

## 技术进展

## 1,3-丙二醇的生产技术

白雪峰<sup>1,2</sup>

(1.大连理工大学化工学院,辽宁大连 116012; 2.黑龙江省石油化学研究院,黑龙江哈尔滨 150040)

**摘要:**综述了环氧乙烷羰基化法、丙烯醛水合加氢法和微生物发酵法生产 1,3-丙二醇工艺路线的原料、催化体系、工艺过程及研发状况。比较了 3 种工艺路线的工艺特征、装置投资和生产成本。指出环氧乙烷羰基化法原料易得、成本较低,但技术难度大、设备投资大;丙烯醛水合加氢法成本略高,但反应条件缓和、技术开发相对容易,且拥有丙烯醛生产技术和基础;微生物发酵法反应条件温和、原料价廉易得、成本低,但距离工业化还有一定差距。

**关键词:** 1,3-丙二醇;聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT);生产技术

中图分类号:TQ223.162

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)06-0010-04

## Production technology of 1,3-propanediol

BAI Xue-feng<sup>1,2</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2.Heilongjiang Institute of Petrochemistry, Harbin 150040, China)

**Abstract:** The production technologies of 1,3-propanediol by hydroformylation of ethylene oxide, hydration and hydrogenation of acrolein, and corn fermentation are summarized from their material, catalyst system, process, development and production status. The technical characteristics, plant investments and production costs of above three technologies are compared. It is indicated from the introduction and comparison that there are some things worthy to be mentioned such as the abundant material and low cost, but extremely complex process and more investment needed for the technology of hydroformylation of ethylene oxide; and a little higher cost, gentle reaction conditions, relatively simple process for the technology of hydration and hydrogenation of acrolein with the integrated production technology of acrolein; and the gentle reaction condition, abundant and cheaper material, low cost for the technology of corn fermentation, it is still a long way to go for the industrialization.

**Key words:** 1,3-propanediol; polytrimethylene terephthalate (PTT); production technology

1,3-丙二醇(1,3-PDO)是聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)的主要原料。目前,具有工业应用前景的 1,3-PDO 生产工艺有 3 种,即环氧乙烷羰基化法(EO 法)、丙烯醛水合加氢法(AC 法)和以谷物为原料的微生物发酵法(MF 法)。前 2 种方法已实现工业化,后一种方法预计可在未来几年内实现工业化。笔者将介绍这 3 种 1,3-PDO 生产技术路线的进展情况。

## 1 环氧乙烷羰基化法

以环氧乙烷(EO)和合成气(CO/H<sub>2</sub>)为原料,通过羰基化和加氢反应合成 1,3-PDO。反应中可以添

加具有加氢作用的催化剂一步反应生成 1,3-PDO(一步法),也可先进行羰基化反应生成中间产物 3-羟基丙醛(3-HPA),再将 3-HPA 加氢生成 1,3-PDO(两步法)。

## 1.1 铑系催化剂体系

Hoechst-Celanese 公司<sup>[1]</sup>以铑和膦类化合物为主催化剂,酸或碱金属盐和水为助催化剂,进行羰基化反应。该催化剂体系的反应条件比较温和,产物收率较高(65%~78%),但需要酸和水作助催化剂,反应压力高、设备材质要求高、铑类催化剂价格高等因素都限制了其工业化。Union Carbide 公司<sup>[2]</sup>同样选用含铑催化剂体系,与 Hoechst-Celanese 公司工艺

比较,其工艺在催化剂体系和反应条件等方面有所改进,产物收率和时空产率等均有提高,但同样不能避免反应压力高、设备材质要求高、铑类催化剂价格高等缺点。

### 1.2 钴系催化剂

Shell Oil 公司<sup>[3-6]</sup>选用叔膦与羰基钴形成的复合物作催化剂。以羰基钴为催化剂进行羰基化反应时,不仅反应压力较高,催化效果不理想,而且催化剂极不稳定。而在羰基钴催化剂上链入部分氧化的叔膦配位体,可以改善羰基钴催化剂的催化性能。有机膦配体改性后的羰基钴催化剂的稳定性和催化性能有明显的提高,反应可在中等压力下进行,但加入有机膦配体会提高催化剂的成本,同时提高催化剂的制备复杂程度。在 Shell 工艺路线中,选用叔膦与羰基钴的复合物为催化剂,避开了无机酸,降低了反应压力对设备材质的要求,而且催化剂价格也有较大幅度降低,为环氧乙烷羰基化法生产 1,3-PDO 工艺的进一步工业化奠定了基础。

