

# 糠醇加氢制备四氢糠醇的新型镍基催化剂

闫艳娇 陈晓春 肖楠

(北京化工大学化工学院, 北京 100029)

**摘要:**开发了一种镍基催化剂,该催化剂用于糠醇加氢制备四氢糠醇时表现出良好的性能。实验考察了催化剂中载体含量和第二金属铜含量对催化剂性能的影响规律,结果显示当载体含量为 40%~60%,镍铜原子比为 6:1~3:1 时,催化剂性能最优,糠醇转化率高于 99.5%,四氢糠醇收率和选择性均高于 98%。

**关键词:**镍基催化剂;催化加氢;糠醇;四氢糠醇

中图分类号:TQ428.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0181-03

## A new Ni-supported catalyst for producing tetrahydrofurfuryl alcohol from furfuryl alcohol

YAN Yan-jiao, CHEN Xiao-chun, XIAO Nan

(Institute of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new Ni-supported catalyst for the hydrogenation of furfural alcohol (FA) to tetrahydrofurfural alcohol (THFA) was developed, and the related experimental studies were carried out. The catalyst with about 40%~60% of carrier loaded and 6:1~3:1 of the Ni/Cu atom ratio would have the best performance. Under the suitable operational conditions, the conversion of FA was above 99.5%, the yield and the selectivity of THFA was above 98%.

**Key words:** Ni-supported catalyst; catalytic hydrogenation; furfuryl alcohol; tetrahydrofurfuryl alcohol

四氢糠醇(THFA)是一种重要的有机溶剂,也是一种重要的有机中间体和精细化工原料,它可通过对糠醇(FA)或糠醛催化加氢获得。对于原料糠醇来说,由于反应放热小,有利于温度的控制,且反应产生的大分子副产物较少,因此以糠醇作为原料生产四氢糠醇具有更大价值<sup>[1]</sup>。研究者对以糠醛和糠醇为原料合成四氢糠醇的过程进行过大量研究,所采用的催化剂常常是以第Ⅷ族金属元素为基础的催化剂,如镍、钨、铂、钌等,其中镍催化剂是最常用的一种,并且经常采用合金、骨架、负载型镍等多种形式<sup>[2-7]</sup>。这些催化剂活性都能满足要求,但往往选择性不够理想,反应条件也比较苛刻。就负载型镍催化剂的一般制备方法看,制备过程复杂,耗时长,有的甚至需要 120 h。因此笔者开发一种制备过程简单、活性高、选择性好的新型镍基催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

硝酸镍,分析纯,北京益利精细化学品公司;氢气,普氢,河北香河气体公司;糠醇,纯度大于 98%,河北保硕集团糠醇分公司。

### 1.2 催化剂的制备方法

将一定量的载体与一定浓度的硝酸镍溶液充分混合,在搅拌下缓慢滴加预先配制的烧碱溶液,经充分搅拌、反应、沉淀后,将混合物在 50~100℃下老化 1~2 h。用去离子水洗涤至 pH 值为 7,过滤,得到固体物;经干燥并研磨到一定粒度,并在 3%~10% 的氢气流中活化 6~8 h,活化温度 350~500℃。

### 1.3 催化剂的表征方法

采用热重-差热装置(日本理学 D/MAX)原位测定催化剂的还原行为,测试条件:升温速率 5℃/min,最高活化温度 600℃,氢气流速 20 mL/min,氮气流速 60 mL/min。催化剂的粒度测定由扫描电镜(英国剑桥, Cambridge S-250 MK3)完成。

### 1.4 催化剂活性测试方法

采用 1 台带有搅拌的 0.5 L 不锈钢高压反应釜测试所制备的催化剂的性能。需要预先将活化好的催化剂溶于原料糠醇中,并转移到反应釜内,用氢气置换釜内空气并维持适当的氢气压力,启动搅拌,加热到设定温度,并调整氢气压力到设定值,开始记录反应时间,反应过程中不断补充氢气以维持一定的压力。待反应完成后将样品冷却至一定温度,取样

收稿日期:2004-02-19

作者简介:闫艳娇(1976-),女,硕士生;陈晓春(1963-),男,博士,教授,主要从事化工过程系统工程、化学反应工程、绿色化工工艺等方面的研究与开发,通讯联系人,chenxc@mail.buct.edu.cn。

并除去产物中的固体颗粒后进行组成分析。

### 1.5 产物分析方法

采用气相色谱仪(GC-9790)和在线色谱工作站对样品进行分析。以热导池为检测器,以高纯氢气为载气。载气流量 30 mL/min,色谱柱为 3 mm × 0.5 mm × 5 m 填充柱。操作条件:柱温 140℃,热导池温度 130℃,进样器温度 200℃。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 载体含量的影响

