

科研与开发

# Ni/AC 催化 $\alpha$ -羟基丙酮加氢制 1,2-丙二醇反应研究

余定华<sup>1,2</sup>, 李晓菲<sup>1</sup>, 初旭明<sup>3</sup>

- (1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210009;  
2. 南京凯汇工业科技有限公司, 江苏 南京 210009;  
3. 中国石化集团资产经营管理有限公司, 北京 100728)

**摘要:** 制备了一系列 Ni/AC 催化剂, 以  $\alpha$ -羟基丙酮催化加氢制备 1,2-丙二醇为目标反应, 系统考察了 Ni/AC 催化剂的制备条件和反应工艺条件, 结果表明催化剂的 Ni 负载量为 15%, 在 550℃ 下煅烧 4 h、H<sub>2</sub> 气氛 400℃ 还原 4 h 获得的催化剂为高分散的金属 Ni 物种, 所得催化剂在质量空速 1.4 h<sup>-1</sup>、反应温度 280℃、 $\alpha$ -羟基丙酮质量分数为 50% 的最优条件下, 转化率达到 70.6%, 1,2-丙二醇选择性为 96.2%。

**关键词:** 1,2-丙二醇;  $\alpha$ -羟基丙酮; 催化加氢; Ni/AC

中图分类号: TQ314.242

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)08-0035-04

## Catalytic hydrogenation of acetol into 1,2-propanediol over catalysts of Ni/activated carbon

YU Ding-hua<sup>1,2</sup>, LI Xiao-fei<sup>1</sup>, CHU Xu-ming<sup>3</sup>

- (1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Nanjing Kaihui Industrial Technology Co., Ltd., Nanjing 210009, China;  
3. Assets Management Co., Ltd., SINOPEC, Beijing 100728, China)

**Abstract:** A series of Ni/AC catalysts have been prepared and used as catalysts for hydrogenation of acetol to 1,2-propanediol. The results show that the optimal catalyst has been prepared under condition as follows: loading amount of Ni/AC 15%, calcined at 550℃ for 4 h, reduced at 400℃ for 4 h. The acquired catalysts are nickel metal with high dispersion. Under the optimal reacting conditions as reaction temperature of 300℃, WHSV of 1.4 h<sup>-1</sup>, and acetol concentration of 50%, the acetol conversion can reach 70.6% and the selectivity of 1,2-propanediol can be 96.2%.

**Key words:** 1,2-propanediol; acetol; catalytic hydrogenation; nickel/activated carbon

1,2-丙二醇(1,2-PDO)是重要的精细化工原料<sup>[1-3]</sup>,其传统生产过程是通过丙烯环氧化过程合成环氧丙烷,继而环氧丙烷经水合过程制得<sup>[4]</sup>。甘油是生物柴油生产的副产品,近年来甘油催化氢解合成1,2-丙二醇备受关注,所研究的催化剂包括 Ru、Pt、Pd、Rh、Cu-Cr、Cu-Zn、Cu-Al 等<sup>[5-7]</sup>,但是甘油直接氢解断裂 C—C 和 C—O 的活化能接近,过程中会产生大量副产物。通过工艺耦合开发甘油制 1,2-丙二醇路线对于推动甘油制 1,2-PDO 路线产业化有重要意义,研究者进行了大量研究<sup>[8-10]</sup>。笔者以 Ni/活性炭(AC)为催化剂,系统考察了催化剂负载量、催化剂焙烧温度和还原温度对催化性能的影响,XRD 技术研究了催化剂表明物相组成,同时考察了在 Ni/AC 催化剂体系中工艺条件对催化性

能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

称取一定质量的硝酸镍,加入定量的蒸馏水,待完全溶解后,放入活性炭颗粒(化学纯),使液体将活性炭颗粒完全浸没,室温搅拌浸渍 24 h 后,于 70℃ 下旋转蒸发干燥,于马弗炉 450℃ 焙烧 4 h,自然降温后取出。使用 20~40 目筛筛过后得到成型的催化剂。将制得的 NiO/AC 催化剂使用氢气进行还原,条件为使用高纯去氢气在 400℃ 下还原 4 h,所得催化剂为 Ni/AC,按 Ni 负载质量分数不同的催化剂标记为 X-Ni/AC (X = 5, 10, 15, 20, 25)。X 射线衍射(XRD)表征催化剂,采用德国 Bruker 公司

收稿日期:2010-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20906051);江苏省自然科学基金(BK2009478);南京工业大学学科基金重点项目

