

一种由甘油合成1,3-丙二醇的路线研究

孙全, 陈国辉

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙410083)

摘要:以甘油为原料经氯代、环化、加氢反应3步合成了1,3-丙二醇。较优的反应条件为:氯代反应在醋酸(质量分数为6%)为催化剂、温度90℃反应3.5 h;环化反应在 $n(3\text{-氯-1,2-丙二醇}):n(\text{氢氧化钠})=1:1$ 、氢氧化钠的质量分数为40%、温度为0℃反应1.5 h;加氢反应在钴-氧化镁/硅胶作催化剂、 $n(\text{氢气}):n(\text{环氧丙醇})=10:1$ 、环氧丙醇的质量分数为20%、温度为100~150℃反应4 h;1,3-丙二醇的总产率可达58.6%。

关键词:甘油;1,3-丙二醇;合成

中图分类号:O623.413

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)05-0053-03

Study on synthesis process of 1,3-propanediol from glycerol

SUN Quan, CHEN Guo-hui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: 1,3-Propanediol is synthesized from glycerol by chloration, cyclization and hydrogenation. The structure of the target compound is determined by IR and $^1\text{H-NMR}$. The optimal reaction conditions are shown as follows: chloration at 90℃ for 3.5 hours with 6% (by mass) acetic acid as catalyst, cyclization at 0℃ for 1.5 hours with 1:1 of the ratio of 3-chloro-1,2-propanediol and sodium hydroxide (40% by mass), and hydrogenation catalyzed by Co-MgO/silica gel at 100~150℃ for 4 hours with 10:1 of the ratio of H_2 and glycido (20% by mass). The overall yield of the reactions is 58.6%.

Key words: glycerol; 1,3-propanediol; synthesis

1,3-丙二醇可用于增塑剂、洗涤剂、防腐剂、乳化剂等的合成,而且还是制造性能优异的新型聚酯纤维聚对苯二甲酸丙二酯(PIT)的重要单体。1,3-丙二醇主要采用丙烯醛水合氢化法^[1-5]和环氧乙烷羰基化法^[1,6-8]生产。此2种方法的原料都来源于石油。随着石油资源的不断枯竭,寻找可再生原料生产1,3-丙二醇的非石油路线具有重要意义。

生物柴油技术的推广将副产大量的廉价甘油,使其成为由可再生原料生产1,3-丙二醇的理想原料。以甘油为原料合成1,3-丙二醇国内外相应报道较少。报道的方法有:生物发酵法^[9-11]和化学合成法^[12-13]。结果表明,无论是生物法还是化学合成法,甘油的利用率均不高,副产物过多最终导致1,3-丙二醇的产率均不高。

笔者以甘油为原料通过氯代、环化、加氢等3步反应合成了1,3-丙二醇,并优化了各步反应条件。本文中所采用的方法与上述方法相比,操作简便,产率高,成本低,并且为工业化提供了不同于以往方法的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甘油、醋酸、氯化钠、浓硫酸、碳酸钠、氢氧化钠、

阴离子交换剂、钴、氧化镁、硅胶、甲醇,均为分析纯;氢气。日本岛津公司IR-440型红外光谱仪;Bruker AM 300型核磁共振仪(CDCl_3 作氘代试剂);WAY-2W阿贝折光仪;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器;加氢反应釜。

1.2 合成方法

由甘油合成1,3-丙二醇的具体合成路线如图1。

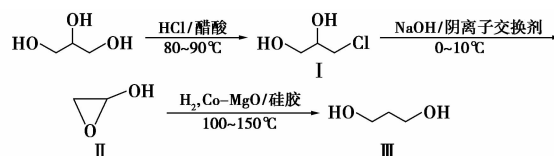


图1 由甘油合成1,3-丙二醇的反应路线

1.2.1 3-氯-1,2-丙二醇(I)的合成

在100 mL三颈瓶中按一定比例分别加入甘油及催化剂醋酸,温度为80~90℃,连续通入干燥的HCl气体进行冒泡反应,冒泡速度为1.5个/s,搅拌加热2~3 h。反应结束后,把得到的混合物用 Na_2CO_3 调节pH至pH=7,减压蒸馏混合物。在压力为1.33~2.67 kPa处收集128~132℃馏分,得到微黄绿色的液体(I)。其折光率为1.4828(标样

