

甘油催化氢解制备 1, 2-丙二醇催化剂研究进展

黄志威^{1,2}, 崔芳¹, 左建良^{1,2}, 陈静^{1*}, 夏春谷^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州, 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

摘要: 综述了近年来通过生物柴油生产过程中的副产物甘油催化氢解制备高附加值 1, 2-丙二醇的催化剂研究新进展. 对各类催化剂的研究工作做了简要的总结, 并对研究热点做出展望.

关键词: 甘油; 催化氢解; 1, 2-丙二醇

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

甘油是一种理想的可再生原料, 在清洁燃料生物柴油的生产过程中, 甘油以副产物的形式大量生成. 近年来, 随着生物柴油产业的不断发展, 使得甘油处于过剩状态, 价格不断下跌. 因此, 以甘油为原料生产其他高附加值化学品, 既可以解决甘油过剩问题, 同时可以提高生物柴油的经济性, 成为当前的研究热点. 通过甘油可以合成多种高附加值的化学品^[1-5], 其中最具经济价值和发展潜力的产品之一是丙二醇系列(1, 2-丙二醇和 1, 3-丙二醇). 它们除了作溶剂、抗冻剂和保护剂以及药物中间体等外, 都是合成聚酯的重要单体原料. 近年来, 通过甘油氢解生产 1, 2-丙二醇^[6-21]和 1, 3-丙二醇^[22, 23]的研究得到了快速发展, 其中利用甘油催化氢解制备 1, 2-丙二醇的研究最多并且取得了很大进展.

在甘油催化氢解制备 1, 2-丙二醇催化剂体系中, 目前研究较多的是贵金属 Ru、Rh、Pt、Pd 和非贵金属 Cu, 其中贵金属催化剂中又以 Ru 的研究最多最广. 此外, 含非贵金属 Ni、Co 的催化剂近两年来也受到了较大的关注, 取得较好的研究进展. 对甘油氢解制备 1, 2-丙二醇的早期研究工作已有相关综述文献报道^[24-26], 本文综述了近年来, 特别是 2007 年以来催化剂的研究新进展, 并对各类催化剂体系的研究工作做了简要总结, 对相关研究热点做出展望.

1 贵金属催化剂体系

1.1 Ru 催化剂体系

Ru 催化剂因其较高的低温加氢活性^[27], 近年来人们在该类催化剂体系催化氢解甘油方面进行了大量的研究, 通过调整催化剂载体表面性质、添加金属助剂和向反应液体系中加入酸、碱添加剂等多种方式来提高该类催化剂的甘油氢解性能. 以下从影响催化剂性能的几个主要因素对该催化体系近年来的相关工作进行讨论.

1.1.1 载体对 Ru 催化剂甘油氢解性能的影响

Tomishige 等^[28]考察了不同活性碳负载的 Ru 催化剂的甘油氢解性能, 发现 Ru/C 催化剂的甘油氢解性能主要受载体比表面积的影响, 以小比表面积活性炭为载体制备的催化剂比大比表面积活性炭制得的催化剂表现出更佳的甘油氢解性能, 如在 120 °C 和 8 MPa 初始 H₂ 压力条件下, 比表面积为 254 m²/g 的催化剂的甘油转化率和 1, 2-丙二醇的选择性分别为 21.3% 和 76.7%, 而比表面积为 1046 m²/g 的催化剂的甘油转化率和 1, 2-丙二醇的选择性分别只有约 2% 和 52%. 比表面积低的活性炭表面含氧官能团如羧基基团较少, 具有较多的石墨相, 而石墨相具有更强的电子传输能力和更稳定的结构, 以该类载体负载金属 Ru 颗粒对反应有利. Wang 等^[29]考察了碳纳米管(CNTs)、活性炭、TiO₂、

收稿日期: 2010-06-04; 修回日期: 2010-08-10.

基金项目: 国家自然科学基金(20973187).

作者简介: 黄志威, 男, 生于 1982 年, 博士生.

1) 通讯联系人, E-mail: chenjl@lzb.ac.cn; cgxia@lzb.ac.cn.

Al_2O_3 和石墨等载体负载的 Ru 纳米颗粒的甘油氢解性能,发现 CNTs 负载的 Ru 催化剂表现出最高的 1, 2-丙二醇选择性 (60.2%), 而 Ru/CNTs 催化剂的甘油氢解活性主要受 Ru 纳米颗粒尺寸的影响,颗粒尺寸在 5 nm 左右的 Ru 催化剂获得最高的 1, 2-丙二醇和乙二醇总收率,他们认为 Ru 纳米颗粒催化甘油氢解反应是一个结构敏感型反应.

Feng 等^[30]考察了 SiO_2 、NaY、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、C、 TiO_2 等载体对 Ru 催化剂的甘油氢解性能影响,结果显示载体不同, Ru 的粒径不同,甘油氢解的活性主要受 Ru 粒径的影响. 不同载体负载 Ru 催化剂的粒径大小顺序为 $\text{Ru}/\text{SiO}_2 > \text{Ru}/\text{NaY} > \text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{C} > \text{Ru}/\text{TiO}_2$, 甘油氢解的活性顺序正好相反, Ru/TiO_2 催化剂的粒径最小活性最高,在 180 °C, 5 MPa H_2 压力下甘油的转化率达 90.1%, Ru/SiO_2 催化剂的甘油氢解活性最低,转化率仅有 3.1%. 载体对甘油氢解反应的选择性也具有较大影响,如以 TiO_2 为载体制备的催化剂更倾向于通过甘油醛中间体发生逆羟醛反应制得乙二醇副产物,对 1, 2-丙二醇的选择性较低 (20.6%); 以 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的催化剂倾向于通过脱水加氢反应生成 1, 2-丙二醇,对 1, 2-丙二醇的选择性较高,分别为 55.2% 和 47.3%. 载体对 Ru 催化剂甘油氢解选择性的影响与载体自身的性质如表面酸碱性等有关,总体而言酸性载体更有利于 1, 2-丙二醇的生成.

