

一种负载型镍基催化剂上糠醇液相加氢制四氢糠醇的实验研究

肖楠 陈晓春* 闫艳娇 刘时伟
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 针对自制的负载型镍基催化剂,详细研究了糠醇选择催化加氢制备四氢糠醇的反应行为,考察了反应温度、压力、催化剂载量和搅拌速率等诸因素对催化性能的影响规律,进而得到糠醇加氢制备四氢糠醇的适宜操作条件(反应温度 170、氢气压力 4.0 MPa、搅拌速率 1 200 r/min、催化剂载量 20 g/L),此外还浅析了催化剂重复使用情况,为催化剂的工业化应用提供了依据。

关键词: 糠醇; 四氢糠醇; 催化加氢; 负载型镍基催化剂
中图分类号: TQ413.24

引言

糠醛通过催化加氢制备糠醇(FA)技术经过多年的开发已经实现工业化。糠醇下游的高附加值产品之一,如四氢糠醇(THFA),它不仅是重要的有机合成中间体,可用于丁二酸、戊二酸、四氢呋喃、赖氨酸、长效维生素、呋喃和吡啶等的合成,而且是优良的溶剂、增塑剂、脱色和除臭剂。目前国际市场需求旺盛。其生产过程已经实现工业化,但因较高的单耗(工业生产 1 t 四氢糠醇折合消耗糠醛 1.5 ~ 1.6 t,反应温度为 170 ~ 200,压力 4.0 ~ 6.0 MPa,催化剂质量分数 2% ~ 6%)而导致生产成本居高不下,究其原因催化剂活性和生成四氢糠醇的选择性较低。因此,要改变目前这种局面,必须开发性能优良的合成四氢糠醇催化剂,并优化这种负载型催化剂的使用条件。不同的研究者已经在实验室中分别制备了糠醇加氢高效催化剂^[1-7],但由于选用贵金属或复杂的制备、活化方法和较低的活性不利于降低成本。本文正是基于这种考虑,开发了性能优良、加氢条件温和、制备成本相对较低的负载型镍基催化剂(催化剂的开发工作将另文报道),本文将详细介绍负载型镍基催化剂上糠醇液相催化加氢的实

验研究结果。

1 实验部分

1.1 原料和设备

氢气(普氢,纯度大于 99.5%);糠醇(工业级,纯度大于 98%,由河北保硕集团糖醇分公司生产);镍基催化剂(自行开发);反应釜(常规 WDF 型,由威海自控反应釜有限公司生产)。

1.2 预处理

糠醇加入反应釜前经过减压蒸馏,以去除高沸点杂质;反应釜每次使用前必须用原料糠醇 100 mL 清洗两次;整个实验系统定期进行气密性测试。

1.3 催化加氢实验

加氢实验在 500 mL 不锈钢反应釜内进行。实验流程如图 1 所示。第一步,经过活化的镍催化剂在氮气保护下快速混溶到 100 mL 糠醇中,并通过真空方式吸入反应釜内,再补加 150 mL 糠醇至反应釜内,以清洗吸入管道,确保催化剂成分全部进入反应釜中;第二步,采用抽真空-充氢气-再抽真空-再充氢气的方法,将釜内空气置换完全;第三步,保持最终釜内氢气压力 1.0 MPa,开启反应釜电加热炉,设定加热温度至一定数值。启动釜内搅拌器,并以适当的转速旋转以强化混合与传热。当釜内温度稳定在设定值附近后,逐渐将各个操作参数微调至实验操作参数(氢气压力,搅拌转速,反应温度等);第四步,待各个操作条件最终稳定后,记录不同时间的单位氢气压力降所需时间并定时从釜内采样(根据反应速

收稿日期: 2004-03-22

第一作者: 男,1978 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: chenxc@mail.buct.edu.cn