载体量的变化对催化剂性能的影响如表 1 所示,可看出随着载体含量的不断增加,催化剂的活性随之提高。因为其载体粒子不仅能吸附镍离子,而且在一定条件下能与之发生化学反应,镍离子首先被载体粒子吸附,并随着溶液 pH 值的不断增大而与 OH<sup>-</sup> 反应生成氢氧化镍,沉积在载体粒子表面。若提高制备温度,载体粒子会继续与镍离子反应生成一种更难溶解的化合物。当对催化剂进行还原活化时,镍离子则从这种化合物中迁移出来形成小的镍晶粒,附着在胶体颗粒上。经电镜观察发现,活化后的催化剂镍晶粒微小,且分布均匀,如图 1 所示。载体颗粒之间形成微小的孔道,催化剂活性比表面很大,有利于催化剂活性的提高。

表 1 载体溶液含量对催化剂性能的影响

载体质量分数/%	THFA 收率/%	糠醇转化率/%
0	13.9	15.1
20	49.5	50.5
45	85.4	89.7
55	94.2	99.7
65	90.3	96.3

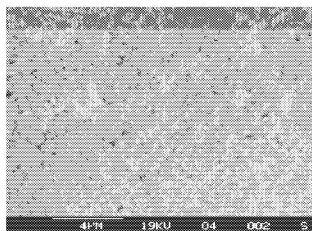
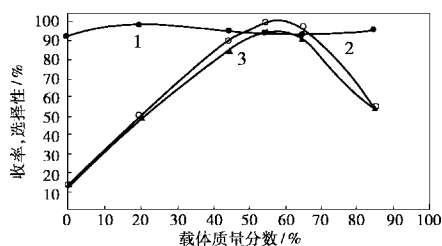


图 1 活化态催化剂扫描电镜照片

在一定范围内,载体含量越高,制得的催化剂活性越高,四氢糠醇的收率也越高;当载体含量超过一定数值后,若其含量进一步增加,则对催化剂活性将产生不利影响,如图 2 所示。载体质量分数的最适范围为 50% ~ 60%。



1—THFA 收率;2—FA 转化率;3—THFA 选择性

图 2 载体质量分数与催化剂性能的关系

### 2.2 镍-铜的协同作用

许多研究者一直致力于探讨双组分催化剂中第二金属对催化行为的影响规律,其中主要是一些贵金属和第Ⅷ族金属元素。2 种金属的协同作用不仅可以提高催化剂的活性,而且还可提高其选择性。研究表明,当骨架镍中加入钛、铬、铁、锰、锡等金属时,制得催化剂的选择性为加入第二金属组前的 1.2 ~ 2.4 倍。

在由糠醇加氢制备四氢糠醇过程中采用镍催化剂,且反应时间较长,反应产物中存在一定量的副产物,主要为 2-甲基呋喃、呋喃等糠醇深度还原产物。为了提高催化剂的选择性,笔者采用金属铜的化合物对镍催化剂进行改性,即在催化剂的制备过程中,采用共沉淀方式将镍与铜同时吸附到载体表面,通过两者的协同作用对副反应进行抑制。发现在催化剂中引入第二金属组分铜后,其选择性有了明显提高,如图 3 所示,这可能是由于 Ni/Cu 的协同作用,使呋喃环上的 C—C 键得到了保护,减少了氢解作用,从而提高了主反应的选择性,这一研究结果与 V. Ponc<sup>[8]</sup> 的研究结论是一致的。

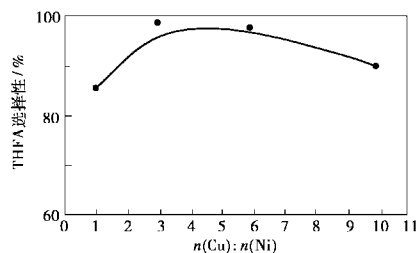


图 3 加入铜前后糠醇加氢反应结果

催化剂中镍-铜协同作用的另一个方面是催化剂的使用条件更加温和。图 4 和表 2 分别给出了引入铜组分前后催化剂的 DTA-TG 谱图和催化剂的使用操作过程参数。从图 4 中可以看出,添加铜组分后,催化剂的活化温度降低了 80 ~ 100℃。从表 2 中可以看出,在糠醇加氢反应过程中,反应温度降低了约 30℃,反应的选择性有了较大改善。在同样反应条件下,THFA 的选择性从 95% 提高到 98% 以上。