收稿日期:2010-12-13

作者简介:孙全(1982-),男,硕士生;陈国辉(1969-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事有机药物合成、有机电合成等研究,通讯联系人,gh-ch@163.com。

折光率为 1.4831)。

1.2.2 环氧丙醇(II)的合成

把上述得到的 3-氯-1,2-丙二醇(I)放入到圆底烧瓶中,按一定的比例加入适量的 NaOH 溶液及阴离子交换剂,在 0~10℃ 下反应 1 h。反应产物分离出盐类后,减压蒸馏混合物。在 1.33 kPa 处收集 54℃ 的馏分,得到无色无臭的液体(II)。其折光率为 1.4307(标样折光率为 1.4311)。IR, ν/cm^{-1} : 3 361(—OH 伸缩振动), 2 914, 2 842(—CH₂ 中 C—H 伸缩振动), 1 101, 1 041(环醚中的 C—O 伸缩振动)。¹H-NMR, 3.90(t, 1H, —OH); 3.44~3.72(m, 2H, —C—CH₂—O—); 2.99(m, 1H, C—O—CH—); 2.53~2.65(m, 2H, —CH₂—O—C—)。

1.2.3 1,3-丙二醇(III)的合成

把上述得到的环氧丙醇(II)用甲醇配成一定的浓度溶液,将适量催化剂 Co-MgO/硅胶放入到加氢反应器中,在温度 100~150℃、压力 2.0~2.5 MPa、 $n(\text{氢气}):n(\text{环氧丙醇})=10:1$ 通入氢气反应数小时。减压蒸馏混合物。在 0.13 kPa 处收集 60~62℃ 的馏分,得到无色黏稠液体(III)。其折光率为 1.4392(标样折光率为 1.4398)。IR, ν/cm^{-1} : 3 308(—OH 伸缩振动), 2 942, 2 874(—CH₂ 中 C—H 伸缩振动), 1 062(伯醇的 C—O 伸缩振动), 656(—OH 面外弯曲)。¹H-NMR, 3.83(t, 2H, O—CH₂—C—); 2.75(s, 1H, —OH); 1.81(m, 2H, —C—CH₂—C—)。

2 结果与讨论

2.1 氯代反应

2.1.1 反应时间对氯代反应的影响

在反应条件为:冒泡速度 1.5 个/s, 催化剂醋酸的质量分数为 6%(以甘油质量计算), 温度为 90℃, 考察了反应时间从 2.0~4.5 h 以 0.5 h 为单位对氯代产物(I)产率的影响。从实验结果可以得知:氯代反应的产率在 2.0~3.5 h 不断增加, 反应时间为 3.5 h 时产率达到最大(82.7%), 当反应时间大于 3.5 h 时, 产率呈下降的趋势。这是由于生成的 3-氯-1,2-丙二醇会继续发生反应生成二氯丙醇。所以氯代反应的时间控制在 3.5 h 最佳。

2.1.2 反应温度对氯代反应的影响

氯代反应在温度的影响下生成一氯产物或二氯产物。所以温度的高低是一氯产物产率的关键。在反应条件为:冒泡速度 1.5 个/s, 催化剂醋酸的质量分数为 6%(以甘油质量计算), 反应时间 3.5 h, 考

察了不同反应温度对氯代产物(I)产率的影响。如图 2 所示。

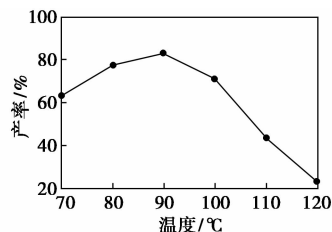


图 2 反应温度对氯代反应产率的影响

从实验结果可知,温度对氯代反应的影响是明显的。随着温度的不断增加,产率先增加后降低。这是由于当温度 > 100℃ 时,生成的 3-氯-1,2-丙二醇很容易进一步发生氯代反应生成二氯丙醇。从图 2 看出温度为 90℃ 产率达 82.7%。所以氯代的反应温度应控制 90℃。

