

3-羟基丙酸甲酯加氢合成 1,3-丙二醇反应的热力学计算

赖恩义, 周雨婷, 李伟杰, 林丽娜, 陈艺林, 张传明, 朱红平*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 3-羟基丙酸甲酯催化加氢是合成 1,3-丙二醇的一种重要反应, 具有工业应用前景。本文对该反应及其涉及的副反应进行了热力学计算。采用 Benson、Joback 和 Constantinou-Gani 3 种基团贡献法, 计算了部分化合物缺失的热力学数据。按照 Gibbs-Helmholtz 方程绘制了相关反应的 $\lg k$ 与温度的变化曲线图, 其中 Benson 法所得结果与实验结果较好吻合。依据 Benson 法计算的平衡常数, 绘制了压力和温度、压力和氢酯比、底物浓度分别对 3-羟基丙酸甲酯加氢合成 1,3-丙二醇反应平衡转化率的关系曲面和曲线图, 并讨论了上述参数变化对反应的影响。计算数据显示, 高压、高氢酯比、低温和液空速有利于 3-羟基丙酸甲酯向 1,3-丙二醇的转化, 这些与我们的实验数据吻合。

关键词: 3-羟基丙酸甲酯; 加氢; 1,3-丙二醇; 热力学计算

中图分类号: O 642.1

文献标志码: A

1,3-丙二醇是一种重要的有机二醇类化工原料, 用于防冻剂、多种药物和多类有机合成的中间体以及聚酯的单体原料。1,3-丙二醇有多种合成路线, 但是生产技术主要有两类: 化学法和生物法。目前生物法由美国 Du Pont 公司开发并掌控^[1]。化学法则包括环氧乙烷羰化法和丙烯醛水合法, 其中丙烯醛水合法由德国 Degussa 公司研发成功^[2-5] (图 1 (1)), 而环氧乙烷羰化法被美国 Shell 公司工业化^[6-8]。Shell 公司的技术方法是通过环氧乙烷、一氧化碳和氢气在催化剂的作用下一步或两步转化为 1,3-丙二醇, 其中涉及 3-羟基丙醛中间体 (图 1 (2)), 因此该法也称为氢甲酰化法。在该方法中, 3-羟基丙醛不稳定, 需要特殊的工艺技术控制。随后, 人们提出在第一步反应中用醇替代氢气, 因而反应生成 3-羟基丙酸酯, 进而加氢转化为 1,3-丙二醇。该法本质上经过 3-羟基丙酸酯中间体, 因此也称为氢甲酯化法^[9-10]。(图 1 (3))。

近年来, 由于 Du Pont 公司的生物法技术垄断, 氢甲酰化法和丙烯醛水合法相继停产^[11]。但是氢甲酯化法由于 3-羟基丙酸酯中间体的稳定性好、技术实现性强, 目前的研发备受关注。本组从事氢甲酯化法的研究多

收稿日期: 2021-05-17 **录用日期:** 2021-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (21673191, 21972112); 汕头市龙湖区化学化工实验室以及化学与精细化工广东省实验室 xi 项目 (1922016)

*通信作者: hpzhu@xmu.edu.cn

年，近年来我们聚焦于第二步的 3-羟基丙酸甲酯的加氢反应，研究开发了系列的负载型催化剂^[12]。实验研究发现反应过程中相关参数如温度、压力、氢酯比和液空速等的变化对反应的影响很大，同时反应产生多种副产物，如正丙醇、丙酸甲酯等。我们认为反应可能存在多种途径，而不同的反应之间相互竞争，使得产物的生成呈现复杂性。为了清楚地认识和理解该反应，并有效控制反应的高选择性和高转化率，我们认为对该反应及其涉及的副反应进行热力学计算研究很有必要。文献调研发现，目前 3-羟基丙酸甲酯加氢制备 1,3-丙二醇的热力学衡算未有报道，相关研究主要集中于草酸二甲酯加氢合成乙二醇反应体系。复旦大学曹勇课题组分析了草酸二甲酯加氢体系各反应吉布斯自由能变随温度的变化，进一步计算相关参数如压力、氢酯比、温度和草酸二甲酯浓度对转化率的影响，当温度为 200 °C、压力为 2.5 MPa、氢酯比为 40、草酸二甲酯的质量分数大于 15% 时，乙二醇产物的平衡转化率达到 99%。这些计算结果为反应工艺参数的调节提供了重要的参考价值^[13]。