Vasiliadou 等^[31]考察了 ZrO_2 、 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等载体对 Ru 催化剂甘油氢解性能的影响,结果显示以 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体制得的 Ru 催化剂的甘油氢解活性与催化剂的表面总酸量有很好的对应关系,而催化剂对 1, 2-丙二醇的选择性受表面酸量影响不大. 根据表面酸量的高低催化剂的活性顺序为 $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 > \text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{SiO}_2$. Alhanash 等^[8]以强酸性固体酸 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (CsPW) 负载的 Ru/CsPW 双功能催化剂开展甘油氢解反应,在 150 °C, 0.5 MPa H_2 压力的温和反应条件下获得 21% 的甘油转化率和高达 95.8% 的 1, 2-丙二醇选择性,这是目前文献报道 Ru 基催化剂上获得的最高 1, 2-丙二醇选择性. 不足的是在高于 0.5 MPa H_2 压力下,可能是 CsPW 中的 W(VI) 被还原,降低了其酸强度 (CsPW 参与催化反应中间体脱水),甘油的转化率明显下降. 可以考虑选择不被氢气还原的含 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 和 $\text{BW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$ 的杂多酸盐为载体,通过适当提高 H_2 压力,进一步提高甘

油的转化率.

1.1.2 金属助剂对 Ru 催化剂甘油氢解性能影响

Ma 等^[12, 32]报道向反应体系中加入 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 或通过浸渍法掺入 Re 后对 SiO_2 、 Al_2O_3 、C 和 ZrO_2 等不同载体负载的 Ru 催化剂甘油氢解活性、选择性均有显著的促进作用. 当 Re 和 Ru 同时负载到载体上后, Re 助剂一方面促进了 Ru 的分散,另一方面与 Ru 之间存在协同效应,都有利于 Ru 催化剂性能的提高. Davis 等^[33]考察了 Pt 和 Au 助剂对 Ru/C 催化剂甘油氢解反应性能的影响,结果显示反应的转化率和 1, 2-丙二醇的选择性较 Ru/C 催化剂均没有明显提高.

Jiang 等^[15]以离子液体 (1, 1, 3, 3-四甲基胍乳酸盐 (TMCL)) 改性的膨润土 (BEN) 负载的 Ru 为母体催化剂,通过浸渍法掺合 Cu 制得 Ru-Cu/TMG-BEN 双金属催化剂. 甘油氢解反应结果显示掺入 Cu 后 1, 2-丙二醇的选择性明显的提高,在 230 °C 和 8 MPa H_2 压力下获得 100% 甘油转化率和 85% 的 1, 2-丙二醇收率. 同时该催化剂还表现出良好的稳定性,重复使用数次活性和选择性没有明显变化.

1.1.3 酸、碱添加剂对 Ru 催化剂甘油氢解性能影响

Tomishige 研究小组考察了不同类型酸性添加剂对 Ru/C 催化剂的甘油氢解性能影响,发现酸性阳离子交换树脂 Amberlyst-15 对 Ru/C 催化剂的活性和 1, 2-丙二醇选择性同时表现出显著的促进作用^[27, 28, 34], 但该催化剂体系的 1, 2-丙二醇收率仍较低 (120 °C 甘油转化率 12.9%, 1, 2-丙二醇收率 7.1%). 由于 Amberlyst-15 的热稳定性较差 (从 120 °C 开始其磺酸基分解放出 SO_2 和 H_2S , 导致催化剂中毒), 通过升高反应温度来提高反应活性的方式受到限制. 随后他们以热稳定性更高的 Amberlyst-70 为促进剂, Ru/C 催化剂在 180 °C 反应温度下表现出比以 Amberlyst-15 为促进剂时更高的活性、选择性和稳定性^[35]. Balaraju 等^[13]研究了铌酸 (Nb_2O_5)、磷钨酸 (TPA)、磷钨酸铯 (CsTPA) 以及负载型磷钨酸 (TPA/ZrO_2) 等高热稳定性的固体酸添加剂对 Ru/C 催化剂甘油氢解性能的影响,发现甘油氢解活性强烈依赖于固体酸助剂的总酸量,二者之间呈良好的线性关系,总酸量越高催化活性越高. 以总酸量最高的 Nb_2O_5 助催化的 Ru/C 催化剂在 180 °C, 6 MPa H_2 压力下反应 8 h, 甘油的转化率和 1, 2-丙二醇选择性分别为 62.8% 和 66.5%.

碱性添加剂的类型不同对 Ru 基催化性能促进效果具有明显差异. 对于 Ru/C 催化剂, 添加 0.8 mol 的 CaO 后甘油的转化率和 1, 2-丙二醇的选择性均有较大提高, 而加入相同浓度的 NaOH, 虽然甘油的转化率大幅提高, 但生产的乳酸副产物迅速增加不利于 1, 2-丙二醇的选择性^[36]. 对于 Ru/TiO₂ 催化剂, 不加碱助剂时甘油转化率和 1, 2-丙二醇选择性均较低, 分别只有 66.3% 和 47.7%. 加入 LiOH, NaOH, Li₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 后, 甘油氢解反应的转化率和选择性均有显著提高, 其中, LiOH 对反应的促进效果最好(甘油的转化率和 1, 2-丙二醇的选择性分别提高至 89.6% 和 86.8%); 而加入 KOH 或 K₂CO₃ 仅仅提高了 1, 2-丙二醇选择性, 转化率有所下降^[37]. 不同碱金属离子对甘油氢解促进能力大小为 Li⁺ > Na⁺ > K⁺, 可能与碱金属离子半径大小有关.