2.2 环化反应

2.2.1 反应时间对环化反应产率的影响

氯代物的环化反应需在碱性条件下发生,随着反应的进行,会有一些的副产物无机盐类生成,而生成的盐类不仅会影响反应的平衡,而且还会促使生成的环氧丙醇自身聚合,从而导致环氧丙醇的产率降低。所以反应时间的控制对产率是有一定影响的。在反应条件为: $n(3\text{-氯-1,2-丙二醇}):n(\text{氢氧化钠})=1:1$, 氢氧化钠的质量分数为 40%, 温度为 0℃, 阴离子交换剂为催化剂, 考察了反应时间从 0.5~3.0 h 以 0.5 h 为单位对环化反应产物(II)产率的影响。实验结果显示,环氧丙醇的产率呈先上升后下降的趋势。在 1.5 h 处产率达到最大。当时间超过 1.5 h, 生成的盐类增多, 最终导致环氧丙醇的产率明显下降。所以此反应的时间应控制在 1.5 h。

2.2.2 反应温度对环化反应产率的影响

在反应条件为: $n(3\text{-氯-1,2-丙二醇}):n(\text{氢氧化钠})=1:1$, 氢氧化钠的质量分数为 40%, 时间为 1.5 h, 阴离子交换剂为催化剂, 考察了不同的反应温度从 -10~15℃ 以 5℃ 为单位对环化反应产物(II)产率的影响。从实验结果可知,温度在 -10~0℃ 产率呈上升趋势,并在 0℃ 最大为 85.3%。当温度 > 0℃, 产率随着温度的升高而降低。这是由于温度的升高会导致生成的环氧丙醇部分发生水解,从而导致产率降低。所以此步骤的反应控制在 0℃ 最佳。

2.2.3 氢氧化钠浓度对环化反应产率的影响

在反应条件为: $n(3\text{-氯-1,2-丙二醇}):n(\text{氢氧化$

化钠) = 1:1, 反应温度为 0℃, 时间为 1.5 h, 阴离子交换剂为催化剂, 考察了不同的氢氧化钠浓度对环化反应产物(II)产率的影响, 见图3。

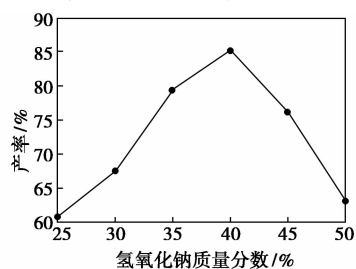


图3 氢氧化钠浓度对环化反应产率的影响

由图3可得出, 氢氧化钠浓度过低或过高都不利于环化反应的进行。氢氧化钠浓度过低环化不够完全。过高, 生成的环氧丙醇会发生碱水解, 最终导致产率降低。所以氢氧化钠质量分数为40%最佳。

2.3 加氢反应

2.3.1 催化剂及载体选择对加氢反应产率的影响

在反应条件为: 反应压力 2.0 ~ 2.5 MPa, $n(\text{氢气}):n(\text{环氧丙醇}) = 10:1$, 环氧丙醇的质量分数为30% (以甲醇计量), 温度 100 ~ 150℃, 反应 4 h, 考察了不同的金属催化剂及载体对加氢反应产物(III)产率的影响。如表1所示。

表1 催化剂及载体对加氢反应产率的影响

催化剂	Co	Ni	Cu	Co/ Al ₂ O ₃	Co/ 硅胶	Co-MgO/ 硅胶	Co-MgO/ Al ₂ O ₃
产率/%	65.5	58.1	33.5	71.3	73.8	78.6	42.4

从反应结果来看, 钴为加氢活性金属和氧化镁为助剂及硅胶为载体负载型催化剂下, 环氧丙醇的加氢效果最好。此步骤的催化剂应选用 Co-MgO/硅胶。

2.3.2 反应时间对加氢反应产率的影响

在反应条件为: 反应压力 2.0 ~ 2.5 MPa, $n(\text{氢气}):n(\text{环氧丙醇}) = 10:1$, 环氧丙醇的质量分数为30% (以甲醇计量), 温度 100 ~ 150℃, 适量催化剂 Co-MgO/硅胶, 考察了反应时间从 1 ~ 6 h 以 1 h 为单位对加氢反应产物(III)产率的影响。由实验结果可知, 反应时间从 1 ~ 4 h 后, 产率不断地增加。并且在 4 h 处达到最大, 当反应时间大于 4 h 时, 反应的产率会随之降低, 这是由于生成的 1,3-丙二醇在高温及金属存在下发生脱水反应生成了相应的醚类或丙烯醛等。反应时间控制在为 4 h 最佳。