### 1.3 国内研究近况

中国科学院兰州化学物理研究所和上海石化股份公司研究院<sup>[7]</sup>,以钴盐和有机膦配体为主催化剂、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为促进剂、醋酸钴/盐酸/磷酸为助催化剂,甲苯/氯苯为溶剂,于 110~150℃、11~13 MPa 条件下进行 EO 与  $\text{H}_2/\text{CO}$  的羰基化反应,EO 的转化率和 3-HPA 的选择性分别为 70%~80%和 85%~92%。目前未见放大试验报道。

## 2 丙烯醛水合加氢法

### 2.1 丙烯醛水合反应

Degussa 公司<sup>[8]</sup>以有机酸和有机胺组成的缓冲溶液为催化剂,控制反应液的 pH 值为 3~4.5,进行水合反应,丙烯醛的转化率和 3-HPA 的选择性分别为 60.7%和 80.3%;DuPont 公司<sup>[9]</sup>以亚氨基二乙酸、亚氨基二丙酸、亚氨基二甲基磷酸及 N-磷酰基甲基甘氨酸和其盐组成缓冲液作催化剂,丙烯醛的转化率可达 93%,3-HPA 的选择性可达 62%。Hoechst-Celanese 公司<sup>[10]</sup>以微孔沸石作催化剂,丙烯醛的转化率为 50%~60%,3-HPA 的选择性可达 90%。Degussa 公司<sup>[11-12]</sup>选用  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  作催化剂,丙烯醛的转化率和 3-HPA 的选择性分别可达到  $(50 \pm 2)\%$ 和  $(81 \pm 2)\%$ ;以含亚甲基亚胺二乙酸锚合官能团的聚苯乙烯/二乙烯基苯型阳离子交换树脂作催化剂,丙烯醛的转化率和 3-HPA 的选择性分别为 88%~90%和 81%~85%。DuPont 公司<sup>[13]</sup>选

用聚酰胺/聚羧酸型树脂作催化剂进行水合反应,发现此类树脂具有树脂交换体积变化小和交换容量可通过提高羧酸官能团密度来进行大范围调节的特点,有利于工业装置。日本触媒公司<sup>[14]</sup>在氨基磷酸类螯合型树脂上负载 0.01%~1%的铅,可以有效地抑制 3-HPA 进一步反应,提高 3-HPA 的选择性,最高可达 91%;在丙烯醛水溶液中加入 1%~2%的二元醇(如 1,3-PDO),同样具有抑制副反应的作用;如果两者相互配合,3-HPA 的选择性可达到 99%。DuPont 公司<sup>[15]</sup>在反应液中加入 10~5 000  $\mu\text{g}/\text{g}$  的羧酸(如丙酸),调节反应液的 pH 值为 4~5,可有效抑制反应中聚合物的生成,延长催化剂的使用寿命。

综上所述,可知固体酸催化剂不仅可以较好地实现催化水合反应,而且易于进行产品与催化剂的分离,是较为理想的催化剂,其中以螯合型树脂催化剂最适宜。

### 2.2 3-羟基丙醛的加氢反应

Dairen Chemical 公司<sup>[16]</sup>以改进的 Raney 镍为催化剂,进行 3-HPA 的加氢反应,3-HPA 的转化率和 1,3-PDO 的选择性均达到 99%以上,但由于 Raney 镍的强度低、颗粒细、易流失、产物与催化剂分离困难,限制了其在工业化生产中的应用。Degussa 公司<sup>[17]</sup>以  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  为催化剂,反应效果较好。为了降低加氢反应产物中羰基的含量,采用两段加氢的方式进行。经两步加氢反应后,3-HPA 的转化率和 1,3-PDO 的选择性均接近 100%,达到聚合级 1,3-PDO 产品要求。DuPont 公司<sup>[18]</sup>以  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  为催化剂,进行 3-HPA 的加氢反应,3-HPA 的单程转化率可达到 98.7%以上,1,3-PDO 的选择性可达 99%以上,一步加氢效果较好,反应液中 HPA 的残留量可降至 300  $\mu\text{g}/\text{g}$  以下。此外,DuPont 公司<sup>[19]</sup>分别以贵金属(Pt、Pd、Rh)/活性炭和贵金属(Pt、Pd、Rh)/金属氧化物为催化剂,进行两段加氢反应,两段加氢后 3-HPA 转化率可达到 100%,产品中羰基的含量最低达到 100  $\mu\text{g}/\text{g}$  以下。