1.2 Rh、Pt 和 Pd 催化剂体系

Tomishige 等^[7]考察了活性炭、SiO₂ 和 Al₂O₃ 等载体负载的贵金属(Ru、Rh、Pd 和 Pt)催化剂的甘油氢解性能, 结果显示 Rh/SiO₂ 表现出最佳的甘油氢解性能(在 Amberlyst 促进作用和 120 °C, 8.0 MPa H₂ 压力条件下甘油的转化率和 1, 2-丙二醇的选择性分别为 14.3% 和 26.0%). 主要原因是 Rh/SiO₂ 催化剂在较低(120 °C)的甘油氢解反应温度下被还原出的活性金属比例高. 虽然以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 负载的 Pt 和 Pd 催化剂也能在反应条件下还原出较高含量的活性金属, 可能是由于 Pt 和 Pd 自身的甘油氢解活性低, 如上载体负载的 Pt 和 Pd 催化剂活性仍较低. 他们最近的研究发现适量 Re 助剂的加入不仅可以大幅提高 Rh/SiO₂ 催化剂的甘油氢解活性, 而且可以抑制 C-C 键裂解, 提高催化剂对丙二醇产物的选择性^[38].

Maris 等^[36]考察了 Pt/C 催化剂的甘油氢解反应性能, 结果显示不加碱助剂该催化剂的活性较低(200 °C, 4.0 MPa H₂ 压力, 甘油转化率 13%, 1, 2-丙二醇选择性 78%), 加入 CaO 和 NaOH 等碱助剂后反应活性均有不同程度的提高, 但碱助剂的加入导致乳酸副产物的选择性升高, 1, 2-丙二醇产物的选择性有一定降低. 为了克服碱助剂需要中和处理、导致甘油中 C-C 键的断裂活性增高以及产物和催化剂分离提纯复杂等弊端, Yuan 等^[20]首次报道以固体碱负载的 Pt 催化剂, 不需添加碱助剂即在甘油氢解反应中表现出优越的催化性能. 以强

碱性水滑石(HLT)负载的高分散纳米 Pt 为催化剂, 在 220 °C, 3.0 MPa H₂ 压下反应 20 h, 甘油的转化率为 92.1%, 1, 2-丙二醇选择性达 93.0%. 相比以碱性较弱的 Al₂O₃, HZSM-5 和 H-Beta 等载体负载的 Pt 催化剂的甘油氢解活性和选择性均较低, 可能是载体的碱性有利于弱酸性甘油的吸附与活化. 提高催化剂的碱性和减小 Pt 颗粒的粒径对于提高催化剂的活性具有重要的意义.

甘油氢解反应通常需在 H₂ 和合成气等还原性气氛下进行, 2008 年, D' Hondt 等^[16]首次采用 Pt/NaY 催化剂, 通过甘油水相重整和选择性氢解相结合的方式在不需通入氢气的条件下制得 1, 2-丙二醇. 以 20 wt% 甘油水溶液为原料在 230 °C 反应 15 h, 甘油转化率和 1, 2-丙二醇选择性分别为 85.4% 和 64.0%. 他们提出了如图 1 所示的反应路径, 首先一部分甘油在 Pt 颗粒上发生液相重整生成 H₂ 和 CO₂, 部分 CO₂ 溶于水相反应液生成 H₂CO₃, H₂CO₃ 解离的 H⁺ 可与 NaY 分子筛发生部分离子交换生成具有一定酸性的 H-NaY. 该酸性分子筛催化甘油脱水生成丙酮醇中间体, 丙酮醇中间体再在金属 Pt 和第一步水相重整反应中生成的 H₂ 的作用下加氢生成 1, 2-丙二醇. 根据该反应路径, 同时具有较高水相重整、脱水活性和加氢活性的多功能催化剂的设计是实现反应的关键, 不足之处是一部分甘油转化为了无用的 CO₂.

Musolino 等^[39]在惰性气氛下, 以 Pd/Fe₂O₃ 为催化剂通过乙醇或异丙醇等还原性溶剂分子中转移出的氢原位氢解甘油, 在 180 °C 反应温度下甘油可完全转化, 1, 2-丙二醇选择性可达 94%. 具有较高还原性和脱氢活性的金属 Pd 的选择以及 Fe₂O₃ 载体的使用对反应的成功实现均起到决定性作用. 不足之处是反应液的浓度较低(<5%), 使用了大量的醇作溶剂.

从上面的报道可以看出, 在 Ru、Rh、Pt、Pd 等贵金属催化剂体系中以 Ru 基催化剂在甘油氢解反应上的研究最多, 表现出的活性也较高, 但因其对 C-O 键和 C-C 键加氢裂解的选择性较低, 对目标产物 1, 2-丙二醇的选择性通常只有 20% ~ 60%. 为提高 Ru 基催化剂的活性和对 1, 2-丙二醇的选择性, 往往需要在催化剂中引入固体酸构筑双功能活性位, 或在反应体系中加入固体酸或强碱等进行助催化, 其中以 Ru-固体酸双功能催化剂的甘油氢解性能更为优异, 通过提高固体酸载体或助剂的酸性