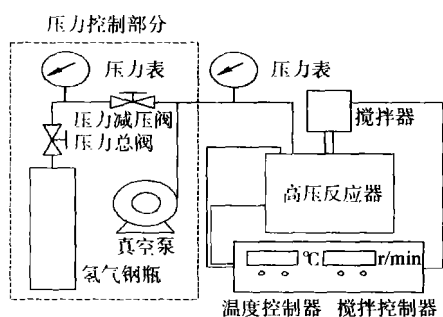


图1 加氢装置流程简图

Fig. 1 Diagram of experimental set-up

率不同而从 20 min 至 45 min 不等)。反应进行一定时间后,若 10 min 内没有明显压力降时终止反应,压力釜减压至 0.5 ~ 1.0 MPa,同时关闭电加热炉,开启冷却水。当釜内温度降至 40 左右,排出所有物料,关闭搅拌器和整个控制器,分析样品组成。

1.4 分析方法

采用 GC-9790 气相色谱仪和在线色谱工作站对采集的样品进行分析。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,内填充涂附聚乙二醇 20000 的白色担体,采用校正面积归一法(糠醇和四氢糠醇的校正因子分别为 1.02 和 1.00,副产物 2-甲基四氢呋喃校正因子为 0.741)。操作条件为柱温 135,热导温度 135,进样器温度 220。

2 结果分析与讨论

2.1 反应温度对催化性能的影响

温度对糠醇催化加氢反应的影响规律如表 1 所示。实验研究发现,本催化剂起活温度较低(为 125),糠醇转化率仅 60% ~ 70%,而四氢糠醇选择性较高,可达到 98.9%;实验中还发现,当反应温度高于 190 时,加氢过程反应剧烈,糠醇几乎被全部迅速转化,但生成四氢糠醇的选择性较低(~83%)。究其原因,是过高的反应温度导致四氢糠醇氢解生成 2-甲基四氢呋喃和缩合反应生成低分子聚合物^[2]。因而适宜的反应温度范围应是 150 ~ 180,在这一温度范围内,糠醇转化率均大于 98%,THFA 选择性均大于 98%,反应可以均在 6 h 之内完成。其中,在反应温度在 170 时,糠醇转化率 99.6%,四氢糠醇选择性 98.4%,反应时间 2.5 h。

计算发现,反应速率随反应温度的升高而加快,温度每增加 10,表观反应速率增加幅度约 30% ~

表 1 反应温度对催化性能的影响

Table 1 Influence of reaction temperature on catalyst behavior

反应温度 /	糠醇转化率 / %	四氢糠醇选择性 / %	反应时间 / h
125	67.4	98.9	8.5
150	98.2	98.7	5.5
160	99.4	98.7	3.7
170	99.6	98.4	2.5
180	99.8	98.0	1.7

注:压力为 3.5 MPa;催化剂用量为 20 g/L;搅拌速度为 1200 r/min。

50%。根据阿累尼乌兹方程可估算,此催化加氢反应的表现活化能大约在 40 ~ 60 (kJ/mol) 左右。

2.2 反应压力的影响

实验系统考察了氢气压力对催化性能的影响规律。研究表明,在适当的压力范围内(2.0 ~ 4.0 MPa),随氢气压力升高,反应速率加快,反应完成时间明显缩短,而糠醇转化率和四氢糠醇选择性基本不受压力影响(如图 2)。

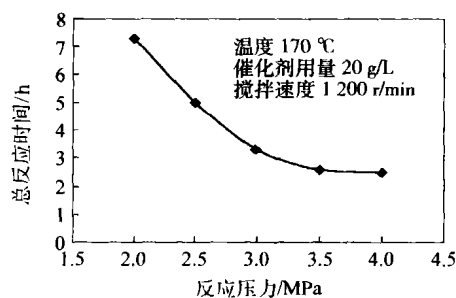


图2 反应压力对催化性能的影响

Fig. 2 Influence of reaction pressure on catalyst behavior

随氢气压力增大,氢气在液相糠醇中的溶解度增大,从而增大了反应物在液相主体和催化剂表面的浓度,强化了反应过程。同时从图 2 中还可以发现,当压力增大到一定程度时,随压力进一步提高,反应速率增加幅度逐渐减小,当压力超过 3.5 MPa 时反应速率基本不再变化。