综上所述,以镍类催化剂作加氢催化剂,通过控制不同反应温度,进行两段加氢反应,不仅可降低加氢成本,而且达到理想的加氢效果。

### 2.3 4-氧代-1,7-庚二醇的水解反应

在丙烯醛水合加氢过程中,副产品 4-氧代-1,7-庚二醇(OD)约占 1,3-PDO 的 10%。Degussa 公司<sup>[20]</sup>以 HZSM-5 沸石为催化剂,在固定床反应器中进行连续水解反应,OD 的转化率可达到  $(60 \pm 5)\%$ ,1,3-PDO 的选择性可达到  $(70 \pm 3)\%$ 。

## 2.4 国内研究近况

黑龙江省石油化学研究院采用改性的阳离子树脂作催化剂进行丙烯醛水合反应,丙烯醛的转化率和 3-HPA 的选择性可达到 85% 以上<sup>[21]</sup>;在固定床反应器中,以 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 为催化剂,3-HPA 的转化率和 1,3-PDO 的选择性均大于 99%<sup>[22]</sup>,目前正在进行中试。上海石化股份公司研究院也采用改性的阳离子树脂为催化剂进行水合反应;而加氢反应催化剂则采用改性 Raney 镍,在釜式反应器内进行 3-HPA 加氢反应,3-HPA 的转化率和 1,3-PDO 的选择性均大于 99%<sup>[23]</sup>。

## 3 微生物发酵法

微生物发酵法以谷物为原料,通过发酵得到葡萄糖或甘油,再经过生物工程处理来生产 1,3-PDO。该法主要有 2 条路线:美国 DuPont 和 Genencor 公司合作研究开发的,利用基因工程菌将葡萄糖转化为 1,3-PDO;欧共体国家(如 GBF、Henkel、Gottschalk 等公司)开展用肠道细菌和梭状芽孢杆菌将甘油转化为 1,3-PDO。

### 3.1 甘油生物转化生产 1,3-PDO

甘油的生物转化在厌氧条件下发生,能将甘油转化为 1,3-PDO 的微生物主要是几种细菌<sup>[24]</sup>。肺炎杆菌和丁酸梭状芽孢杆菌具有较高的甘油转化率和 1,3-PDO 生产能力,因而受到更多的关注。

甘油生物转化成 1,3-PDO 为歧化反应<sup>[25]</sup>。1,3-PDO 的产率主要取决于代谢路径(包括丙酮酸酯的代谢)的选择和烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD)平衡的调节。在整个甘油代谢过程中,还原态和氧化态的 NAD 必须保持恒定,才能保证代谢的正常进行。在甘油代谢过程涉及的各种酶中,甘油脱水酶是限速酶,决定了甘油的消耗速率,主要是因为 3-HPA 的积累会对细胞造成毒害;二羟基酮激酶的作用是使二羟基酮磷酸化,进入二羟基酮代谢,为细胞生长提供能量。为提高甘油发酵的生产能力,采用细胞连续发酵,可提高生产强度,但产物中 1,3-PDO 的浓度相对较低。从目前的研究结果看,甘油发酵工艺工业化前,还需要在提高最终产物浓度和细胞重复使用率已获得高生产能力,降低产品提取成本等方面进一步完善。

### 3.2 葡萄糖生物转化生产 1,3-PDO

目前,从自然界分离获得的菌种只能以甘油为碳源,但甘油价格较高,在生产成本上还难以与化学合成方法竞争,因此 Genencor 公司选用更廉价的碳

源<sup>[26]</sup>。以葡萄糖或果糖为原料,生产 1,3-PDO 相当难,为了直接利用糖生产 1,3-PDO 以降低微生物发酵法的成本,Biebl 等<sup>[27]</sup>以葡萄糖为辅助底物,利用 1,3-PDO 生产菌进行发酵,但由于高浓度葡萄糖对菌体生长有抑制作用,因此只能在较低浓度下加葡萄糖,在一定程度上限制了最终产物浓度的提高。DuPont 公司<sup>[28]</sup>采用混合菌,由甘油生产菌将葡萄糖转化为甘油,再由 1,3-PDO 生产菌将甘油转化为 1,3-PDO,但由于 2 种菌的培养条件存在差异,给优化控制带来一定的困难,仍需要进一步深入进行研究。

