

# Cu-ZnO 催化剂用于乳酸乙酯气相加氢制 1,2-丙二醇的研究

邓天舒<sup>1</sup>, 茆福林<sup>2</sup>, 周小平<sup>1,2</sup>

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院和材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009;  
2. 湖南大学化学化工学院化工系, 湖南 长沙 410082)

**摘要:** 在固定床反应器上考察了通过共沉淀法制备得到的一系列不同铜锌比的 Cu-ZnO 催化剂用于乳酸乙酯制 1,2-丙二醇的催化效果。研究发现铜锌比为 2:1 时, 催化剂具有较高的活性。在反应温度为 220℃ 和反应压力为 4.0 MPa 的条件下, 乳酸乙酯转化率达 99.2%, 1,2-丙二醇选择性达 92.5%。对催化剂进行了 BET、XRD、TPR 等表征, 初步研究了催化剂的结构与性能之间的关系。

**关键词:** 乳酸乙酯; 1,2-丙二醇; 催化加氢; Cu-ZnO

中图分类号: TQ214

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0079-04

## Vapor-phase hydrogenolysis of ethyl lactate to 1,2-propanediol over Cu-ZnO catalyst

DENG Tian-shu<sup>1</sup>, MAO Fu-lin<sup>2</sup>, ZHOU Xiao-ping<sup>1,2</sup>

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Vapor-phase hydrogenolysis of ethyl lactate to 1,2-propanediol is performed over a series of Cu-ZnO catalysts with different Cu/Zn ratio prepared by co-precipitation method in a fixed-bed reactor. The results show that the catalyst with Cu/Zn ratio of 2:1 has highly activity. 99.2% Conversion of ethyl lactate and 92.5% selectivity to 1,2-propanediol are achieved under the condition of 220°C and 4.0 MPa. The copper catalysts are characterized by BET, XRD and TPR. The relationship between the catalyst's structure and its performance is studied preliminarily.

**Key words:** ethyl lactate; 1,2-propanediol; catalytic hydrogenolysis; Cu-ZnO

1,2-丙二醇是一种无毒且需求量很大的化工原料, 主要用于不饱和聚酯树脂、食品、医药、化妆品、香料、防冻剂、洗涤剂等行业<sup>[1-3]</sup>。目前的 1,2-丙二醇是用环氧丙烷在高温高压下直接水合制备的<sup>[1-2]</sup>。该合成路线条件较苛刻, 原料环氧丙烷来源于石油化工产品丙烯, 生产过程需要使用化学剂量的次氯酸和 CaO, 既不可持续也不环保, 因此急需探索一条绿色可持续的生态路线生产 1,2-丙二醇。

乳酸氢解制 1,2-丙二醇被认为是一个有希望的、环境友好的路线<sup>[4-5]</sup>。在氢解乳酸的催化剂研究中, 铜基催化剂表现出了优良的催化活性。例如, Bowden 等<sup>[6]</sup>以 Cu-Cr 为催化剂, 在 25~150℃ 的温度下得到了大于 80% 的 1,2-丙二醇收率, 但其使用了非常高的反应压力 (>25 MPa) 和很大的催化剂用量。直到 Cortright 等<sup>[1]</sup>使用 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂进行气相氢解, 才能在比较温和的条件 (200℃, 0.72 MPa) 下进行乳酸氢解反应, 但是为了使该反应能在

较低的压力下获得较好的加氢效果, 采用了较高的氢酯比 (146:1 mol/mol) 与较低的液体空速 (WHSV = 0.02 h<sup>-1</sup>)。Simonov 等<sup>[7]</sup>研究了 Cu 负载在不同载体上对乳酸加氢的催化性能, 发现活性最高的是硅孔雀石类的羟基硅铜, 负载量 (质量分数) 在 45.5%。他们采用固定床反应器, 在 473 K、常压和空速为 0.08 h<sup>-1</sup> 时, 得到了 95% 的乳酸转化率和 65% 的 1,2-丙二醇选择性。