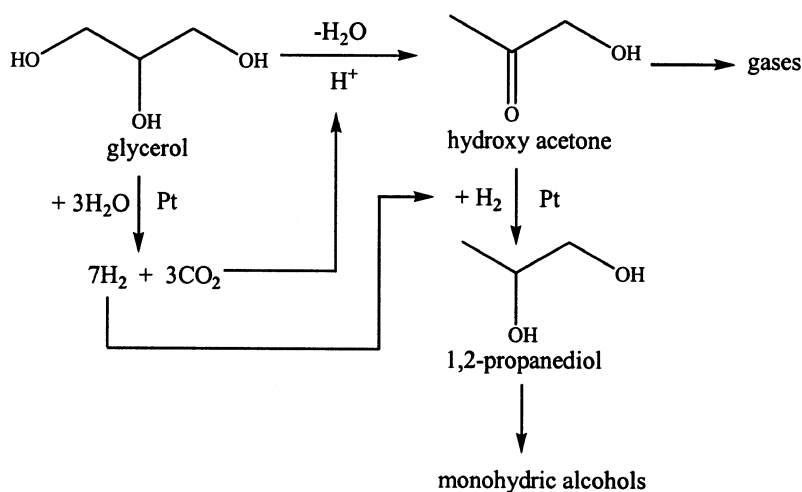


图 1 Pt/NaY 双功能催化剂上甘油转化制备 1, 2-丙二醇的主要反应路径

Fig. 1 Main pathways for the conversion of glycerol into 1, 2-propanediol via bifunctional catalysis with Pt/NaY^[16]

有望进一步制得性能更佳的 Ru 催化剂；此外，通过引入第二金属构筑 Ru-M (M = Re 或 Cu) 双金属催化剂也能明显改善 Ru 基催化剂的甘油氢解性能。值得指出的是通过构筑特定的金属-固体碱双功能活性位在 Pt 催化剂上也获得了很高的甘油氢解活性和选择性，在多功能 Pt、Pd 催化剂上通过反应体系中原位产生的 H₂ 氢解甘油也获得了较大突破。

2 Cu 催化剂体系

相对于 Ru、Rh 和 Pt 等贵金属催化剂，Cu 基催化剂因其独特 C-O 键氢解性能和低廉的价格，受到更广泛的关注，对该类催化剂的研究近年来也逐年增多。

2.1 Cu/Al₂O₃ 和 Cu/SiO₂ 催化剂

Guo 等^[14]考察了 γ -Al₂O₃ 和多种酸性分子筛 (HY、13X、HZSM-5、H β) 等载体担载的铜催化剂的甘油氢解性能，结果显示 Cu/Al₂O₃ 催化剂表现出最佳的催化性能，在优化的条件下 (220 °C 和 1.5 MPa 初始 H₂ 压力)，甘油氢解转化率为 49.6%，1, 2-丙二醇选择性可达 96.8%。各种分子筛担载的 Cu 催化剂几乎没有活性，对 1, 2-丙二醇的选择性也较低。Cu/Al₂O₃ 催化剂中铜的分散度高，还原后表面活性铜含量高，而 Al₂O₃ 表面适当的酸性促进了甘油脱水生成丙酮醇中间体，均对甘油氢解制备 1, 2-丙二醇有利。Sato 等^[19]以对甘油脱水制备丙酮醇同时具有很高活性和选择性的 Cu/Al₂O₃ 为催化剂^[40]，在固定床反应器中通过甘油先高温气

相反应脱水生成丙酮醇，然后该中间体再在常压下低温加氢的两步工艺高收率 (> 96%) 的制得了 1, 2-丙二醇。Mane 等^[41]考察了通过共沉淀法制备的粒径在 7 ~ 11 nm 的纳米 Cu/Al 催化剂的甘油氢解性能，结果显示在 220 °C 和 7 MPa 氢气压力条件下，甘油的转化率和 1, 2-丙二醇的选择性分别为 38% 和 91%，相比 Cu/Cr 催化剂的转化率和选择性分别只有 9% 和 55%，充分显示了该纳米催化剂高的催化性能。

Cu/SiO₂ 是一类具有较高羰基加氢^[42, 43]和醇羟基脱氢^[44, 45]活性的催化剂，该类催化剂在甘油氢解反应中的研究少见报道。作者考察了通过沉淀凝胶法和浸渍法制备 Cu/SiO₂ 催化剂的甘油氢解制 1, 2-丙二醇反应活性^[10]。结果显示沉淀凝胶法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂粒径小、分散度高、抗烧结稳定性好，在 180 °C 的较低温度条件下即获得 45.7% 的甘油转化率，远高于浸渍法得到的 9.6%。制备方法对 Cu/SiO₂ 催化剂的 1, 2-丙二醇选择性影响不大，以浸渍法制备的催化剂略高为 97.8% (沉淀凝胶法制备催化剂的 1, 2-丙二醇选择性为 95.3%)。固定床寿命实验表明，沉淀凝胶法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂表现出良好的稳定性，连续使用 200 h 活性仍没有明显下降，而浸渍法制备的催化剂在连续使用 100 h 后，活性便下降至初始值的一半以下。对 Cu/SiO₂ 催化剂甘油氢解反应机理的研究发现 Cu⁰ 是甘油氢解反应的活性位，减小 Cu⁰ 粒径有利于提高甘油氢解活性。我们最近的研究还发现钠离子对 Cu/SiO₂ 催化剂的甘油氢解反应性能具

有重要影响^[46]. 减少催化剂中钠离子含量可以同时提高催化剂的活性和1,2-丙二醇产物的选择性,但过低的钠离子含量对催化剂的活性也不利. 适量钠离子的存在对防止催化剂中铜物种的流失、维持催化剂稳定性起到积极作用. 因此,在研究含碱金属沉淀剂沉淀法制备的铜基催化剂的甘油氢解反应性能时,还应充分考虑催化剂中碱金属离子的影响.