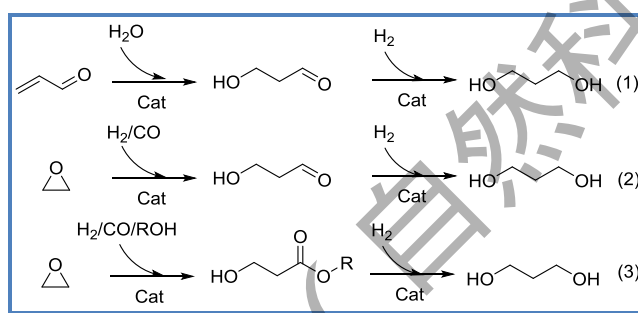


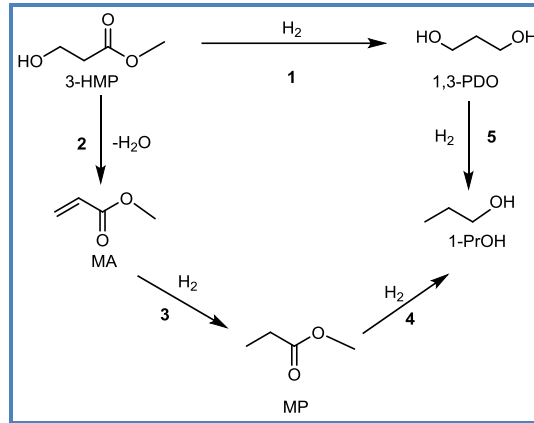
图 1 1,3-丙二醇的合成路线

Fig.1 Synthetic methods of 1,3-propanediol

1 3-羟基丙酸甲酯加氢反应的热力学计算

依据文献报道^[9-10]，3-羟基丙酸甲酯催化加氢合成 1,3-丙二醇容易引发副反应。一方面， β 位上的羟基在热力学上不稳定，容易发生脱水反应生成丙烯酸甲酯，进而逐步加氢生成丙酸酯至正丙醇；另一方面，生成的 1,3-丙二醇也易在临氢状态下脱水生成烯丙醇，进而加氢生成正丙醇。此外，该反应体系还可能涉及分子间的脱水副反应，生成醚和多聚醚等。实验结果显示，反应过程中的副产物主要是丙酸甲酯和正丙醇，醚和多聚醚的成分极少，本文主要计算分析 3-羟基丙酸甲酯分子内的反应。如图 2 显示相关反应 1~5。

我们使用 Gibbs-Helmholtz 方程推导的吉布斯自由能变的温度多项式，对反应 1~5 进行热力学衡算^[14]。该法涉及多种化合物，其中多数化合物的热力学数据无法查知，因此我们采用基团贡献法对相应物种的热力学数据进行计算^[15]。基团贡献法由 Macleod 在 1923 年首先提出^[16]，随后发展出多种修正方法，如 Benson 法^[17]、Joback 法^[18]和 Constantinou-Gani 法（CG 法）等^[19]。这些方法计算得到的数值往往存在差异，但是综合分析可以给出相对理性的有价值的结果和推论。本文采用 Benson 法、Joback 法和 Constantinou-Gani 法分别对图 2 的反应过程进行了热力学衡算，并对衡算结果进行了讨论。



3-HMP 为 3-羟基丙酸甲酯；1,3-PDO 为 1,3-丙二醇；MA 为丙烯酸甲酯；MP 为丙酸甲酯；1-PrOH 为正丙醇
图 2 3-羟基丙酸甲酯加氢中可能的反应路径分析

Fig.2 Possible reaction routes involved in the catalytic hydrogenation of 3-hydroxypropionate

本文的热力学衡算关键在于 Gibbs-Helmholtz 方程（式（1））中 ΔA 、 ΔB 、 ΔC 、 ΔH_0 和 I 的求取，采用 3 种基团贡献法对以上参数进行计算。

$$\Delta_r G(T) = \Delta H_0 - \Delta A T \ln T - \frac{1}{2} \Delta B T^2 - \frac{1}{6} \Delta C T^3 + \dots + I T, \quad (1)$$

其中： T 为开尔文温度， $\Delta_r G(T)$ 为温度 T 下反应的吉布斯自由能变， ΔH_0 和 I 为积分常数， ΔA 、 ΔB 和 ΔC 为反应的等压热容常数。