DuPont 和 Genencor 公司则利用基因工程菌的构建,将生成甘油的基因和生成 1,3-PDO 的基因重组克隆到一个宿主细胞中,有效地提高了 1,3-PDO 的产率,实现了葡萄糖一步发酵生成 1,3-PDO<sup>[29]</sup>。实现该工艺的方式有 3 种:将可转化甘油为 1,3-PDO 的基因 dhaB 和 dhaT 克隆到甘油生产菌中;将可转化糖为甘油的基因 GPPI/2 克隆到 1,3-PDO 生产菌中;将 dhaB、dhaT、GPPI/2 克隆到其他以葡萄糖为底物的微生物细胞中进行表达。目前,该工艺已有所突破,2002 年 DuPont 公司与 Tate & Lyle 公司、Genencor 公司合作,利用葡萄糖生物转化技术建立起 45.4 t/a 1,3-PDO 中试装置并投入运转。预计在 2004 年实现以湿磨玉米为原料,利用基因工程菌商业化生产 1,3-PDO。我国清华大学、大连理工大学和中国农业大学等单位已开展甘油生物转化法生产 1,3-PDO 技术的研发工作,并已取得了阶段性的成果,但与国外还有一定差距。

## 4 技术与经济效益分析

EO 法和 AC 法已建立万吨级的生产装置,技术成熟可行,而 MF 法(特别是葡萄糖连续发酵法)还需要进一步研发,才可实现工业化生产。参照美国海湾投资标准和原料价格,对采用以上 3 种技术建设 2.5 万 t/a 的 1,3-PDO 生产装置的投资和生产成本进行估算(见表 1)。

表 1 2.5 万 t/a 生产装置的投资和生产成本

经济指标	丙烯醛水 合加氢法	环氧乙烷 羰基化法	微生物发酵法	
			甘油连续 发酵法	葡萄糖连 续发酵法
投资/亿美元	0.665	0.896	0.835	0.835
生产成本/(美元·t <sup>-1</sup> )	1450	1266	1088	1646
生产成本 + 20% 投资 回报/(美元·t <sup>-1</sup> )	1982	1983	2136	1578

总之,EO法的设备投资大,技术难度高,特别是催化剂的制备较难,但原料易得、产品成本较低,该路线可进行研究开发;AC法的产品成本略高,但反应条件比较缓和,技术开发相对容易,我国又有丙烯醛生产技术和基础,可望在有关部门努力下研制开发出1,3-PDO;MF法具有条件温和、原料价廉易得、成本低等特点,是一种比较具有发展前景的1,3-PDO生产路线,但距离工业化还有一定的差距,国内研究开发则相差更大。