Zheng 等^[47]通过固定床反应器考察了离子交换法、浸渍法和溶胶凝胶法等不同方法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂的甘油氢解性能,结果显示在优化条件下(250 °C, 4.0 MPa, 0.8 h⁻¹ 液体空速)以离子交换法制备的催化剂表现出更高的活性(转化率 99.6%)和1,2-丙二醇选择性(86.4%). 他们认为主要原因是该方法所制备的催化剂表面两种活性中心(高分散 Cu⁰ 和 Cu⁺)共存,在甘油氢解反应中起协同作用.

2.2 Cu/ZnO 和 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂

刘海超等^[6]考察了以尿素均匀共沉淀法制备的 Cu-ZnO 催化剂的甘油氢解性能,结果显示催化剂的活性和选择性受 Cu 和 ZnO 粒径的影响,减小 ZnO 和 Cu 的粒径可以提高催化剂的活性和选择性. 催化剂经预还原使得 Cu 粒径更小,效果更好. 经预还原 Cu: Zn 为 1: 1 的小粒径催化剂在 200 °C 初始氢压 4.2 MPa 条件下反应 12 h,甘油的转化率为 22.5%,1,2-丙二醇选择性为 83.6%. 他们认为甘油主要在酸性的 ZnO 表面脱水、然后脱水中间体在 Cu 表面加氢. 他们进一步的研究发现 Cu: Zn 比为 1: 1 的催化剂中 Cu 和 ZnO 之间相互作用力强, Cu 颗粒的微应力高,因而表现出最高的甘油氢解活性^[48]. 随后,不少研究者也通过制备小粒径、高分散的 Cu-ZnO 催化剂提高该类催化剂的甘油氢解活性^[17, 49]. 对于 Cu/ZnO 催化剂,在水相甘油氢解反应中快速的烧结失活是其活性较低的一个重要原因^[6, 17],提高水相反应的稳定性是该类催化剂今后努力的方向.

Huang 等^[9]通过釜式反应对比考察了 Cu/Cr₂O₃, Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ 及 SiO₂ 负载的 Cu、Ni、Co、Pd、Ru 等多种催化剂的甘油氢解反应性能,结果显示 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在 200 °C, 5.0 MPa H₂ 压力条件下同时表现出较高的甘油氢解活性(转化率 20.4%)和1,2-丙二醇选择性(80.1%). 随后,他们以 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂开

展了纯甘油原料的固定床连续气相氢解反应研究,在更温和条件下(190 °C, 0.64 MPa H₂ 压力),甘油的转化率和1,2-丙二醇的选择性分别可达 96% 和 92%,均较釜式反应结果有显著提高,说明通过固定床连续气相反应的方式更有利于甘油的转化利用. Meher 等^[50]通过釜式反应考察了水滑石基的多种复合氧化物催化剂的甘油氢解活性,结果显示 Cu/Zn/Al 催化剂表现出的性能最佳,在 200 °C、1.4 MPa H₂ 压力条件下获得 52% 转化率和 92% ~ 93% 的1,2-丙二醇选择性.

近年来,不少专利文献还报道了多组份铜催化剂如 Cu-Zr-Mo^[51]、Cu-Zn-Mn-Al^[52]、Cu-Ce-Si^[53] 等在甘油氢解反应中的应用,取得了很高的催化活性(95% ~ 100%)、选择性(95% ~ 98%)和寿命稳定性(> 400 h),显示出良好的应用前景.

3 Ni、Co 催化剂体系

Marinoiu 等^[54]考察了商业 Ni/SiO₂、Ni/SiO₂-Al₂O₃ 和 Ni/C 催化剂的甘油氢解性能,结果显示 Ni/SiO₂ - Al₂O₃ 催化剂的性能最佳,在 200 °C 和 2.5 MPa H₂ 压力下反应 8 h 获得 30% 甘油转化率和 98% 的1,2-丙二醇选择性,而相同条件下 Ni/SiO₂ 和 Ni/C 催化剂的转化率均 < 2%. 值得指出的是该 Ni/SiO₂ - Al₂O₃ 催化剂中还掺杂有一定量的 Cu 和 Mn,其高活性也可能与金属杂质的影响有关. Yin 等^[55]以 Raney Ni 为多功能催化剂,采用与 D'Hondt 等^[16]相类似的方法,以甘油原位水汽变换反应产生的 H₂ 氢解甘油,获得了较 Pt/NaY 催化剂更高的甘油氢解活性,在 180 °C 反应 1 h 甘油即可完全转化,不过由于 Ni 催化剂具有较高的 C-C 键裂解活性,液体产物中1,2-丙二醇选择性较低(43.0%),另一主要产物为裂解产物乙二醇. 升高反应温度有利于提高 C-O 键的裂解活性同时抑制 C-C 键的裂解,对提高1,2-丙二醇选择性有利.

最近, Yu 等^[18]报道通过先碳热还原再用 KBH₄ 处理的 Ni/AC 催化剂(AC, 活性炭)在甘油氢解反应中的应用,在优化条件下(200 °C, 5 MPa H₂, 6 h),甘油的转化率和1,2-丙二醇选择性分别可达 63.2% 和 77.3%. 碳热还原处理得到活性金属 Ni 的同时在 AC 表面产生大量含氧官能团,这些官能团经 KBH₄ 还原处理后变成酸性官能团,提高了催化剂的酸性继而大幅提高催化剂的甘油氢解活性,因而表现出较直接通过 KBH₄, H₂ 或碳热还原

的相同组成催化剂更优异的催化性能. 他们还以含有适当强酸性位的 NaX 分子筛为载体制备 Ni/NaX 催化剂, 也获得了较高的甘油氢解活性(转化率 86.6%)和选择性(80.4%)^[56]. 酸性载体的选择或酸性位的构筑对制备性能更优异的甘油氢解镍基催化剂具有重要的指导意义.