从实验结果可知,氢气压力的改变能有效强化反应速率。从工业生产的角度来看:若要求反应速率尽量快,应设置为 3.5 ~ 4.0 MPa;若要求反应速率较平缓,应设置在 2.5 ~ 3.5 MPa 内。若从宏观反应动力学的角度来考察:可以预测当反应压力高于 3.5 MPa 时,对氢气压力级数为零级反应;低于 3.5 MPa 至某一压力值时,对氢气压力的级数为非零级

反应。

2.3 催化剂载量的影响

催化剂载量(单位糠醇体积投入的催化剂量)对加氢反应速率有显著影响,如表 2 所示。虽然 5 g/L 催化剂载量就能使加氢反应得以进行,但反应结果不好,反应时间需要 10 h、糠醇转化率和四氢糠醇选择性分别达到 84.8%和 98.5%。在一定的反应条件下,适当的催化剂载量(15~25 g/L)能保证催化反应时间在 3.5 h 以内,糠醇转化率和四氢糠醇选择性均分别高于 99%和 98%。这是因为,增大催化剂载量将直接为加氢反应提供更多的活性中心和液-固相界面,从而增大表面反应速率。当催化剂载量大于 25 g/L 时,催化反应过于剧烈,在同样反应时间内,四氢糠醇的选择性开始显著降低。综合考虑多方面因素的影响,最终得出催化剂载量的较适宜范围是 15~20 g/L,在这一范围内,催化加氢速率能够稳定、快速的进行,同时糠醇转化率和四氢糠醇选择性又能维持较高水平。

表 2 催化剂载量对催化性能的影响

Table 2 Influence of catalyst load on catalyst behavior

催化剂载量 /(g/L)	反应时间 /h	糠醇转化率 /%	四氢糠醇选择性 /%
5	10	84.8	98.5
10	6	97.5	98.4
15	3.5	99.2	98.5
20	2.5	99.6	98.4
25	2.0	99.9	97.1
30	1.5	99.9	93.5

注:温度为 170 ;压力为 4.0 MPa;搅拌速度为 1200 r/min。

2.4 搅拌转速的影响

实验结果表明,搅拌转速对糠醇转化率和四氢糠醇选择性的影响不大,搅拌速率的影响主要表现在三相反应体系中气-液、液-固方面的传质过程。搅拌转速的选择依据主要是考查反应过程是否消除了外扩散对反应的影响。从图 3 可以看出,随搅拌转速增加,反应初速度快速增大,但增大幅度逐渐降低,当搅拌转速超过 1200 r/min 时,反应初速率已基本不再随搅拌转速的增大而进一步提高,因此可以认为此时外扩散阻力的影响可以忽略。在实验操作中,通常取 1200 r/min 的搅拌转速。

2.5 催化剂失活行为实验研究

在反应温度为 170 ,反应压力为 4.0 MPa,催

化剂载量为 20 g/L 和搅拌转速为 1200 r/min 的条件下,催化剂经过一次反应过程后,重新滤出并在同样条件下投入反应器中二次使用、三次使用、四次使用,考查催化剂活性,结果如图 4 所示。

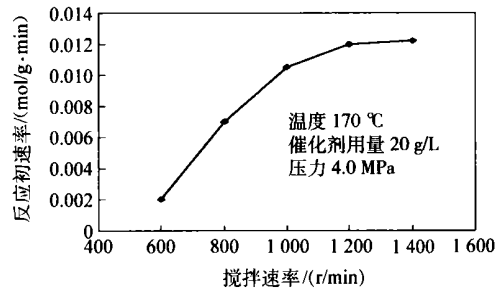
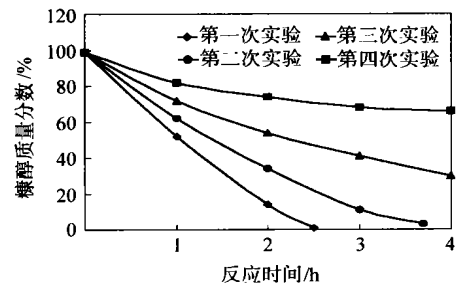