### 参考文献

- [1] Hoechst-Celanese Corporation. Process for making 1,3-diols from epoxides[P]. US 5053562, 1991 - 10 - 01.
- [2] Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation. Catalysts and processes useful in producing 1,3-diols and/or 3-hydroxyaldehydes [P]. US 5449653, 1995 - 09 - 12.
- [3] Shell Oil Company. Process for preparing 1,3-propanediol [P]. US 5770776, 1998 - 06 - 23.
- [4] Shell Oil Company. Process for preparing alkanediols [P]. US 5841003, 1998 - 11 - 24.
- [5] Shell Oil Company. Purification of 3-hydroxy-propanal [P]. US 5986145, 1999 - 11 - 16.
- [6] Shell Oil Company. Process for preparing alkanediols [P]. US 6180838, 2001 - 01 - 30.
- [7] 中国科学院兰州化学物理研究所. 环氧乙烷羰基合成3-羟基丙醛和1,3-丙二醇方法[P]. CN 1299803, 2001 - 06 - 20.
- [8] Degussa Aktiengesellschaft. Process for the preparation of 3-hydroxyalkanals [P]. US 5284979, 1994 - 02 - 08.
- [9] E I du Pont de Nemours and Company. Process for preparing 3-hydroxyalkanals [P]. US 5962745, 1999 - 10 - 05.
- [10] Hoechst-Celanese Corporation. Method for the manufacture of 1,3-propanediol [P]. US 5093537, 1992 - 03 - 03.
- [11] Degussa Aktiengesellschaft. Process for the production of 3-hydroxyalkanals [P]. US 5276201, 1994 - 01 - 04.
- [12] Degussa Aktiengesellschaft. Method for the production of 1,3-propanediol [P]. US 5171898, 1992 - 12 - 15.
- [13] E I du Pont de Nemours and Company. Process for the production of 1,3-propanediol [P]. US 6140543, 2000 - 10 - 31.
- [14] Nippon Shokubai Co, Ltd. Process of Producing Hydroxyalkanal [P]. US 5811591, 1998 - 09 - 22.
- [15] E I du Pont de Nemours and Company. Process for the preparation of 3-hydroxypropanal [P]. US 6284930, 2001 - 09 - 04.
- [16] Dairen Chemical Corporation. Modified Raney nickel catalyst and a process for preparing diols by using the same [P]. US 5888923, 1999 - 03 - 30.
- [17] Degussa Aktiengesellschaft. Process for the preparation of 1,3-propanediol by the hydrogenation of hydroxypropionaldehyde [P]. US 5364984, 1994 - 11 - 15.
- [18] E I du Pont de Nemours and Company. Process for the production of 1,3-propanediol by hydrogenating 3-hydroxypropionaldehyde [P]. US 6232511, 2001 - 05 - 15.
- [19] E I du Pont de Nemours and Company. Catalytic hydrogenation of 3-hydroxypropanal to 1,3-propanediol [P]. WO 01/09069, 2001 - 02 - 08.
- [20] Degussa Aktiengesellschaft. Process for the preparation of 1,3-propanediol [P]. US 5364987, 1994 - 11 - 15.
- [21] 黑龙江省石油化学研究院. 丙烯醛水合制备3-羟基丙醛的方法 [P]. CN 1369471, 2002 - 09 - 18.
- [22] 黑龙江省石油化学研究院. 浸渍法制备3-羟基丙醛加氢催化剂的方法 [P]. CN 1363544, 2002 - 08 - 14.
- [23] 徐泽辉, 郭世卓, 王佩林. [J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(12): 21 - 24.
- [24] 修志龙. [J]. 微生物学通报, 2000, 27(4): 300 - 302.
- [25] Roquette Freres. Process for the production of 1,3-propanediol by fermentation [P]. US 6406895, 2002 - 06 - 18.
- [26] Genencor International, Inc. Method for the recombinant production of 1,3-propanediol [P]. US 6136576, 2000 - 10 - 24.
- [27] Biebl H, Menzel K, Zeng A P, et al. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 52: 289 - 297.
- [28] E I du Pont de Nemours and Company. Process of making 1,3-propanediol from carbohydrates using mixed microbial cultures [P]. US 5599689, 1997 - 02 - 04.
- [29] E I du Pont de Nemours and Company. Method for the production of 1,3-propanediol by recombinant organisms comprising genes for vitamin B12 transport [P]. US 6432686, 2002 - 08 - 13. ■

## 欢迎订阅《全国拟在建项目汇编(2003-2004)化工卷》

为系统介绍“十五”期间国内拟在建项目的情况,本着为投资建设项目服务的原则,满足广大企业对建设项目信息的需求,扩大项目业主与工程咨询单位、施工企业、各类设备企业、建筑材料企业之间的交流与合作,中国拟在建项目网(北京华信捷投资咨询有限责任公司)等单位组织编撰了《全国拟在建项目汇编(2003-2004)》一书。该书按行业分为六卷,分别为化工卷、水利卷、电力卷、环保卷、交通卷和冶金矿山卷。

《化工卷》包括以下内容:

- (1) 化工行业拟在建项目精选,包括石油化工类、基本有机化工及原料类、无机化工类、精细化工类、医药类、化学试剂和助剂类以及化工建材及设备类;
- (2) 化工行业“十五”投资规划与政策;
- (3) 推荐各行业优秀的设备供应商与服务单位;
- (4) 招商引资项目专题。

《化工卷》定价为200元,另每本加收邮费20元,订购者可来函来电索要订单,电话:010-64444090/4095转839,837~841, E-mail: husm@cheminfo.gov.cn, 联系人:胡世明。