与 Ni、Cu 等非贵金属催化剂相比, Co 基催化剂在甘油氢解反应中的研究最少, 相关报道主要集中在中科院大连化学物理研究所申文杰研究组^[11, 21, 57]. 2008 年, 他们首次报道钴纳米线在甘油催化氢解反应中的应用, 在 NaOH 的促进作用和 220 ℃, 5.2 MPa H₂ 压力条件下, 甘油的转化率可达 83%, 1, 2-丙二醇的选择性为 56%^[11]. 他们还考察了由 Co 纳米棒分级生长而成的 Co 纳米花的甘油氢解反应性能, 结果显示 Co 纳米花表现出比钴纳米颗粒更高(约 2.5 倍)的催化活性, 主要原因

是钴纳米花的初级纳米棒结构倾向于优先暴露比纳米颗粒更高反应活性的晶面^[21]. 该结果揭示了纳米材料在甘油氢解反应中的形貌效应. 随后, 该小组还以碱性 MgO 担载的 Co 纳米颗粒为催化剂开展了甘油氢解反应^[57], 发现催化剂的活性主要受焙烧温度的影响, 提高焙烧温度(从 400 ℃ 升高至 600 ℃)可以显著提高催化剂的活性(在 200 ℃, 2 MPa H₂ 压力条件下经 600 ℃ 高温焙烧的催化剂甘油转化率为 44.8%, 而经 400 ℃ 焙烧的催化剂只有 5.3%)和稳定性. 主要原因是提高焙烧温度可以增强 Co₃O₄ 与 MgO 之间的相互作用, 促进 MgCo₂O₄ 尖晶石和 Mg-Co-O 固溶体的生成, 有利于阻止 Co 颗粒在较苛刻的甘油氢解反应条件下聚集长大而失活. 催化剂对 1, 2-丙二醇选择性受焙烧温度影响不大, 维持在 42% ~ 45%.

表 1 对上述各类催化剂中效果较好的催化剂的

表 1 2007 年至今一些代表性甘油氢解制备 1, 2-丙二醇催化体系及反应结果

Table 1 Some typical catalyst systems and catalytic results of glycerol hydrogenolysis to 1, 2-propanediol from 2007 to present

Catalyst(additive)	Reaction conditions	Conv. (%)	Sel. (%)	Ref.
5% Ru/TiO ₂ (LiOH)	20% Gly ^a , 170 ℃, 3.0 MPa, 12 h	89.6	86.8	[37]
5% Ru/C (NaOH)	1% Gly, 200 ℃, 4.0 MPa, 5 h	92	46	[36]
5% Ru-Cs _{2.5} H _{0.5} [PW ₁₂ O ₄₀]	20% Gly, 150 ℃, 0.5 MPa, 10 h	20	95.8	[8]
5% Ru/C (Nb ₂ O ₅)	20% Gly, 180 ℃, 6.0 MPa, 8 h	44.6	60.9	[13]
5% Ru/ γ -Al ₂ O ₃	100% Gly, 240 ℃, 8.0 MPa, 5 h	69.0	37.9	[31]
5% Ru/C (Re ₂ (CO) ₁₀)	40% Gly, 160 ℃, 8.0 MPa, 8 h	59.4	56.6	[12]
3% Ru-Cu/TMG-BEN ^b	32% Gly, 230 ℃, 10.0 MPa, 18 h	100	86.4	[15]
5% Rh/SiO ₂ (Amberlyst)	20% Gly, 120 ℃, 8.0 MPa, 10 h	14.3	26.0	[7]
Re _x -Rh/SiO ₂	20% Gly, 120 ℃, 8.0 MPa, 5 h	~82	~35	[38]
Pd/Fe ₂ O ₃	Gly in 2-propanol, 200 ℃, 2 h	100	94	[39]
3% Pt/C (CaO)	1% Gly, 200 ℃, 4.0 MPa, 5 h	100	36	[36]
2.7% Pt/NaY	20% Gly, 230 ℃, No H ₂ , 1 h	98.7	91.3	[16]
2% Pt/HLT ^c	20% Gly, 220 ℃, 3.0 MPa, 20 h	92.1	93.0	[20]
Cu/ZnO	19% Gly, 200 ℃, 4.2 MPa, 12 h	22.5	83.6	[6]
Cu/ZnO	20% Gly, 200 ℃, 5 MPa, 7 h	46	90	[17]
Cu/Al ₂ O ₃	30% Gly, top 200 ℃, bottom 120 ℃, H ₂ 360 cm ³ /min	100	96.9	[19]
Cu/Al ₂ O ₃	50% Gly, 220 ℃, 1.5 MPa, 10 h	49.6	96.8	[14]
Cu/SiO ₂	40% Gly, 180 ℃, 6.0 MPa, 0.25 h ⁻¹ WHSV	80	98	[10]
Cu/SiO ₂	80% Gly, 250 ℃, 4.0 MPa, 0.8 h ⁻¹ WHSV	99.6	86.4	[47]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	100% Gly, 190 ℃, 0.64 MPa, 0.08 h ⁻¹ WHSV	96.2	92.2	[9]
Cu/Zn/Al	80% Gly, 200 ℃, 1.4 MPa, 24 h	52	93	[50]
Co nanowires (NaOH)	10% Gly, 220 ℃, 5.2 MPa, 5 h	83	56	[11]
Co/MgO	10% Gly, 200 ℃, 2.0 MPa, 9 h	44.8	42.2	[57]
Raney Ni	10% Gly, 180 ℃, No H ₂ , 1 h	100	43.0	[55]
Ni/AC-CB	25% Gly, 200 ℃, 5.0 MPa, 6 h	63.2	77.4	[18]
Ni/NaX	25% Gly, 200 ℃, 6.0 MPa, 10 h	86.6	80.4	[56]