1.1 Benson 法

Benson 法给出了各种类型基团所可能存在的多种链接方式的贡献值，利用基团理化性质的可加和性，从而计算得到物质的理化性质。Benson 法具体计算方法如下：1) 依据式（2）计算各物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{298}^0$ 和标准摩尔生成熵 $\Delta_f S_{298}^0$ ；2) 各物质 $\Delta_f H_{298}^0$ 和 $\Delta_f S_{298}^0$ 带入式（3）计算各反应的 $\Delta_r H_{298}^0$ 、 $\Delta_r S_{298}^0$ 和 $\Delta_r G_{298}^0$ ；3) 根据 Benson 法进一步计算物质在不同设定温度（298，400，500，600，800 K）下的等压热容 $C_{p,m}$ ，将 $C_{p,m}$ 解析为 $C_{p,m} = A + BT + CT^2$ ，以获得各物质等压热容常数 A 、 B 和 C ，按照式（4）计算出各反应的等压热容常数 ΔA 、 ΔB 和 ΔC ；4) 将 $\Delta_r H_{298}^0$ 带入式（5）求得 ΔH_0 ，再将 $\Delta_r G_{298}^0$ 带入式（1），即可求出积分常数 I ，计算结果列于表 1。计算过程中涉及的各项物质和基团的热力学参数见附录表 S1~S3 和 S6~S8。

$$\Delta_f H_{298}^0 = \sum_k N_k (H_{fk}^0) \quad \Delta_f S_{298}^0 = \sum_k N_k (S_{fk}^0) + R \ln(N_{oi}) - R \ln(N_{is}), \quad (2)$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^0 \quad \Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f S_{298}^0 \quad \Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0, \quad (3)$$

$$\Delta A = \sum_m \nu_m A_m \quad \Delta B = \sum_m \nu_m B_m \quad \Delta C = \sum_m \nu_m C_m, \quad (4)$$

$$\Delta_r H(T) = \Delta H_0 + \Delta A T + \frac{1}{2} \Delta B T^2 + \frac{1}{3} \Delta C T^3, \quad (5)$$

其中： $\Delta_f H_{298}^0$ 和 $\Delta_f S_{298}^0$ 为物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔生成熵； H_{fk}^0 为第 k 种基团贡献的标准摩尔生成焓； S_{fk}^0 为第 k 种基团的标准摩尔生成熵； N_k 为第 k 种基团的数目； R 为常数 $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ； N_{oi} 是光学异构体数，若无光学异构体，数值为1； N_{ts} 为分子的对称数； $\Delta_r H_{298}^0$ 、 $\Delta_r S_{298}^0$ 和 $\Delta_r G_{298}^0$ 为各反应在 298 K ，1个标准大气压下的标准摩尔焓变、标准摩尔熵变和标准吉布斯自由能变； A_m 、 B_m 和 C_m 为第 m 种物质的等压热容常数； ν_m 为反应中第 m 种物质的化学计量数； $\Delta_r H(T)$ 为温度 T 下反应的焓变。

表1 采用 Benson 法计算各反应等压热容常数及积分常数

Tab.1 The isobaric heat capacity constant and integral constant of each reaction calculated by Benson method

反应	$\Delta A/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta B/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta C/$ ($10^{-4}\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta H_0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$I/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
1	-70.97	0.109	-0.75	-7.91	-286.05
2	8.39	0.053	-0.87	4.70	29.44
3	-12.47	-0.075	1.12	-88.38	-80.31
4	-67.15	0.088	-0.51	-14.11	-256.39
5	-0.25	-0.043	0.49	-89.76	-21.18

1.2 Joback 法

Joback 法与 Benson 法的区别在于前者主要考虑了基团内部化学键的贡献，但是未考虑次级基团的作用，计算过程相对简单，但是结果往往有较大的误差^[15]。Joback 法与 Benson 法略有区别，具体计算方法如下：1) 依据式(6)计算各物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{298}^0$ 和标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_{298}^0$ ；2) 各物质 $\Delta_f H_{298}^0$ 和 $\Delta_f G_{298}^0$ 带入式(7)计算各反应的 $\Delta_r H_{298}^0$ 和 $\Delta_r G_{298}^0$ ；3) 通过式(8)进一步计算物质等压热容常数 A 、 B 和 C ，按照式(4)计算出各反应的等压热容常数 ΔA 、 ΔB 和 ΔC ；4) 将 $\Delta_r H_{298}^0$ 带入式(5)求得 ΔH_0 ，再将 $\Delta_r G_{298}^0$ 带入式(1)，即可求出积分常数 I ，计算结果列于表2。计算过程中涉及各物质和基团的热力学参数见附录表S4和S6~S8。