作者简介:余定华(1979-),男,博士,副教授,主要研究方向为生物质催化转化与生物分离过程,025-83172094, yudh@njut.edu.cn。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪。实验所用  $\alpha$ -羟基丙酮、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  为分析纯,蒸馏水为自制。

## 1.2 催化反应

催化反应在固定床反应系统中进行。将粒度为 20~40 目的催化剂 10.0 g 加入不锈钢反应器( $\Phi 18$  mm,壁厚为 3 mm)中,催化剂床层上下各加入高度为 20 mm 的石英砂床层预热, $\alpha$ -羟基丙酮水溶液经由恒流泵进料,在给定反应温度下稳定 2 h 后开始收集反应产物,产物定性分析根据标准物对照方法,定量分析使用气相色谱面积积分法(日本岛津 GC-2010 气相色谱仪)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 负载量对催化性能的影响

首先制备了不同负载量的 Ni/AC 催化剂,催化剂制备条件为 450℃ 下焙烧 4 h、400℃ 下  $\text{H}_2$  还原 4 h,所得催化剂进行羟基丙酮常压催化加氢研究,结果如表 1 所示。随着镍负载量的增加, $\alpha$ -羟基丙酮的转化率逐渐增加,但是转化率增幅逐渐减小,这说明随着负载量的持续增加,可利用的有效催化活性位并没有随之显著增加。而 1,2-PDO 的选择性没有显著变化,只是随着负载量的增加先增加后降

低而微小变化。综合考虑,负载 Ni 质量分数为 15% 的催化剂性能最好。

表 1 Ni/AC 负载量对催化性能的影响

负载质量 分数/%	$\alpha$ -羟基丙酮 转化率/%	转化率 增幅/%	1,2-PDO 选择性/%	1,2-PDO 收率/%
5.0	50.4	—	92.3	46.5
10.0	65.3	4.9	93.8	61.2
15.0	67.7	2.4	93.3	62.1
20.0	69.2	1.5	91.2	63.1
25.0	70.1	0.9	89.7	63.3

注:反应条件为质量空速为  $1.4 \text{ h}^{-1}$ ,450℃ 焙烧,反应温度 280℃。

### 2.2 焙烧温度对 Ni/AC 催化剂催化性能的影响

以 15-Ni/AC 催化剂为对象,研究了 400~650℃ 焙烧温度对催化剂性能的影响,结果如表 2 所示。随着焙烧温度增加, $\alpha$ -羟基丙酮的转化率呈先增加后降低的变化趋势,在 550℃ 转化率达到 70.7%,对比分析焙烧温度对 1,2-PDO 的选择性的影响,结果表明 1,2-PDO 的选择性也呈现类似的趋势,在 550℃ 其选择性达到了 96.3%。这可能是由于不同焙烧温度对 NiO 的存在状态和粒度大小产生的影响。综合考虑,催化剂宜采用 550℃ 焙烧。

(上接第 34 页)

