

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780037555.1

[43] 公开日 2009年9月2日

[11] 公开号 CN 101522600A

[22] 申请日 2007.6.16

[21] 申请号 200780037555.1

[30] 优先权

[32] 2006.10.27 [33] DE [31] 102006050751.7

[86] 国际申请 PCT/EP2007/005325 2007.6.16

[87] 国际公布 WO2008/049470 德 2008.5.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.8

[71] 申请人 科莱恩金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

[72] 发明人 O·弗兰克 A·斯坦考维克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

通过甘油的氢解制备 1,2 - 丙二醇的方法

[57] 摘要

本发明提供了制备 1,2 - 丙二醇的方法, 该方法通过如下方式进行: 在高压釜中使具有至少 95 重量%纯度的甘油与氢气在 20 至 100 巴的氢气压力和 180 至 240℃ 的温度下, 在包含 10 至 50 重量%氧化铜和 50 至 90 重量%氧化锌的催化剂的存在下反应。

1. 制备 1,2-丙二醇的方法, 该方法通过如下方式进行: 在高压釜中使具有至少 95 重量%纯度的甘油, 与氢气在 20 至 100 巴的氢气压力和 180 至 240℃的温度下, 在包含 10 至 50 重量%氧化铜和 50 至 90 重量%氧化锌的催化剂的存在下反应。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂含有 30 至 35 重量%的氧化铜和 65 至 70 重量%的氧化锌。

3. 如权利要求 1 和/或 2 所述的方法, 其中将所述催化剂在反应之前在氢气流中在 170 至 240℃下活化。

4. 如权利要求 1 至 3 中一项或多项所述的方法, 其中在 50 至 80 巴的氢气压力下操作。

5. 如权利要求 1 至 4 中一项或多项所述的方法, 其中在 200 至 220℃的温度下操作。

6. 如权利要求 1 至 5 中一项或多项所述的方法, 其中所述甘油具有 99 重量%或更高的纯度。

通过甘油的氢解制备 1,2-丙二醇的方法

技术领域

本发明涉及由甘油制备 1,2-丙二醇的方法。

背景技术

1,2-丙二醇目前在工业规模下由环氧丙烷通过水加成来制备，并用在许多应用中，例如用作制动液和液压液、润滑剂和防冻剂的成分、用在化妆品中、用在食品工业中以及用作脂肪、油、树脂和染料的溶剂。环氧丙烷和因此还有 1,2-丙二醇目前仍完全由化石燃料制备。由于始终需要使用可再生性原材料以及上涨的原油价格和下降的甘油价格，非常需要以工业规模使用在生物柴油生产中作为副产物大量产生的甘油作为合适的化学反应的原材料。

已经频繁研究将甘油催化氢化生成 1,2-丙二醇。

DE-A-44 42 124 描述了以 92% 的产率将具有最高至 20 重量% 水含量的甘油催化氢化生成丙二醇，作为副产物获得正丙醇和低碳醇。通过使用由金属钴、铜、锰和钼构成的混合催化剂实现甘油的完全转化。反应条件在 100 至 700 巴和 180 至 270℃ 的压力和温度范围内。优选的氢化条件是 200 至 325 巴和 200 至 250℃。缺点在于，在较低压力下，甘油的转化不完全，而在较高压力下，更多地形成低碳醇。

US-4 642 394 描述了用由钨和第 VIII 族金属构成的催化剂催化氢化甘油的方法。反应条件在 100 psi 至 15000 psi 和 75 至 250℃ 的范围内。优选的工艺条件为 100 至 200℃ 和 200 至 10000 psi。该反应在碱性条件下，通过使用胺或酰胺作为溶剂而进行。也可以使用金属氢氧化物、金属碳酸盐或季铵盐。以每克甘油 5 至 100 毫升的浓度添加溶剂。为了稳定和活化催化剂，使用一氧化碳。