$$\Delta_f H_{298}^0 = 68.29 + \sum_i N_i H_{fk}^0 \quad \Delta_f G_{298}^0 = 53.88 + \sum_i N_i G_{fk}^0, \quad (6)$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^0 \quad \Delta_r G_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^0, \quad (7)$$

$$A_m = \sum_i N_i C_{pAik} - 37.93 \quad B_m = \sum_i N_i C_{pBik} + 0.210 \quad C_m = \sum_i N_i C_{pCik} - 3.91 \times 10^{-4}, \quad (8)$$

其中： $\Delta_f G_{298}^0$ 为各物质的标准摩尔生成吉布斯自由能； H_{fk}^0 和 G_{fk}^0 为各基团标准摩尔生成焓和标准摩尔生成吉布斯自由能贡献值； C_{pAik} 、 C_{pBik} 和 C_{pCik} 分别为该物质中第 i 种基团的等压热容常数 A 、 B 和 C 的贡献值； N_i 为第 i 种基团的数量。

表2 采用 Joback 法计算各反应等压热容常数及积分常数

Tab.2 The isobaric heat capacity constant and integral constant of each reaction calculated by Joback method

反应	$\Delta A/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta B/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta C/$ ($10^{-4}\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta H_0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$I/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
1	27.12	0.103	-1.10	2.46	-338.71
2	-78.81	-0.034	0.43	28.87	40.20
3	-2.93	-0.021	-0.23	-100.80	-409.03
4	7.65	0.070	-0.04	-17.24	60.78
5	27.12	0.103	-1.10	-90.88	28.15

1.3 Constantinou-Gani 法

Constantinou-Gani 法 (CG) 考虑了化学键以及次级基团的作用, 但是基团中不同原子的差异性没有考虑, 因此计算过程比 Benson 法简洁, 但精度低于 Benson 法^[15]。CG 法与 Benson 法和 Joback 法略有区别, 具体的计算方法如下: 1) 依据式 (9) 计算各物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{298}^0$ 和标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_{298}^0$; 2) 将 $\Delta_f H_{298}^0$ 和 $\Delta_f G_{298}^0$ 带入式 (7) 计算各反应的 $\Delta_r H_{298}^0$ 和 $\Delta_r G_{298}^0$; 3) 采用 (10) 计算各物质的热容 $C_{p,m}$, 将 $C_{p,m}$ 解析为 $C_{p,m} = A + BT + CT^2$, 以获得各物质等压热容常数 A 、 B 和 C , 按照式 (4) 计算出各反应的等压热容常数 ΔA 、 ΔB 和 ΔC ; 4) 将 $\Delta_r H_{298}^0$ 带入式 (5) 求得 ΔH_0 , 再将 $\Delta_r G_{298}^0$ 带入式 (1), 即可求出积分常数 I , 计算结果列于表 3。计算过程中涉及各物质和基团的热力学参数见附录表 S5~S8。

$$\Delta_f H_{298}^0 = 10.835 + \sum_i N_i H_{fk} \quad \Delta_f G_{298}^0 = -14.83 + \sum_i N_i G_{fk}, \quad (9)$$

$$C_{p,m} = \left(\sum_i N_i C_{pA,k} - 19.7779 \right) + \left(\sum_i N_i C_{pB,k} + 22.5981 \right) \left(\frac{T-298}{700} \right) + \left(\sum_i N_i C_{pC,k} - 10.7983 \right) \left(\frac{T-298}{700} \right)^2, \quad (10)$$

表 3 采用 CG 法计算各反应等压热容常数及积分常数

Tab.3 The isobaric heat capacity constant and integral constant of each reaction calculated by CG method