- [10] 郭亚文,卢文玉,王敏,等. 甾体 11- $\beta$  羟化过程中底物溶解性的研究[J]. 药物生物技术,2004,11(1):29.
- [11] Schloser D, Irrgang S, Schmauder H P. Fermentation kinetics of free and immobilized *Penicillium raistrickii* able to perform the 15 $\alpha$ -hydroxylation of 13-ethyl-gon-4-ene-3,17-dione[J]. Acta Biotechnol, 1999,15:161.
- [12] Holland H L. The mechanisms of the microbial hydroxylation of steroids[J]. Chem Soc Rev,1982(2):371.
- [13] 黄海华,陈笑艳,崔洪霞,等. 采用微生物转化法合成 5-羟基普萘洛尔[J]. 药物生物技术,2001(8):268-271.
- [14] Hamada H, Miyamoto Y, Nakajima N, et al. Highly selective transformation by plant catalyze[J]. J Mol Catal B: Enzymatic, 1998,5(1):187-189.
- [15] Giri A, Dhingra V, Giri C, et al. Biotransformation using plant cell, organ cultures and enzyme system; Current trend and future prospects[J]. Biotechnol Adv,2001,19(3):175-199.
- [16] Suga T, Hirata T. Biotransformation of exogenous substrates by plant cell cultures[J]. Phytochemistry, 1990,29(8):2393-2406.
- [17] Ishihara K, Hamada H, Hirata T, et al. Biotransformation using plant cultured cells[J]. J Mol Catal B: Enzymatic, 2003,23(2):145-170.
- [18] Chai W, Hayashida Y, Sakamaki H, et al. The biocatalytic oxidation of thujopsene by plant cultured cells[J]. J Mol Catal B: Enzymatic, 2004,27(2):55-60.
- [19] Sakamaki H, Kitanaka S, Chai W, et al. Biotransformation of thujopsene by *Caragana chamlagu* [J]. Nat Prod, 2001,64:630-631.
- [20] 谢春峰,娄红祥. 天然产物的生物转化[J]. 天然产物研究与开发,2005,17(5):658-664.
- [21] 欧志敏,严琴英,杨根生. 生物转化法水解牛蒡子苷制备苷元[J]. 浙江工业大学学报,2009,37(6):629-633.
- [22] Dong A L. Active saponins on promoting NO emitting from Chinese materia medica *Radix Notoginseng* and their microbial transformation[D]. Beijing: Peking University Publishing House, 2001.
- [23] 王侃,鱼红冈,金凤燮. 芦丁- $\alpha$ -鼠李糖苷酶分离提纯及其酶性质[J]. 大连轻工业学院学报,2004,23(1):30-33.
- [24] Herman P L, Behrens M, Chakraborty S, et al. A three-component dicamba O-demethylase from *Pseudomonas maltophilia*, Strain DI-6; gene isolation, characterization, and heterologous expression[J]. J Biol Chem, 2005,280:24759-24767.
- [25] Xie L W, Wang G H, Zhang H, et al. Microbial biotransformation of water-insoluble herbimycin A to 11-hydroxy-(11-demethoxy)-herbimycin C by *Eupenicillium* sp. SD017[J]. J Mol Catal B: Enzym, 2010,62(1):76-80.
- [26] Kaufmann F, Wohlfarth G, Diekert G. Isolation of O-demethylase, an ether-cleaving enzyme system of the homoacetogenic strain MC [J]. Arch Microbiol, 1997,168:136-142. ■

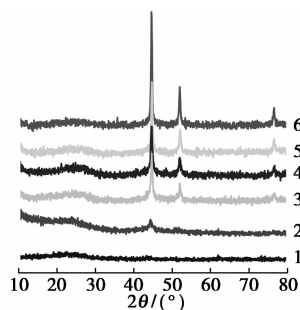
表 2 焙烧温度对 Ni/AC 催化剂催化性能的影响

焙烧温度/°C	$\alpha$ -基丙酮 转化率/%	1,2-丙二醇 选择性/%	1,2-丙二醇 收率/%
450	67.7	93.3	63.1
500	68.4	94.2	64.5
550	70.7	96.3	68.0
600	70.5	92.8	65.4
650	67.4	93.5	63.0

注: 反应条件为质量空速为  $1.4 \text{ h}^{-1}$ , 15-Ni/AC, 反应温度  $280^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 催化剂晶体结构

为了研究不同负载量催化剂表面活性物种的晶体结构, 进一步探讨催化剂的构效关系, 对经过  $550^\circ\text{C}$  焙烧 4 h、 $400^\circ\text{C}$  下  $\text{H}_2$  还原 4 h 的一系列催化剂进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示。AC 载体显示了无定形结构, 没有出现任何明显的衍射峰。随着 Ni 负载质量分数从 5% 逐渐增加到 25%, 催化剂的 XRD 表征结果逐渐显示出越来越明显的衍射峰, 根据标准谱图对照, 所得物相结构为立方相金属 Ni (PDF 01-1266), 这说明在所选择的催化剂还原条件能将催化剂表面的 NiO 还原为金属 Ni。同时对负载量和晶体结构衍射峰可以发现, 随着负载量增加, 金属 Ni 衍射峰逐渐尖锐, 说明催化剂表面的 Ni 逐渐呈现聚集的金属态, 表明能被反应物分子接近的活性位并没有随着负载量显著增加。



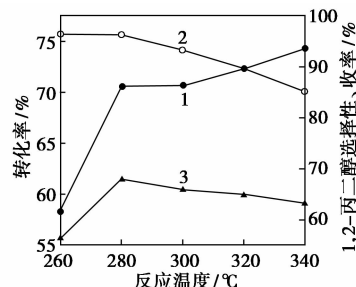
1—AC; 2—5-Ni/AC; 3—10-Ni/AC; 4—15-Ni/AC;  
5—20-Ni/AC; 6—25-Ni/AC