从以上的研究可以看出, 铜催化剂在氢解乳酸及其酯制 1,2-丙二醇方面有很高的收率, 而最近有人报道了 Cu-ZnO 催化剂在甘油加氢制 1,2-丙二醇方面也取得了不错的效果<sup>[8-9]</sup>, 但目前尚无 Cu-ZnO 催化剂氢解乳酸乙酯的研究。本实验研究了不同铜锌摩尔比的 Cu-ZnO 催化剂在氢解乳酸乙酯制 1,2-丙二醇的催化性能, 优化了 Cu-ZnO 催化剂的最佳反应条件, 并对催化剂进行了表征, 探索了催化剂的物化性质与催化活性的关系。

收稿日期: 2010-12-16

基金项目: 材料化学工程国家重点实验室项目 (PJ389011220)

作者简介: 邓天舒 (1985-), 男, 硕士生, tianshudeng@163.com; 周小平 (1964-), 男, 教授, 博士生导师, 长期从事催化、组合化学和新流程开发领域的研究工作, 通讯联系人, 13857289055, hgx2002@hnu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

乳酸乙酯(AR)、硝酸铜(AR)、硝酸锌(AR)和碳酸钠(AR)分别从国药集团化学试剂有限公司、广东光华化学厂有限公司、汕头市西陇化工厂有限公司和上海久亿化学试剂有限公司购买。

程序升温控温柜(LU-960M)、液相高压恒流泵(WZS-50F)和气相色谱仪(GC-2010)分别从厦门安东电子有限公司、浙大医学仪器有限公司和日本岛津公司购买。

### 1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Cu-ZnO 催化剂。将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  按不同比例配成水溶液 A, 把  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  配成水溶液 B。将 A 和 B 两种溶液用分液漏斗并流滴加混合形成沉淀, 通过调节漏斗流速使 pH 一直控制在 8 附近, 反应在油浴锅中于  $70^\circ\text{C}$  下进行, 并使用磁力搅拌子搅拌。在滴加完毕后, 样品保持在  $70^\circ\text{C}$  下搅拌 4 h, 然后抽滤, 并用去离子水将  $\text{Na}^+$  清洗干净, 然后在干燥箱中于  $110^\circ\text{C}$  下烘 12 h, 在马弗炉中于  $450^\circ\text{C}$  下焙烧 3 h, 自然降温到室温后取出, 制成 20~50 目的颗粒备用。

### 1.3 催化剂的表征

**比表面和孔结构:** 催化剂的比表面和孔结构是在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 物理吸附仪上采用  $\text{N}_2$  吸附-脱附法测定的, 在测定前, 首先对样品进行抽真空处理, 以除去分子筛及孔道中吸附的水分及气体, 然后对样品进行分析。

**XRD:** 催化剂的 X 射线衍射(XRD)采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定, 在实验中采用 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线( $\lambda = 1.5418 \text{ nm}$ )为光源, 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ , 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

**TPR:** 催化剂的程序升温还原(TPR)实验是在

BEL-CAT-82 型全自动催化剂特征分析仪上进行的, 在对样品进行程序升温还原测定时, 催化剂用量为 0.100 g, 催化剂首先在 Ar 气流中于  $473 \text{ K}$  下吹扫 60 min, 然后冷却到室温, 再以  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度从室温升至  $873 \text{ K}$ , 同时通入  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气流(质量分数 10% 的  $\text{H}_2$ ,  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )进行程序升温还原反应。

### 1.4 催化剂的活性评价

催化剂性能评价在自行设计的固定床反应装置(反应管直径 14 mm, 长 400 mm)上进行, 管式反应器内催化剂用量为 15 g, 管两端装填 25~45 目的石英砂。在  $300^\circ\text{C}$  常压下以  $100 \text{ mL/h}$  的速率通  $\text{H}_2$  还原活化 4 h, 然后升至一定压力, 用高压泵控制乳酸乙酯的流量, 用质量流量控制器控制  $\text{H}_2$  的流量, 物料混合后经预热器预热为气态进入反应管进行加氢反应, 在反应管出口收集产物。产物用岛津 GC-2010 气相色谱仪分析, 采用校正因子法计算各物质的含量。评价指标为乳酸乙酯转化率和 1,2-丙二醇的选择性的高低。液相产物经 GC-MAS 检测, 其副产物主要为丙酮、甲醇、异丙醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酸乙酯、正丙醇、丙酮醇和醇类分子间脱水生成的醚类物质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu/Zn 摩尔比对 Cu-ZnO 催化剂催化性能的影响