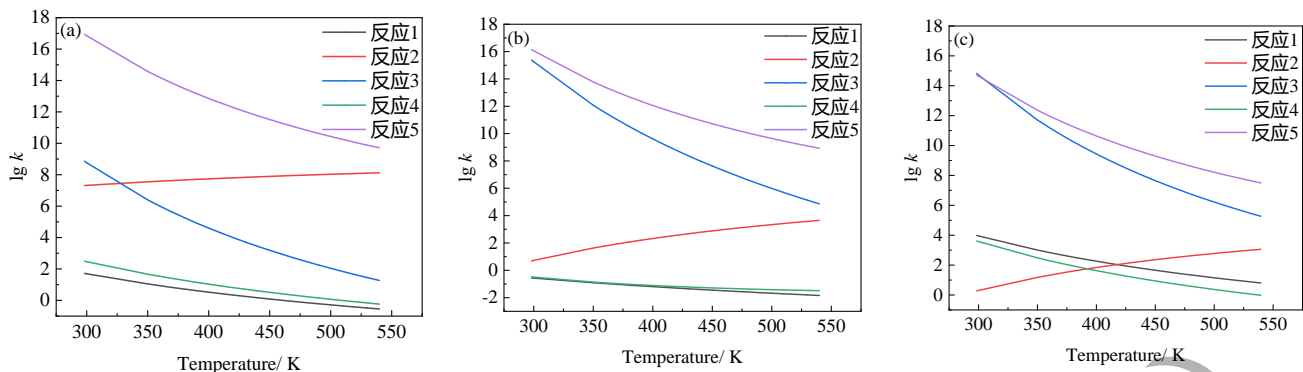
反应	$\Delta A /$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta B /$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta C /$ ($10^{-4} J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$\Delta H_0 /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$I /$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
1	-51.657	0.041	-0.049	-23.44	-286.05
2	24.975	-0.058	0.299	29.69	29.44
3	-31.588	0.040	-0.080	-112.71	-80.31
4	-49.619	0.029	0.117	-29.41	-248.92
5	-4.575	-0.030	0.385	-88.98	-13.73

2 结果与讨论

数据查阅显示, 1,3-PDO 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{298}^0$ 为 $-408.00 kJ/mol$ ^[20], 采用 Benson 法、Joback 法和 CG 法计算值分别为 -405.58 , -409.71 和 $-414.29 kJ/mol$ (表 S6)。由此可以看出, 计算数据与文献查阅值相对误差分别为 0.6%, 0.4% 和 1.5%。这表明采用三种方法计算的热力学数据与文献值比较接近。将上文中 Benson 法、Joback 法和 Constantinou-Gani 法求出的 Gibbs-Helmholtz 方程中各参量 ΔA , ΔB , ΔC , ΔH_0 和 I 代入式 (1), 再根据式 (11) 绘制图 3, 得到 1 个标准大气压、298~540 K 下反应的热力学平衡常数的变化曲线。

$$k = e^{-\Delta_r G/RT}, \quad (11)$$

其中: k 为平衡常数



(a) 采用 Benson 法计算；(b) 采用 Joback 法计算；(c) 采用 CG 法计算

图 3 反应 1~5 的 $\lg k$ 与温度的变化曲线

Fig.3 The curve diagrams of temperature-dependent $\lg k$ for reactions 1-5

图 3 (a) ~ (c) 的数据显示, 5 个反应平衡常数 k 随温度的变化趋势保持一致, 但具体的数值存在差异。下面对各反应分别进行讨论。

反应 1 对应 3-羟基丙酸甲酯加氢生成 1,3-丙二醇, 其中 Benson 法、Joback 法和 CG 法计算的 $\Delta_r G_{298}^0$ 值分别为 -9.82 , 3.17 和 -22.79 kJ/mol, $\Delta_r H_{298}^0$ 值分别为 -24.94 , -13.26 和 -37.05 kJ/mol (表 S7)。三种方法计算的 $\Delta_r H_{298}^0$ 均为负值, 此反应为放热反应。升高温度, 平衡常数 k 值会随之降低, 显然高温对该反应的热力学进行不利。但是降低温度也影响所有反应的速率。同时通过比较看出, 对于 Benson 法和 Joback 法, 该反应平衡常数在 5 个反应中处于最低线 (298~540 K), 这意味着在相同的条件下其他 4 种反应都比该反应有利。所以在反应过程中需要从动力学方面提升该反应的能力。如制备特定构型的催化剂、延长原料与催化剂的接触时间 (增大压力)、降低液空速使酯基与活性位点充分接触等。可以预见, 高压、低温和低液空速将有利于促进该反应的进行。Benson 法计算数据显示, 在所有物质满足理想气体的状态下, 当 $T > 461$ K 时, $\Delta_r G > 0$, 该反应在热力学上不易进行。Joback 法所计算的反应 1 在 298~540 K 下, $\lg k < 0$, 所有物质满足理想气体的状态下, 该反应在热力学上是不易进行的。曹勇等使用 CuZnMn/SiO₂ 催化剂催化 3-HMP 加氢生成 1,3-PDO, 在压力 7 MPa、温度 433 K 下, 1,3-丙二醇产物的收率可以达到 80% 以上^[21]。该结果与 Joback 法的理论计算值有一定的出入, 需要进一步地验证。CG 法计算结果将在下文中结合反应 4 具体分析。