图 1 催化剂 XRD 表征图

### 2.4 反应温度对 Ni/AC 催化剂催化性能的影响

以 15-Ni/AC、 $550^\circ\text{C}$  焙烧、 $400^\circ\text{C}$  还原的样品为催化剂, 考察反应温度对羟基丙酮催化加氢反应性能的影响, 结果如图 2 所示。反应温度的升高对羟基丙酮的转化有利, 随着反应温度的升高羟基丙酮转化率逐渐增大。高温有利于反应物分子的活化, 从而单位时间内有更多的反应物分子实现了催化转

化。然而 1,2-PDO 的选择性随温度的变化趋势却呈现相反的趋势, 这说明羟基丙酮加氢生成 1,2-PDO 反应的活化能比相应的副反应的活化能低。综合考虑,  $280^\circ\text{C}$  是最优的反应温度。



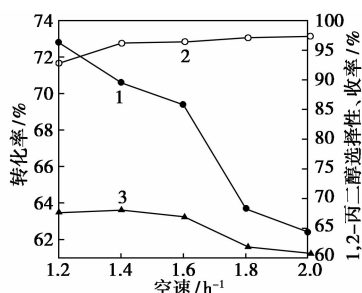
1—转化率; 2—选择性; 3—收率

质量空速为  $1.4 \text{ h}^{-1}$ , Ni/AC 负载量 15%, 焙烧温度  $550^\circ\text{C}$

图 2 反应温度对催化性能的影响

### 2.5 质量空速对催化性能的影响

以  $550^\circ\text{C}$  焙烧、 $400^\circ\text{C}$  下  $\text{H}_2$  还原的 15-Ni/AC 为催化剂, 考察质量空速对催化性能的影响, 结果如图 3 所示。随着空速增加, 反应物分子在催化剂表面停留时间逐渐减小, 羟基丙酮的转化率逐渐降低, 这说明对于羟基丙酮的催化转化, 需要较小的质量空速以满足反应物分子的充分活化。对比 1,2-PDO 的选择性和空速的关系可看出, 随着质量空速的增加, 1,2-PDO 的选择性逐渐增加, 这说明 1,2-PDO 的生成需要较短的接触时间, 同时验证了 1,2-PDO 分子的不稳定性, 过长的接触时间容易导致目标产物 1,2-PDO 的选择性降低。综合考虑, 质量空速为  $1.4 \text{ h}^{-1}$  时最合适, 1,2-PDO 的收率达到了 68.0%。



1—转化率; 2—选择性; 3—收率

反应温度  $280^\circ\text{C}$ , Ni 负载量为 15%, 焙烧温度  $550^\circ\text{C}$

图 3 质量空速对催化性能的影响

### 2.6 反应物浓度对催化性能的影响

和甘油脱水合成  $\alpha$ -羟基丙酮工艺相耦合, 在甘油脱水产物中  $\alpha$ -羟基丙酮的收率一般在 40% ~ 60%, 所以选择原料质量分数在 40% ~ 60%, 以  $550^\circ\text{C}$  焙烧、 $400^\circ\text{C}$  还原的 15-Ni/AC 为催化剂考察

反应物浓度对催化性能的影响,结果如表3所示。随着反应物浓度的增加, $\alpha$ -羟基丙酮转化率逐渐降低,1,2-PDO的选择性则先增加后降低,1,2-PDO的收率也呈现类似规律,因此宜采用质量分数为50%的反应物溶液。

表3 原料浓度对Ni/AC催化剂催化性能的影响

原料质量 分数/%	$\alpha$ -羟基丙酮 转化率/%	1,2-丙二醇 选择性/%	1,2-丙二醇 收率/%
40	72.4	90.4	65.5
45	70.8	92.4	65.4
50	70.6	96.2	68.0
55	68.7	94.7	64.8
60	65.4	95.0	62.1

注:反应条件为质量空速 $1.4\text{ h}^{-1}$ ,15-Ni/AC,反应温度 $280^\circ\text{C}$ ,煅烧温度 $550^\circ\text{C}$ 。

### 3 结语

用于 $\alpha$ -羟基丙酮催化加氢合成1,2-丙二醇的Ni/AC催化剂最佳制备条件为浸渍法制备, $550^\circ\text{C}$ 焙烧4 h、 $\text{H}_2$ 气氛 $400^\circ\text{C}$ 还原4 h,所制备的Ni负载量为15%的催化剂具有最优催化性能。以负载量为15%的Ni/AC催化剂为核心,考察了 $\alpha$ -羟基丙酮催化加氢合成1,2-丙二醇的最优工艺条件,结果表明反应温度为 $280^\circ\text{C}$ 、反应物质量分数50%、质量空速 $1.4\text{ h}^{-1}$ 条件下,负载量为15%的Ni/AC催化剂能获得最优的催化性能, $\alpha$ -羟基丙酮转化率为70.6%, $\alpha$ -羟基丙酮选择性为96.2%。