^aGly = glycerol; ^b TMG-BEN: 1, 1, 3, 3-tetramethylguanidium-bentonite; ^c HLT: hydrotalcite

性能和反应条件进行了对比总结,从表中可见,近年来通过调变载体的酸碱性、掺入金属助剂、加入酸性或碱性添加剂等贵金属催化剂的活性和1,2-丙二醇选择性有较大提升;通过制备多功能催化剂,以反应体系中原位生成的 H_2 催化甘油氢解反应取得新进展;通过制备高分散、小粒径的纳米铜催化剂获得了具有良好应用前景的催化结果;通过合成特定形貌的钴纳米材料在钴基催化剂氢解甘油反应上获得了一定突破;通过设计或选用一定酸性的载体,负载型的镍基催化剂也表现出较高的催化活性和选择性.总体来看,贵金属催化剂的组成较为复杂,成本较高,对1,2-丙二醇的选择性也还有待提高,仍主要限于实验室研究;镍基、钴基催化剂的研究相对较少,甘油氢解活性和选择性还不够理想;相比,铜基催化剂因其较高的C-O键加氢活性和较低的C-C键裂解活性,不仅对甘油催化氢解制备1,2-丙二醇的活性和选择性高,而且催化剂体系清洁无需加入酸或碱进行助催化,对高浓度甘油溶液表现出较高的催化活性,是最具应用开发潜力的一类催化剂,目前已有该类催化剂工业化应用的相关报道.通过调变催化剂的组成和/或加入酸/碱助剂提高催化剂的活性和/或选择性仍将是贵金属催化剂和非贵金属镍、钴催化剂研究的重点,通过调变催化剂的组成和/或制备方法提高催化剂的稳定性将是铜基催化剂进一步研究的重点.

4 结 语

近年来随着生物柴油的发展,其生产过程中甘油副产物的高值化利用受到越来越多的关注,其中通过甘油氢解制备高附加值1,2-丙二醇的研究取得了很大进展.对于甘油氢解制备1,2-丙二醇反应,无论是贵金属Ru、Rh、Pt、Pd催化剂体系,还是非贵金属Cu、Ni和Co都得到了快速的发展,催化剂组成不断拓展,涌现出许多新的催化剂体系.总体呈现从贵金属催化剂向非贵金属Cu、Ni和Co发展的趋势,催化剂也由单金属组份向多金属发展,催化剂体系的选择也更加绿色清洁,对催化剂的研究也从单纯的追求高活性和高选择性向考虑综合性能(活性、选择性和寿命稳定性)发展.高分散、小粒径和高稳定性纳米金属催化材料的合成是取得较高甘油氢解性能的一大关键,新型酸性/碱性载体的设计、利用及其与活性金属的匹配在高效甘油氢解制备1,2-丙二醇催化剂中发挥了重要作

用.纳米催化剂在甘油氢解反应中的形貌和尺寸效应是值得进一步深入研究的课题,开发新型高效的复合型多功能催化剂将是今后的研究热点.

参考文献:

- [1] Xu Yun-zhen (许贇珍), Ou Xian-jin (欧先金), Guo Ni-ni (郭妮妮), *et al. Chin. J. Process. Eng.* (过程工程学报) [J], 2008, **8**(4): 695-702
- [2] Song Ru (宋 如), Qian Ren-yuan (钱仁渊), Li Cheng (李 成), *et al. China Oils and Fats* (中国油脂) [J], 2008, **33**(5): 40-44
- [3] Zheng Y, Chen X, Shen Y. *Chem. Rev.* [J], 2008, **108**(12): 5 253-5 277
- [4] Behr A, Eilting J, Irawadi K, *et al. Green Chem.* [J], 2008, **10**(1): 13-30
- [5] Zhou C-H, Beltrami J N, Fan Y-X, *et al. Chem. Soc. Rev.* [J], 2008, **37**(3): 527-549
- [6] Wang S, Liu H. *Catal. Lett.* [J], 2007, **117**(1): 62-67
- [7] Furikado I, Miyazawa T, Koso S, *et al. Green Chem.* [J], 2007, **9**(6): 582-588
- [8] Alhanash A, Kozhevnikova E, Kozhevnikov I. *Catal. Lett.* [J], 2008, **120**(3): 307-311
- [9] Huang L, Zhu Y L, Zheng H Y, *et al. J. Chem. Technol. Biotechnol.* [J], 2008, **83**(12): 1 670-1 675
- [10] Huang Z, Cui F, Kang H, *et al. Chem. Mater.* [J], 2008, **20**(15): 5 090-5 099
- [11] Liu Q Y, Guo X H, Chen J L, *et al. Nanotechnology* [J], 2008, **19**(36): 365 608-365 616
- [12] Ma L, He D, Li Z. *Catal. Commun.* [J], 2008, **9**(15): 2 489-2 495
- [13] Balaraju M, Rekha V, Prasad P S S, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2009, **354**(1-2): 82-87
- [14] Guo L, Zhou J, Mao J, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2009, **367**(1-2): 93-98
- [15] Jiang T, Zhou Y, Liang S, *et al. Green Chem.* [J], 2009, **11**(7): 1 000-1 006
- [16] Dhondt E, Vyver S V D, Sels B F, *et al. Chem. Commun.* [J], 2008, **45**: 6 011-6 012
- [17] Bienholz A, Schwab F, Claus P. *Green Chem.* [J], 2010, **12**(2): 290-295
- [18] Yu W, Xu J, Ma H, *et al. Catal. Commun.* [J], 2010, **11**(5): 493-497
- [19] Akiyama M, Sato S, Takahashi R, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2009, **371**(1-2): 60-66
- [20] Yuan Z, Wu P, Gao J, *et al. Catal. Lett.* [J], 2009, **130**(1-2): 261-265