为了优化催化剂的成分, 首先考察了 Cu-ZnO 催化剂的 Cu/Zn 摩尔比对乳酸乙酯加氢的影响, 结果如表 1 所示。表 1 显示随着铜含量的增加乳酸乙酯的转化率和 1,2-丙二醇的选择性都在增加, 但当 Cu/Zn 摩尔比超过 2:1 时, 随着铜含量的进一步增加, 催化剂的活性又开始下降。催化剂的最佳 Cu/Zn 摩尔比为 2:1, 此时乳酸乙酯的转化率达到 99.2%, 1,2-丙二醇的选择性为 92.5%。在更高的

表 1 Cu/Zn 摩尔比对催化剂反应性能的影响

催化剂	比表面/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm	孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	乳酸乙酯转化率/%	1,2-丙二醇选择性/%	1,2-丙二醇产率/%
Zn	9.7885	0.089083	36.5868	35.2	12.5	4.4
$n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=1:1$	19.7935	0.116755	25.2179	34.6	23.2	8.0
$n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=1.5:1$	14.3742	0.105405	45.7876	72.5	40.8	29.6
$n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=2:1$	19.2172	0.091224	36.7444	99.2	92.5	91.8
$n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=2.5:1$	17.2564	0.103611	43.6666	82.1	60.2	49.4
$n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=3:1$	20.7348	0.079601	17.9333	48.1	20.1	9.7
Cu	15.2531	0.062383	19.1401	39.4	26.3	10.4

注: 反应在 4.0 MPa,  $220^\circ\text{C}$  下, 氢酯摩尔比 18, 液体空速  $0.2 \text{ h}^{-1}$ 。

铜含量时,乳酸乙酯的转化率降低可能是因为 ZnO 的量不充分, CuO 分散不好, CuO 自己形成大晶体活性降低。从上面的分析可以看出 Cu/Zn 摩尔比对于 Cu-ZnO 催化剂的催化加氢性能的影响很明显。由 Cu/Zn 摩尔比为 2:1 时的催化效果与先前文献报道的其他催化剂催化效果相比,显示了该催化剂对反应物的极高的转化率和对产物极高的选择性。

## 2.2 反应压力对 Cu-ZnO 催化剂催化性能的影响

反应压力是催化反应工艺条件中最重要的参数之一,对反应的转化率和选择性有很大的影响,所以本研究考察了反应压力对铜锌摩尔比为 2:1 的 Cu-ZnO 催化剂的催化性能的影响。实验结果如表 2 所示,在压力从 1 MPa 增加到 5.0 MPa 时,乳酸乙酯的转化率逐渐升高,1,2-丙二醇的选择性也随之升高,但在超过 4.0 MPa 后,1,2-丙二醇的得率变化不大,所以反应压力为 4.0 MPa 较为适宜。

表 2 反应压力对催化剂反应性能的影响

反应压力/ MPa	乳酸乙酯 转化率/%	1,2-丙二醇 选择性/%	1,2-丙二醇 产率/%
1	63.5	70.1	44.5
2	71.9	74.4	53.5
3	85.2	83.1	70.8
4	99.2	92.5	91.8
5	99.3	92.6	92.0

注:反应温度 220℃,氢酯摩尔比 18,液体空速 0.2 h<sup>-1</sup>。

## 2.3 反应温度对 Cu-ZnO 催化剂催化性能的影响

在反应压力为 4.0 MPa 时,考察了铜锌摩尔比为 2:1 的 Cu-ZnO 催化剂在 160~240℃ 的催化性能。由表 3 可以看出,反应温度对催化反应的影响较大,随着反应温度的升高,乳酸乙酯转化率从 52.5% 升高到 99.6%,1,2-丙二醇的选择性则是先升高后降低。在反应温度为 220℃ 时,乳酸乙酯的转化率为 99.2%,1,2-丙二醇的选择性为 92.5%,此时,1,2-丙二醇的产率达到最高值 91.8%。

表 3 反应温度对催化剂反应性能的影响

反应 温度/℃	乳酸乙酯 转化率/%	1,2-丙二醇 选择性/%	1,2-丙二醇 产率/%
160	52.5	78.5	41.2
180	75.2	82.4	62.0
200	92.3	86.1	79.5
220	99.2	92.5	91.8
240	99.6	89.3	88.9