EP-A-0 523 015 描述了在 Cu/Zn 催化剂上的甘油氢化，但其中使

用非常稀释的水溶液(甘油含量大约 30 重量%)操作,其由于所形成的反应水而进一步稀释。为了获得 1,2-丙二醇,因此必须从产物中馏出大量水,这意味着高的能量消耗并使该方法不经济。此外,该方法在优选 100-150 巴的相对高压和 230-270℃的高温下进行。在对丙二醇的选择性为 80 至 98%的情况下,甘油转化率为 8 至 100%,作为副产物形成醇和乙二醇。

DE-A-43 02 464 描述了一种方法,其中使甘油以连续的运行方式在 CuO/ZnO 固定床催化剂上方氢化。在该方法中,在 200℃下实现甘油的完全氢化,作为副产物形成少量低级醇和相对大量(5.4 重量%)的未知物质。250 巴的极高反应压力同样不利。在较低压力(50-150 巴)和较高温度(240℃)下,更多地形成未知物质(25-34 重量%),其中对 1,2-丙二醇的选择性降至 22-31 重量%。

因此需要由甘油制备 1,2-丙二醇的改进的方法,其以高选择性和高时空产率产生 1,2-丙二醇,并因此不具有现有技术的缺点。

发明内容

已经令人惊讶地发现,可以通过在氧化铜/氧化锌催化剂上氢化基本纯净的甘油来以高收率和高选择性制备 1,2-丙二醇。在本发明的方法中,在甘油完全转化的情况下,实现最高至 98%的对 1,2-丙二醇的选择性,作为副产物可检出的仅是单乙二醇(大约 2%)和少量正丙醇。

本发明提供了制备 1,2-丙二醇的方法,该方法通过如下方式进行:在高压釜中使具有至少 95 重量%纯度的甘油与氢气在 20 至 100 巴的氢气压力和 180 至 240℃的温度下,在包含 10 至 50 重量%氧化铜和 50 至 90 重量%氧化锌的催化剂的存在下反应。

本发明的方法中所用的催化剂优选无载体材料并含有优选 30-35 重量%的氧化铜和优选 65-70 重量%的氧化锌。在进一步优选的实施方案中,氧化铜和氧化锌合计为 100 重量%。反应之前的催化剂还原和活化可以在氢气流中在 170-240℃下进行,但这不是必需的,因为

所述催化剂在反应开始时和在反应进一步的进程中非常迅速地活化。

在本发明的方法中甘油的氢化在优选 50-80 巴的氢气压力和优选 200-220℃ 的温度下进行。

在本发明的方法中，99 重量% 和更高的高纯度甘油的氢化是优选的。

如果在本发明的方法中使用来自脂肪和油的酯交换的粗制甘油，则适当地应该将所述粗制甘油通过蒸馏浓缩，并将催化剂毒物，如经常用作酯交换催化剂的硫酸清除。

本发明的方法的优点在于，实现甘油的完全氢化，其中以最高至 98 重量% 的高选择性形成所期望的反应产物 1,2-丙二醇。作为副产物可检出的仅是单乙二醇和少量正丙醇，它们可以用反应水通过蒸馏容易地去除。如果需要，所获得的产物混合物可直接用于化学应用或通过进一步蒸馏纯化转化成纯 1,2-丙二醇 (>99.5 重量%)。

具体实施方式

下列实施例例证本发明：

实施例 1：通过在 CuO/ZnO 催化剂上的甘油氢解制备 1,2-丙二醇的方法

在带有吹气搅拌器的高压釜中预先加入 3750 克 99.5 重量% 的甘油和 150 克由 33 重量% 的铜 (CuO 形式) 和 66 重量% 的锌 (ZnO 形式) 构成的催化剂。该催化剂在反应之前尚未活化。此后，在冷状态下将氢气加压直至 30 巴的压力并将该高压釜加热至 200℃。在达到该反应温度后，将氢气压力提高至 50 巴并在反应期间通过再压将氢气压力保持在该压力下。在 12 小时后，将高压釜冷却，排空，并从内容物中分离除去催化剂。

通过 GC 进行分析。发现 97.7 重量% 的 1,2-丙二醇和 2.2 重量% 的单乙二醇，以及 0.1 重量% 的正丙醇。不再可检出甘油。测得反应混合物的水含量为 18.9 重量%。