反应 2 对应 3-羟基丙酸甲酯脱水生成丙烯酸甲酯, Benson 法、Joback 法和 CG 法计算的 $\Delta_r G_{298}^0$ 分别为 -41.73 , -3.91 和 -1.52 kJ/mol, $\Delta_r H_{298}^0$ 分别为 8.88 , 35.84 和 34.84 kJ/mol (表 S7)。采用 3 种方法计算的 $\Delta_r H_{298}^0$ 值均为正值, 这表明该反应是一个吸热反应。从图 3 (a) ~ (c) 数据中可以看出, 温度升高, 平衡常数 k 均在逐渐增加。很明显高温对该反应有利, 随着温度升高, 3-羟基丙酸甲酯脱水倾向增加。考虑 1,3-丙二醇的生成为主反应, 控制相对低的反应温度, 将有利于该反应的进行, 并降低脱水反应的倾向。我们的实验数据显示, 反应参数控制为压力 6 MPa、氢酯比 510、液时空速 0.0108 h⁻¹ 时, 随着温度从 431 K 增加为 438 K 时, 1,3-丙二

醇的选择性从 85%降低为 27%。以上数据表明 3-羟基丙酸甲酯易脱水生成副产物，因此反应温度的精确控制是研究的关键点。

反应 3 对应丙烯酸甲酯加氢转化为丙酸甲酯，Benson 法、Joback 法和 CG 法计算的 $\Delta_r G_{298}^0$ 分别为 -50.61, -87.84 和 -84.73 kJ/mol, $\Delta_r H_{298}^0$ 分别为 -94.44, -125.43 和 -120.42 kJ/mol (表 S7)。3 种方法的计算数据均显示，该反应的曲线较 1 更陡，表明受温度的变化更明显。同理升温更不利于该反应的进行。在相同温度点下反应 3 平衡常数 k 比反应 1 高近 2~11 个数量级，在 C=C 和 C=O 键共轭的电子结构状态下，加氢在热力学上容易发生在 C=C 键。我们的实验数据也表明，丙烯酸甲酯极易被加氢为丙酸甲酯，收集的加氢产物中未检测到丙烯酸甲酯。

反应 4 对应于丙酸甲酯加氢生成正丙醇，Benson 法、Joback 法和 CG 法计算的 $\Delta_r G_{298}^0$ 分别为 -14.23, 2.75 和 -20.67 kJ/mol, $\Delta_r H_{298}^0$ 分别为 -30.69, -15.02 和 -42.82 kJ/mol (表 S7)。3 种方法的计算数据均显示温度升高导致该反应的平衡常数逐渐降低，升温不利于该反应的进行。Benson 法和 Joback 法计算数据显示，在相同的温度下该反应的热力学程度稍高于反应 1。然而，CG 法计算所得反应 1 曲线比反应 4 高，这意味着在相同的温度点下，反应 1 比反应 4 在热力学上有利。3-羟基丙酸甲酯其 β 位上含给电子的羟基，受其影响，3-羟基丙酸甲酯的羰基碳正电性应低于丙酸甲酯，所以 3-羟基丙酸甲酯加氢比丙酸甲酯加氢更难，即在相同温度下反应 1 的 $\lg k$ 应小于反应 4。由此可见，CG 法计算结果存在一定的误差。

