

综上,确定催化剂的最佳制备条件为:采用并流滴加法,沉淀温度为 80℃,催化剂前驱体煅烧温度为 450℃,活性组分质量分数为 60%。

### 2.2 反应压力对催化剂催化活性的影响

利用最佳条件制备的催化剂,固定反应温度为 230℃,考察同一催化剂在不同压力下的催化效果,结果如表 5 所示。

表 5 反应压力对催化剂活性的影响

反应压力/MPa	转化率/%	异丙醇产率/%	乙醇产率/%
4	95.89	38.52	46.18
5	97.31	39.59	48.67
6	98.66	39.28	52.10
7	98.79	38.59	55.08
8	97.95	38.62	55.94

由表 5 可以看出,随着反应压力的升高,乙酸异丙酯的转化率和乙醇的产率升高,异丙醇的产率基本不变,当压力超过 7.0 MPa 之后,原料的转化率略有降低,原因是反应压力过高,反应器内原料部分液化,造成原料和催化剂床层接触不充分,降低了转化率,综合考虑,最佳反应压力为 7.0 MPa。

### 2.3 反应温度对催化剂的活性的影响

利用最佳条件制备的催化剂,固定反应压力 7.0 MPa,考察同一催化剂在不同反应温度下的催化效果,结果如表 6 所示。

表 6 反应温度对催化剂活性的影响

反应温度/°C	转化率/%	异丙醇产率/%	乙醇产率/%
190	97.67	38.37	57.22
200	97.84	38.27	56.64
210	97.90	38.26	56.46
220	98.01	38.32	56.12
230	98.79	38.59	55.08
240	99.06	38.01	54.78

由表 6 可以看出,随着反应温度的升高,乙酸异丙酯的转化率升高,在 240°C 时,原料的转化率最高,达到 99% 以上,异丙醇和乙醇总产率在 90% 以上,但是醇类产品的选择性下降。在较低的反应温度下,该催化剂仍具有较高的活性。

## 3 结论

以乙酸异丙酯催化加氢反应为基础,采用固定床连续加氢制备一系列铜基催化剂,以锌为助剂,分别研究了催化剂制备方法、活性组分质量分数、反应条件对乙酸异丙酯加氢反应的影响。

(1) 通过并流滴加法,沉淀温度为 80°C 所制备催化剂前驱体经焙烧后催化活性最高。

(2) 制备的催化剂前驱体在 450°C 下煅烧时,催化剂的活性最高。

(3) 活性组分 (Cu 和 Zn) 质量分数为 60% 时,催化剂的活性好,醇类产品的产率高,催化剂制备成本较低。

(4) 将最佳条件下制备的催化剂用于反应,当反应温度为 230°C,反应压力为 7 MPa 时,原料转化率达 98% 以上,异丙醇和乙醇总产率在 93% 以上。

### 参考文献

- [1] 张胜利.含绿色节能燃油添加剂的多元组分混合液相平衡的研究[D].广州:暨南大学,2006.
- [2] 崔小明.异丙醇的生产应用及市场分析[J].化工科技市场,2002,25(9):12-16.
- [3] 岳国君,武国庆,郝小明.我国燃料乙醇生产技术的现状与展望[J].化学进展,2007,19(7):1084-1090.
- [4] 张敏华,吕惠生.我国非粮燃料乙醇生产技术进展[J].酿酒科技,2008,(9):91-95.
- [5] 韩德奇,李伟.燃料乙醇的生产进展和应用探讨[J].化工技术经济,2002,20(6):9-15.
- [6] 李伟,王家杰,陶克毅,等.丙烯直接水合制异丙醇用催化剂及制法;中国,CN 1175480A[P].1998-03-11.
- [7] 中国科学院大连化学物理研究所.一种以丙烯和醋酸为原料制备异丙醇和乙醇的方法;中国,CN103880591A[P].2014-06-25.
- [8] 廖世军,梅慈云.固定床固体酸催化乙酸/丙烯酯化合成乙酸异丙酯[J].精细化工,1998,15(6):48-51.
- [9] Surisetty V R, Dalai A K, Kozinski J. Alcohols as alternative fuels: An overview[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 404(1): 1-11.
- [10] 郑小娟,周娅芬,付海燕,等.酯加氢反应中影响羧基活化的因素[J].Acta Phys Chim Sin, 2010, 26(10): 2699-2704.
- [11] 于宏兵,范伟民,杜军,等.铜铬催化剂清洁生产工艺研究[J].化工环保,2004,24(2):141-145.
- [12] 李竹霞,钱志刚,赵秀阁,等. Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂上草酸二甲酯加氢反应的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(2): 121-128.
- [13] Adkins H, Connor R. The catalytic hydrogenation of organic compounds over copper chromite[J]. Journal of the American Chemical Society, 1931, 53(3): 1091-1095.
- [14] Kaddouri A, Mazzocchia C, Tempesti E, et al. Sol-gel processing of copper-chromium catalysts for ester hydrogenation[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998, 53(2): 533-545.
- [15] Li W, Cheng H. Cu-Cr-O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants[J]. Solid State Sciences, 2007, 9(8): 750-755.
- [16] Hattori Y, Yamamoto K, Kaita J, et al. The development of nonchromium catalyst for fatty alcohol production[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2000, 77(12): 1283-1288.
- [17] Figueiredo F C A, Jordao E, Carvalho W A. Adipic ester hydrogenation catalyzed by platinum supported in alumina, titania and pillared clays[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 351(2): 259-266.
- [18] He L, Cheng H, Liang G, et al. Effect of structure of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 452: 88-93.
- [19] 刘勇,李春迎,张伟,等.羧酸酯加氢金属催化剂研究进展[J].化学试剂,2011,33(10):904-908.
- [20] 袁鹏,刘仲毅,孙海杰,等.焙烧温度对酯加氢制醇 Cu-Al-Ba 催化性能的影响[J].物理化学学报,2010,26(8):2235-2241.■