- [21] Liu Q, Guo X, Li Y, *et al.* *J. Phys. Chem. C* [J], 2009, **113**(9): 3 436 – 3 441
- [22] Kurosaka T, Maruyama H, Naribayashi I, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2008, **9**(6): 1 360 – 1 363
- [23] Huang L, Zhu Y L, Zheng H Y, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2009, **131**(1 – 2): 312 – 320
- [24] Feng Jian(冯建), Yuan Mao-lin(袁茂林), Chen Hua(陈华), *et al.* *Prog. Chem.* (化学进展) [J], 2007, **19**(5): 651 – 658
- [25] Shen Yi-hong(沈宜泓), Wang Shuai(王帅), Luo Chen(罗琛), *et al.* *Prog. Chem.* (化学进展) [J], 2007, **19**(2/3): 431 – 436
- [26] Wang Juan(王娟), Yao Zhi-long(姚志龙), Wu Wei(吴巍). *Sino-Global Energy* (中外能源) [J], 2010, **15**(3): 72 – 79
- [27] Miyazawa T, Kusunoki Y, Kunimori K, *et al.* *J. Catal.* [J], 2006, **240**(2): 213 – 221
- [28] Miyazawa T, Koso S, Kunimori K, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2007, **318**: 244 – 251
- [29] Wang J, Shen S H, Li B D, *et al.* *Chem. Lett.* [J], 2009, **38**(6): 572 – 573
- [30] Feng J, Fu H Y, Wang J B, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2008, **9**(6): 1 458 – 1 464
- [31] Vasiliadou E S, Heracleous E, Vasalos I A, *et al.* *Appl. Catal. B* [J], 2009, **92**(1 – 2): 90 – 99
- [32] Ma L, He D. *Top. Catal.* [J], 2009, **52**(6): 834 – 844
- [33] Maris E P, Ketchie W C, Murayama M, *et al.* *J. Catal.* [J], 2007, **251**(2): 281 – 294
- [34] Kusunoki Y, Miyazawa T, Kunimori K, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2005, **6**(10): 645 – 649
- [35] Miyazawa T, Koso S, Kunimori K, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2007, **329**: 30 – 35
- [36] Maris E P, Davis R J. *J. Catal.* [J], 2007, **249**(2): 328 – 337
- [37] Feng J, Wang J B, Zhou Y F, *et al.* *Chem. Lett.* [J], 2007, **36**(10): 1 274 – 1 275
- [38] Shinmi Y, Koso S, Kubota T, *et al.* *Appl. Catal. B* [J], 2010, **94**(3 – 4): 318 – 326
- [39] Musolino M G, Scarpino L A, Mauriello F, *et al.* *Green Chem.* [J], 2009, **11**(10): 1 511 – 1 513
- [40] Sato S, Akiyama M, Takahashi R, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2008, **347**(2): 186 – 191
- [41] Mane R, Hengne A, Ghalwadkar A, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2010, **135**(1): 141 – 147
- [42] Cortright R D, Sanchez-Castillo M, Dumesic J A. *Appl. Catal. B* [J], 2002, **39**(4): 353 – 359
- [43] Chen L-F, Guo P-J, Qiao M-H, *et al.* *J. Catal.* [J], 2008, **257**(1): 172 – 180
- [44] Guerreiro E D, Gorris O F, Rivarola J B, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 1997, **165**(1 – 2): 259 – 271
- [45] Wang Z, Liu Q, Yu J, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2003, **239**(1 – 2): 87 – 94
- [46] Huang Z, Cui F, Kang H, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2009, **366**(2): 288 – 298
- [47] Zheng J, Zhu W C, Ma C X, *et al.* *Pol. J. Chem.* [J], 2009, **83**(7): 1 379 – 1 387
- [48] Wang S, Zhang Y, Liu H. *Chem. Asian. J.* [J], 2010, **5**(5): 1 100 – 1 111
- [49] Balaraju M, Rekha V, Prasad P S S, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2008, **126**(1 – 2): 119 – 124
- [50] Meher L C, Gopinath R, Naik S N, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2009, **48**(4): 1 840 – 1 846
- [51] Jiao K(焦昆), Zhang C L(张春雷), Ning C L(宁春利), *et al.* *CN* (中国专利) [P] 101239315A, 2008
- [52] Chen C L(陈长林), Xu N P(徐南平), Du Z Q(杜智群), *et al.* *CN* (中国专利) [P] 101012149A, 2007
- [53] Cui F, Chen J, Xia C G, *et al.* *US* [P] 20090156866A1, 2009
- [54] Marinoiu A, Ionita G, Gaspar C L, *et al.* *React. Kinet. Catal. Lett.* [J], 2009, **97**(2): 315 – 320
- [55] Yin A-Y, Guo X-Y, Dai W-L, *et al.* *Green Chem.* [J], 2009, **11**(10): 1 514 – 1 516
- [56] Zhao J, Yu W, Chen C, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2010, **134**(1): 184 – 189
- [57] Guo X, Li Y, Shi R, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2009, **371**(1 – 2): 108 – 113