反应 5 是 1,3-丙二醇过度加氢为正丙醇，其中涉及脱去 1 分子水转化成烯丙醇，进而加氢生成正丙醇，Benson 法、Joback 法和 CG 法计算的 $\Delta_r G_{298}^0$ 分别为 -96.74, -92.17 和 -84.12 kJ/mol, $\Delta_r H_{298}^0$ 均为 -91.35 kJ/mol (仅考虑物种终态转化，数据见表 S7)。3 种方法计算的 $\Delta_r H_{298}^0$ 数值相同 (该反应 $\Delta_r H_{298}^0$ 所需的各物质 $\Delta_r H_{298}^0$ 均可以查阅，未用基团贡献法进行计算)。图 3 (a) ~ (c) 数据均显示该反应平衡常数随着温度升高逐渐降低。在相同的温度下，反应 5 的平衡常数 k 比反应 1 高近 6~16 个数量级，在热力学上是 5 个反应中最容易进行的。

综上所述，采用 Benson 法进行的计算精度相对较高。从计算方法上看，Joback 法和 CG 法这两种方法与 Benson 法相比，未充分考虑次级基团的影响，所以计算误差较大。Toulhoat 等研究了 1-甲基萘二烯加氢反应的热力学过程，他们认为 Benson 法计算精度不亚于量子化学计算方法^[22]。从整体上看，丙烯酸甲酯、丙酸甲酯和 1,3-丙二醇都可以看成中间产物，正丙醇是终产物。但是整个反应的目标物需要控制在 1,3-丙二醇，这需要我们在热力学本征状态下结合反应动力学以及催化剂的结构设计对该反应进行精确地控制。我们根据 Benson 法计算所得数据，进一步考察温度、压力、氢酯比和底物浓度对反应限度 (反应平衡转化率) 的影响。将反应 1 单独考虑 (不考虑平行反应与串联反应)，假设各物质均满足理想气体，逸度系数为 1，根据 Benson 法计算的平衡常数 k ，可以计算得到在不同温度、压力和氢酯比下的平衡转化率。对于反应 1，在反应温度 T 、压力 p 、氢酯摩尔比 n 、反应物溶液为 V (3-羟基丙酸甲酯): V (甲醇) = 1: 10 (摩尔比为 1: 23.6) 的条件

下，反应平衡转化率 x 与上述参数满足式 (12)。固定部分参数不变，使用 matlab 对数据进行拟合，可以得到压力、氢酯比和反应温度对反应平衡转化率的影响，如图 4~5 所示。

图 4~5 的数据显示，压力-温度和氢酯比-压力对平衡转化率的三维分布图呈现“瀑布状”，“帘顶”为 3-羟基丙酸甲酯高转化区，该区间反应条件为高压、高氢酯比和低温；“帘面”为低转化区，其特点为低压、低氢酯比和高温。所以，从拟合数据分析，高压、高氢酯比、低温将有利于促使反应 1 的进行。但在极端的反应条件下，往往造成 3-羟基丙酸酯转化率和 1,3-丙二醇选择性的非兼顾性，如低温下分子碰撞速率降低，反应速率下降，3-羟基丙酸甲酯的转化率则降低；温度高又使得 1,3-丙二醇的选择性降低。所以，通常的方法是降低液空速，满足在低温的同时保持 3-羟基丙酸甲酯高的转化率。三星公司的技术方案提及^[23-24]，要高产率地获得 1,3-丙二醇，反应参数最好控制为：压力 3~10.3 MPa、氢酯比 670~900、反应温度 418~443 K、液时空速 0.096~0.129 h⁻¹。我们的实验结果显示，反应参数控制为压力 6 MPa、氢酯比 510、反应温度 433 K、液时空速 0.0108 h⁻¹ 时，可以获得相对较佳的 1,3-丙二醇收率（收率达 74%）。同时，反应参数操作窗口较窄，细微的改变均会对 3-HMP 的转化率和 1,3-PDO 的选择性造成较大的影响。我们的实验数据与热力学分析的高压、高氢酯比、低温和低液空速的结果是吻合的。

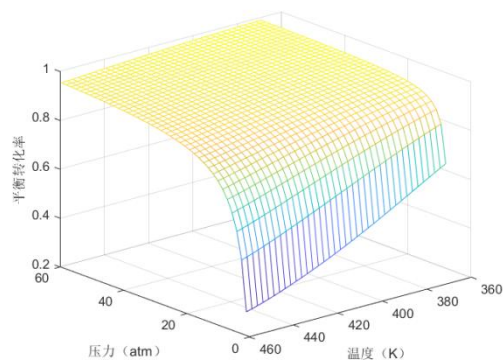
反应 1 使用甲醇溶剂，在设定条件下（氢酯比 20、压力 20 atm、 $T = 460 \text{ K}$ ），根据式 (13) 即可计算 3-HMP 体积分数对反应 1 平衡转化率的影响。结果如图 6 所示，随着 3-HMP 的体积分数逐渐增加，反应 1 平衡转化率在逐渐增加，当 3-HMP 的体积分数达到 60% 时，平衡转化率可以达到 99%，若继续增加 3-HMP 的体积分数此时平衡转化率增长幅度不大。尽管 3-HMP 体积分数增加对提高平衡转化率有利，但 3-HMP 的在体系中的分压同时也会增加，相应地需要提高气化温度和反应温度来保证原料液能够气化。然而，升高温度会降低 1,3-PDO 的选择性，所以底物浓度也需要控制在一定范围。