### 参考文献

- [1] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, *et al.* From glycerol to value-added products [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2007, 46: 4434-4440.
- [2] Behr A, Eilting J, Irawadi K, *et al.* Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10: 13-30.
- [3] 郑军. 1,2-丙二醇国内外生产现状及发展前景 [J]. *热固性树脂*, 2009, 24: 58-62.
- [4] Haas T, Jaeger B, Weber R, *et al.* New diol processes: 1,3-Propanediol and 1,4-butanediol [J]. *Applied Catalysis, A: General*, 2005, 280: 83-88.
- [5] Maris E P, Davis R J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249: 328-337.
- [6] Feng J, Wang J B, Zhou Y F, *et al.* Effect of base additives on the selective hydrogenolysis of glycerol over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Chemistry Letters*, 2007, 36: 1274-1275.
- [7] Mane R B, Hengne A M, Ghalwadkar A A, *et al.* Cu/Al nano catalyst for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 135: 141-147.
- [8] Yuan Z L, Wu P, Gao J, *et al.* Pt/solid-base: A predominant catalyst for glycerol hydrogenolysis in a base-free aqueous solution [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130: 261-265.
- [9] Chiu C W, Mohanprasad A D, Galen J S. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation [J]. *AIChE Journal*, 2006, 52: 3543-3548.
- [10] Akiyama M, Sato S, Takahashi R, *et al.* Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure [J]. *Applied Catalysis, A: General*, 2009, 371: 60-66. ■

### 密友集团和浙江丰利结成合作伙伴 全方位提供粉体工程解决方案

2010年7月23日,密友集团有限公司和浙江丰利粉碎设备有限公司正式签署合作框架协议,结成“亲家”,成为紧密型长期战略合作伙伴,致力提供粉体工程全方位解决方案。

两家行业名企的强强联合,将为改变目前粉碎设备行业市场混乱、低价竞争的不良局面,构建健康有序的发展氛围,打造行业强有力的联销平台,铸造行业航母,为中国的超细粉体工程事业发展开辟新的途径。

密友集团拥有16条超细粉碎分级示范线,及深冷粉碎和惰性气体保护闭路循环粉碎生产线;拥有现代化加工及检测设备218套,通过ISO9001:2008国际质量体系认证,以及CE认证;与德国、英国等国内外高等院校、科研机构紧密合作,建有4个国家实验基地,3个产学研合作基地,致力于气流粉碎机、搅拌研磨机、微米分级机等高新技术产品的研发,获得55项国家专利。

浙江丰利是机械式粉碎设备的行业龙头企业,全国颗粒表征与分检及筛网标委会超微粉碎设备工作组秘书长单位,闻名海内外的成套超微粉体设备生产基地。组建有省级重点粉体工程高新技术研发中心,引进了德国先进粉碎设备技术;并与多家知名高等院校、科研院所携手,联合开发超细粉体工程产业化技术;拥有完善的制造设备及测试设施,具有承接项目设计、开发、制造及成套设备安装、调试

一条龙“微纳米粉体交钥匙工程”的能力。

在长达5年的合作期间,双方将在粉体工程领域进行全方位深度合作:

#### 一是共铸行业品牌

双方依托各自的品牌优势、科研优势和产品优势,优势互补,取长补短,强强联合,打造粉碎设备行业最知名的行业品牌,立足国内,进军国际市场。

#### 二是共揽工程项目

以双方联合的综合实力承揽大型粉体工程项目,为客户提供全方位解决方案,“一揽子”全程优质服务。

#### 三是共搭产销平台

在尊重各自知识产权保护的前提下,双方承诺只对外销售各自双方产品,坚决不生产对方产品。在产供销中做到信息资料共享,双方报价一致,合作联销,利益共享。

#### 四是共建展示中心

双方拟在上海,共同出资共建粉体工程中心,销售中心,联合展示双方精品,合作开发高端技术产品。

#### 五是共设股份公司

在双方合作取得一定成效后,共建联合体,通过对双方企业部分资本与生产要素的优化配置,实施资本经营战略,力争在二三年时间内包装上市。(吴宏富)