2.3.3 环氧丙醇浓度对加氢反应产率的影响

在反应条件为: 反应压力 2.0 ~ 2.5 MPa, $n(\text{氢$

气): $n(\text{环氧丙醇}) = 10:1$, 反应温度 100 ~ 150℃, 反应时间 4 h, 适量催化剂 Co-MgO/硅胶, 考察了不同的环氧丙醇浓度 (以甲醇计量) 对加氢反应产物(III)产率的影响。如图4所示。

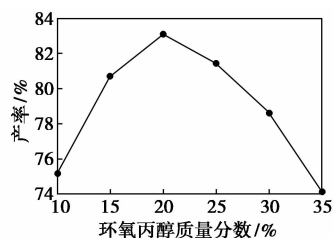


图4 环氧丙醇浓度对环化反应产率的影响

由图4可知, 环氧丙醇的质量分数为20%时, 产率达到最大为83.1%。环氧丙醇的质量分数大于20%时, 产率会随之减低。所以环氧丙醇的质量分数最好控制在20%。

2.4 优化后的总产率计算

随着对各步反应的条件优化后, 产率也会随之提高。在较优条件下: 氯代反应的产率为82.7%, 环化反应为85.3%, 加氢反应为83.1%, 优化后总产率 $82.7\% \times 85.3\% \times 83.1\% = 58.6\%$ 。

3 结语

甘油经氯代、环化、催化加氢等3步合成了1,3-丙二醇, 经实验证明此路线是可行的。各步反应的较优条件为: 氯代反应在醋酸(质量分数为6%)为催化剂, 温度90℃反应3.5 h; 环化反应在 $n(3\text{-氯-1,2-丙二醇}):n(\text{氢氧化钠}) = 1:1$, 氢氧化钠的质量分数为40%, 温度为0℃反应1.5 h; 加氢反应在 Co-MgO/硅胶作催化剂, $n(\text{氢气}):n(\text{环氧丙醇}) = 10:1$, 环氧丙醇的质量分数为20%, 温度为100 ~ 150℃反应4 h; 1,3-丙二醇的总产率可达58.6%。

参考文献

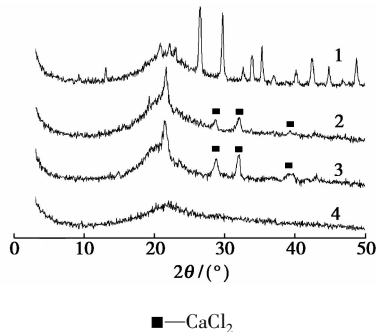
- [1] 李吉春, 赵旭涛. 1,3-丙二醇的合成方法及技术进展[J]. 石化技术与应用, 2004, 22(1): 4-11.
- [2] Brossmer C, Arntz D. Process for the production of 1,3-propanediol: US, 6140543 [P]. 2000-10-31.
- [3] 徐泽辉. 丙烯酸水合加氢制1,3-PDO[J]. 石油炼制与化工, 2001, 12(32): 21-24.
- [4] Hass T, Deusser L, Hahn T, et al. Process of the preparation of 3-HPA: US, 6284930 [P]. 2001-09-04.
- [5] Slaug L H, Arhancet J P. Process for making 3-HPA 1,3-PDO: US, 5304686 [P]. 1994-04-19.

2 结果与讨论

2.1 CaCl_2 /大球硅胶复合样品的单层分散

2.1.1 焙烧温度对样品单层分散的影响

图1为样品在不同温度焙烧后的XRD谱图。当焙烧温度为 400°C 和 500°C 时, CaCl_2 的晶相特征峰($2\theta = 29.2^\circ, 31.6^\circ, 39.0^\circ$)明显存在,且当焙烧温度升至 500°C 时,特征峰的强度明显减弱,这说明随着焙烧温度一定程度地升高, CaCl_2 晶相在硅胶表面的单层分散程度明显增加。当焙烧温度升至 600°C 时,没有出现 CaCl_2 的晶相特征峰,却出现了一系列新衍射峰,说明 CaCl_2 和硅胶的相互作用增强,两者之间发生了体相反应^[11]。因此, CaCl_2 在大球硅胶表面单层分散的适宜焙烧温度为 500°C 。