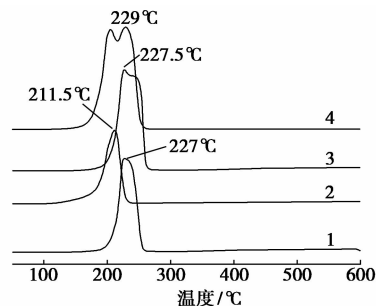
注:反应压力 4.0 MPa,氢酯摩尔比 18,液体空速 0.2 h<sup>-1</sup>。

## 3 表征

为了从机理上揭示 Cu-ZnO 催化剂在乳酸乙酯加氢反应中催化性能的本质,通过 TPR、XRD 等表征手段对催化剂的物化性质进行了表征。

### 3.1 TPR

图 1 为不同铜锌比催化剂的 TPR 曲线,从图 1 中可以很清楚的看到,铜锌摩尔比为 2:1 的催化剂最高峰的还原温度最低,仅 211.5℃,说明在铜锌摩尔比为 2:1,铜锌分布最为合理,使还原最为容易,这时催化剂也显示了最高的催化活性。当铜锌摩尔比超过 2:1 时,大峰旁边会出现另外一个明显的大峰,且随着铜含量的增加而增大,这表明随着铜含量的增加,会出现更难还原的铜物种,所以铜锌摩尔比为 2:1 是最为适宜的比例。

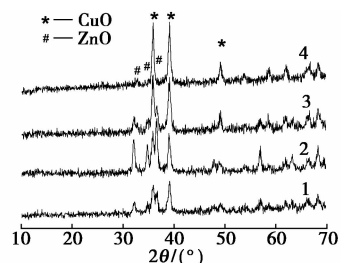


1— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=1:1$ ; 2— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=2:1$ ;  
3— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=3:1$ ; 4—Cu

图 1 不同 Cu/Zn 摩尔比的催化剂 TPR 表征

### 3.2 XRD

为了研究不同 CuO 含量的催化剂的活性物相的结构,揭示 CuO 含量与催化性能之间的构效关系,考察了不同 CuO 含量的催化剂在还原后的晶体结构,所得结果如图 2 所示。从图 2 可观察到,催化剂中仅含有 CuO 和 ZnO 晶体,没有任何的 Cu-Zn 混合的氧化物形态被检测到。随着铜含量的增加,



1— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=1:1$ ; 2— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=2:1$ ;  
3— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn})=3:1$ ; 4—Cu

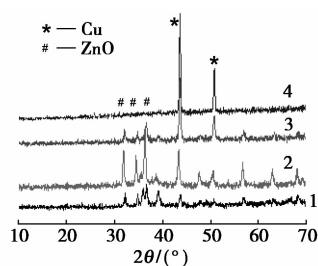
图 2 氢气还原前不同 Cu/Zn 摩尔比的  
催化剂 XRD 表征

由表 4 可看到 CuO 晶体颗粒大小从 14.3 nm 增加到 20.1 nm, CuO 的衍射峰 ( $2\theta = 35.1^\circ$ 、 $38.7^\circ$  和  $48.8^\circ$  等) 越来越强, 在铜锌摩尔比超过 2:1 时, 虽然 CuO 的衍射峰在持续增长, 但是 ZnO 的衍射峰 ( $2\theta = 31.9^\circ$ 、 $34.6^\circ$  和  $36.3^\circ$  等) 已经基本被覆盖, 可见, 要保持 CuO 和 ZnO 较好的分散, 必须使两者保持较好的比例, 而铜锌摩尔比为 2:1 正好形成这种合理的相互分散。

表 4 Cu-ZnO 催化剂和 CuO 摩尔比组分还原前后的微晶尺寸

	$n(\text{Cu}):$	$n(\text{Cu}):$	$n(\text{Cu}):$	Cu
	$n(\text{Zn}) =$	$n(\text{Zn}) =$	$n(\text{Zn}) =$	
	1:1	2:1	3:1	
$d_{\text{CuO}}/\text{nm}$ 还原前	14.3	14.7	18.5	20.1
$d_{\text{Cu}}/\text{nm}$ 还原后	25.7	24.8	26.2	32.6