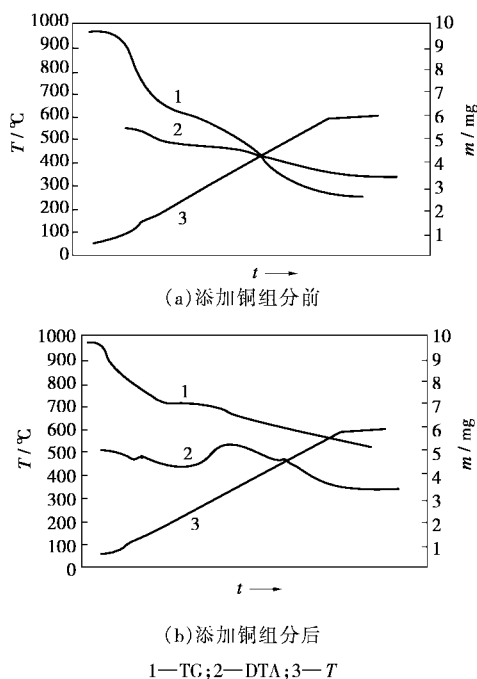


图4 添加铜组分前后催化剂的 DTA-TG 谱图

表2 添加铜组分前后催化剂性能的变化

催化剂	活化温度/°C	反应温度/°C	转化率/%	选择性/%
添加铜组分前	450	140~160	>99.5	>94.1
添加铜组分后	350	120~140	>99.5	>98.0

(上接第 180 页)

可以使树脂固化物的交联密度减小,也有利于降低吸水率。

### 3 结语

以 2-萘酚为原料反应得到 2,2'-二羟基-1,1'-联萘,并进一步合成出萘基环氧树脂 BEBN。BEBN 的软化点较低,溶解性较好,可溶于甲苯等通用溶剂,有利于进一步加工成型。力学性能试验以及 DSC、TGA 等研究表明 BEBN 固化后具有较好的力学强度,较高的耐热性,较低的吸水率,是一种比较有发展潜力的环氧树脂。

### 参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2001. 6-7.
- [2] 伍敏扬. [J]. 化工新型材料, 1999, 27(3): 22-25.
- [3] 黄宁平, 曹传欣. [J]. 化工时刊, 1994, 11: 8.
- [4] 马华宪, 尹维英. [J]. 化工科技, 2000, 8(1): 12-16.
- [5] Ogata M, Kinjo N, Kawata T. [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 48(4): 583.

### 3 结语

自主开发的镍基催化剂可更好地应用于糠醇加氢制备四氢糠醇的反应。由于铜-镍金属的协同作用,使得催化剂的活化温度降低了 80~100°C,反应温度降低了约 30°C,反应条件更加温和。此催化剂应用于糠醇加氢生产四氢糠醇,在反应压力为 40 MPa、温度为 140°C 的操作条件下,糠醇转化率可达 99.5% 以上,四氢糠醇的收率与选择性均达 98% 以上。

### 参考文献

- [1] Dunlop A P, Peters F N. [M]. New York: Rheinhold, 1953.
- [2] 张竞. [J]. 河北化工, 2002, (2): 1-3.
- [3] Merat N, Godawa C, Gaset A. [J]. J Chem Tech Biotechnology, 1990, 48(2): 145-159.
- [4] 赵会占, 刘晨光. [J]. 精细化工, 2001, 18(6): 332-334.
- [5] Erzhanova M S, Zibrova N A, Mochinina Z V, et al. [J]. Kinet Katal, 1978, 19(1): 268.
- [6] 汪志东, 陈瑞芳, 王金渠. [J]. 化学工业与工程, 1997, 14(2): 23.
- [7] 石油大学(华东). 一种用于制备四氢糠醇的催化剂及四氢糠醇的制备方法[P]. CN 1280980, 2001-01-24.
- [8] Ponce V. [J]. Catal Rev-Sci, 1975, 11(1): 41-70. ■

- [6] Kaji Masashi, Nakahara Norito. Naphtha-based epoxy resins, intermediates for the same, process for preparing the same, and epoxy resin compositions containing the same[P]. EP 041579, 1991-03-06.
- [7] Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha. Epoxy resin, epoxy resin composition and hardened product thereof[P]. US 5840824, 1998-11-24.
- [8] Agency of Industrial Science and Technology. Polyglycidyl ethers, process for production thereof, and cured products thereof [P]. US 4551508, 1985-11-5.
- [9] Masashi Kaji, Takeshi Endo. [J]. J Appl Polym Sci, Part A, 1999, 37: 3063-3069.
- [10] CHUN-SHAN WANG, MINGCHUN LEE. [J]. J Appl Polym Sci, Part A, 1998, 70: 1907-1921.
- [11] Ohno Hiroaki, Morita Hiromi. Naphthalene-ring resin, resin composition, and cured product thereof[P]. EP0644216A1, 1994-03-18.
- [12] 张公正. [J]. 化工新型材料, 1994, (10): 31.
- [13] 吕洪久. [J]. 化工新型材料, 1994, 31(10): 27-30.
- [14] 李德昌. [J]. 现代化工, 2000, 20(2): 29-31.
- [15] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2002. 489.
- [16] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 26-27.
- [17] 吴良义. [J]. 热固性树脂, 2000, 15(4): 26-27. ■