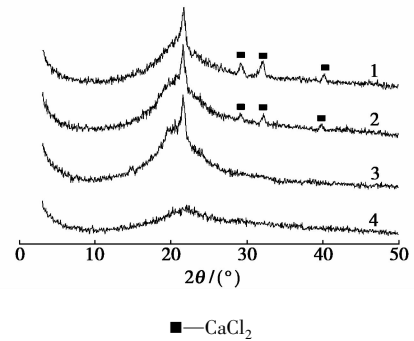
焙烧温度:1— 600°C ;2— 500°C ;3— 400°C ;4—纯硅胶

图1 样品(担载量 0.4 g/g)在不同温度焙烧后的XRD谱图

2.1.2 担载量对焙烧样品单层分散的影响

图2为不同担载量焙烧样品的XRD谱图。由图2可知,担载量 0.4 g/g 样品的特征晶相峰明显要比担载量为 0.3 g/g 的样品强。担载量为 0.2 g/g 的样品与纯硅胶相比只有硅胶的特征面包峰,只是强度略有增大。结合自发单层理论,每一个单层分散体系都有一个相对固定的最大单层分散容量,即“单层分散阈值”。这说明焙烧分散样品氯化钙在

大球硅胶上的单层分散阈值为 $0.2 \sim 0.3\text{ g/g}$ 。

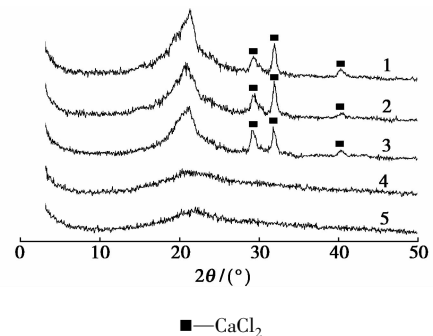


担载量:1— 0.4 g/g ;2— 0.3 g/g ;3— 0.2 g/g ;4—纯硅胶

图2 不同担载量样品在 500°C 焙烧后的XRD谱图

2.1.3 担载量对微波样品单层分散的影响

图3为微波样品的XRD谱图。由图3可见,担载量从 0.4 g/g 到 0.6 g/g 的各样品中, CaCl_2 的晶相特征峰仍然存在,说明微波样品中 CaCl_2 在大球硅胶上的最大单层分散阈值小于 0.4 g/g 。担载量为 0.3 g/g 的样品与纯硅胶相比都只有硅胶的特征面包峰,这说明氯化钙以单层形式分散在硅胶的内外面。因此,微波分散样品的单层分散阈值为 $0.3 \sim 0.4\text{ g/g}$ 。



担载量:1— 0.6 g/g ;2— 0.5 g/g ;3— 0.4 g/g ;4— 0.3 g/g ;5—纯硅胶

图3 不同担载量微波样品的XRD谱图

(上接第55页)

- [6] Allen K D. Preparation of 1,3-propanediol used in polyester production; US,5777182[P]. 1998-07-07.
- [7] Arhaucet S P. Preparation of 3-hydroxy propanol and 1,3-propanediol; US,5256827[P]. 1993-10-26.
- [8] Nair R V, Payne M S. Method for the production of 1,3-propanediol by recombinant organism; WO,9928480[P]. 1999-11-18.
- [9] Cheng K K, Liu D H, Sun Y, *et al.* 1,3-Propanediol production by klebsiella pneumoniae under different aeration strategies[J]. Biotechnol Lett, 2004, 26: 911-915.
- [10] 许赞珍, 欧先金, 郭妮妮, 等. 生物柴油副产物甘油的高附加值

利用[J]. 过程工程学报, 2008, 8(4): 695-702.

- [11] Zheng Z M, Xu Y Z, Liu H J, *et al.* Physiologic mechanisms of sequential products synthesis in 1,3-propanediol fed-batch-fermentation by klebsiella pneumoniae[J]. Biotechnol Bioeng, 2008, 100(5): 923-932.
- [12] Haas T, Neher A, Amtz D, *et al.* Process for the simultaneous production of 1,2- and 1,3-propanediol; US, 5426249[P]. 1995-06-20.
- [13] Wang K Y, Hawley M C, DeAthos S J, *et al.* Conversion of glycerol to 1,3-propanediol via selective dehydroxylation[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(13): 2913-2923. ■