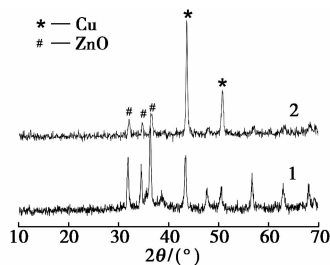
图 3 为经过  $300^\circ\text{C}$  氢气还原后具有不同铜含量的催化剂的 XRD 谱图。对照图 2 可以看出, 经过还原后, 氧化铜被还原成了铜, 这可由  $\text{Cu}^0$  的特征衍射峰 ( $2\theta = 43.3^\circ$  和  $50.6^\circ$ ) 的出现和 CuO 的特征峰 ( $2\theta = 35.1^\circ$ 、 $38.7^\circ$  和  $48.8^\circ$  等) 的消失证明, 且随着铜含量的增加,  $\text{Cu}^0$  的特征衍射峰越来越强, 当铜锌摩尔比超过 2:1 时, ZnO 的衍射峰 ( $2\theta = 31.9^\circ$ 、 $34.6^\circ$  和  $36.3^\circ$  等) 基本上消失, 只有当铜锌摩尔比为 2:1 时, Cu 和 Zn 有较好的互溶, 铜锌分布最为合理。这时铜晶体颗粒大小达到最小为 24.8 nm。



1— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn}) = 1:1$ ; 2— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn}) = 2:1$ ;  
3— $n(\text{Cu}):n(\text{Zn}) = 3:1$ ; 4—Cu

图 3 氢气还原后不同 Cu/Zn 摩尔比的催化剂 XRD 表征

图 4 为铜锌摩尔比为 2:1 的催化剂反应前后的 XRD 表征谱图, 由图可以看出, 在经过反应后的催化剂上,  $\text{Cu}^0$  的衍射峰增大, 而 ZnO 的衍射峰减小, Cu 晶粒大小由 24.8 nm 长大到 26.7 nm。这说明在反应中, Cu 晶粒会聚集的越来越大, 这使得催化剂活性会慢慢降低。



1—反应前的催化剂; 2—反应后的催化剂

图 4 反应前后的 Cu-ZnO 催化剂 XRD 表征

## 4 结论

(1) 通过考察不同铜锌比的 Cu-ZnO 催化剂在乳酸乙酯加氢制 1,2-丙二醇的反应中, 发现在铜锌摩尔比为 2:1 时, 催化剂活性最高, 在反应温度  $220^\circ\text{C}$ , 反应压力 4.0 MPa 和液体空速为  $0.2 \text{ h}^{-1}$  的反应条件下, 乳酸乙酯的转化率为 99.2%, 1,2-丙二醇的选择性为 92.5%。

(2) 通过 TPR、XRD 表征可以看出, 催化剂在铜锌摩尔比为 2:1 时, Cu 的分散较好, 铜锌分布最为合理, Cu 也最容易被还原, 这时催化剂能发挥最佳的催化性能。

## 参考文献

- [1] Cortright R D, Sanchez-Castillo M, Dumesic J A. Conversion of biomass to 1,2-propanediol by selective catalytic hydrogenation of lactic acid over silica-supported copper[J]. Appl Catal B: Environmental, 2002, 39(2): 353-359.
- [2] Chaminand J, Djakovitch L, Gallezot P, et al. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts[J]. Green Chem, 2004, 6(8): 359-361.
- [3] Dasari M A, Kiatsimkul P P, Sutterlin W R, et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 281(1/2): 225-231.
- [4] 闵恩泽. 利用可再生农林生物质资源的炼油厂——推动化学工业迈入“碳水化合物”新时代[J]. 化学进展, 2006, 18(2/3): 131-141.
- [5] Lipinsky E S, Sinclair R G. Is lactic acid a commodity chemical? [J] Chem Eng Prog, 1986, 82(8): 26-32.
- [6] Bowden E, Adkins H. Hydrogenation of Optically Active Compounds over Nickel and Copper-Chromium Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1934, 56(3): 689-691.
- [7] Simonov M N, Simakova I L, Parmon V N. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over copper-containing catalysts[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2009, 97(1): 157-162.
- [8] Wang Shuai, Liu Haichao. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts[J]. Catalysis Letters, 2007, 117(1/2): 62-67.
- [9] Balaraju M, Rekha V, Sai Prasad P S, et al. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2 Propanediol Over Cu-ZnO Catalysts[J]. Catalysis Letters, 2008, 126(1/2): 119-124. ■