图 3 搅拌速率对反应初速率的影响

Fig. 3 Influence of stirring rate on starting reaction rate



温度 170 ;催化剂用量 20 g/L;压力 4.0 MPa;
搅拌速度 1200 r/min

图 4 催化剂失活行为初探

Fig. 4 Deactivation of catalyst

从图 4 可以看出,催化剂在第二次使用中,反应初速率明显下降,且反应最终转化率不足 95%,反应完成时间延长至 3.8 h;而第三、四次重复使用中,反应速率已经大幅度降低,催化剂的三次、四次使用已基本没有意义。

3 结论

反应温度是影响催化剂性能的最重要因素,适宜的温度范围(160~180)是保持催化加氢高转化率高选择性的关键因素;适当的催化剂载量(~20 g/L)和搅拌速率(~1200 r/min)能在不影响糠醇转化率和四氢糠醇选择性的基础上强化催化反应过程;合适的氢气压力(3.5~4.0 MPa)维持良好催化反应效果的必要条件。多相催化反应的催化剂虽不能再生,但仍可直接重复使用一次。负载型镍基催化剂上糠醇加氢制备四氢糠醇的最适宜条件:反应温度 170,氢气压力 4.0 MPa,搅拌速率 1200 r/min,催化剂载量 20 g/L。在此条件下,糠醇转化率

能达到 99.6%, 四氢糠醇选择性可达 98.4%, 需要的反应时间约为 2.5 h。

参 考 文 献

- [1] Merat N, Godawa C, Gaset A. High selective production of tetrahydrofurfuryl alcohol catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol [J]. J Chem Tech Biotechnol, 1990, 48: 145 - 159
- [2] 赵会吉, 邢金仙, 刘晨光. 骨架镍催化糠醇液相加氢制备四氢糠醇[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(1): 91 - 94
- [3] Seemuth Paul D. Hydrogenation process using cationic ruthenium - containing zeolite [P]. USA, 4459419. 1984-07-10
- [4] De Thomas, Waldo R, Hort, Eugene V. Catalytic hydrogenation of carbonyl containing organic compounds [P]. USA, 4182721. 1980-01-08
- [5] 赵会吉, 刘晨光. 糠醇加氢制备四氢糠醇催化剂的研究[J]. 精细化工, 2001, 18(6): 332 - 334
- [6] 刘晨光, 沈瑞华, 邢金仙, 等. 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]. 中国, 00107388.5. 2000-05-12
- [7] 尹静波, 陈学思, 张 龙, 等. 钌-高分子载体催化剂对糠醛加氢液相反应的研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1363 - 1366

Experimental study for liquid phase hydrogenation of furfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl alcohol on a Ni-supported catalyst

XIAO Nan CHEN Xiao-chun YAN Yan-jiao LIU Shi-wei

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

Abstract: A kind of liquid phase hydrogenation of furfuryl alcohol (FA) to tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) on a special Ni-supported catalyst was experimentally studied. And the effects of operation conditions, such as temperature, pressure, stirring rate and catalyst load, were carefully investigated, and the suitable conditions were finally determined as following: temperature 170 °C, pressure 4.0 MPa, catalyst loading 20 g/L and stirring rate 1 200 r/min. Under the suitable conditions, the hydrogenation of FA in the presence of the catalyst could lead to a high FA conversion above 99.6% and a high selectivity of THFA 98.4% within 2.5 hours. The catalyst could be used twice without further treatment.

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

(责任编辑 云志学)

我校 2004 年度获国家自然科学基金资助项目通报

国家自然科学基金委员会通过科学部初审、同行专家评议、专家评审组评审、委务会议审批的程序, 我校 2004 年度获批准资助面上项目 20 项, 重点项目 1 次。

(科技处供稿)