$$\frac{x(n+24.6-x)(x+23.6)p^\ominus}{p(1-x)(n-2x)^2} = k, \quad (12)$$

其中： x 为反应平衡转化率； n 为氢酯比； p^\ominus 为标准大气压； p 为反应压力； k 为平衡常数。

$$\frac{x[21-x+82.3(1-y)\div 34.9y][x+82.3(1-y)\div 34.9y]}{20(1-x)(20-2x)^2} = 1.05, \quad (13)$$

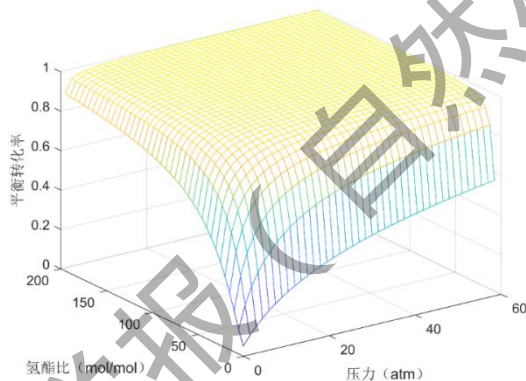
其中： y 为 3-HMP 的体积分数。



氢酯比为 20, $V(3\text{-羟基丙酸甲酯}) : V(\text{甲醇}) = 1 : 10$

图 4 压力和温度对反应 1 平衡转化率的三维曲面图

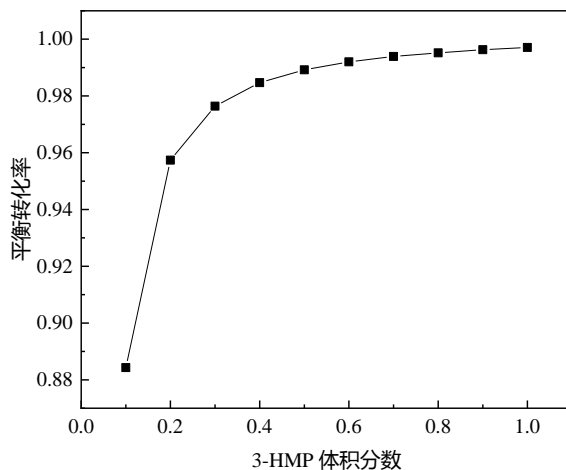
Fig.4 The three-dimensional surface diagram of the equilibrium conversion rate versus changes of both pressure and temperature for reaction 1



$T=460\text{ K}$, $k=1.05$, $V(3\text{-羟基丙酸甲酯}) : V(\text{甲醇}) = 1 : 10$

图 5 氢酯比和压力对反应 1 平衡转化率的三维曲面图

Fig.5 The three-dimensional surface diagram of the equilibrium conversion rate versus changes of both pressure and hydrogen-ester ratio for reaction 1



氢酯比 20, 压力 20 atm, $T = 460 \text{ K}$, $k = 1.05$

图 6 3-HMP 体积分数对反应 1 平衡转化率的影响

Fig. 6 The curve diagram of the equilibrium conversion rate influenced by the 3-HMP volume fraction

3 结 论

本文基于 Gibbs-Helmholtz 方程对 3-羟基丙酸甲酯加氢体系进行了热力学衡算, 部分无法查阅的热力学数据采用 Benson、Joback 和 Constantinou-Gani 基团贡献法进行计算。将上述方法计算数据与实验值进行比较, 采用 Benson 法计算的热力学数据与实验值更吻合。

根据 Benson 法计算所得数据分析, 3-羟基丙酸甲酯加氢为 1,3-丙二醇的 $\Delta_r G_{298}^0$ 为 -9.82 kJ/mol , 其平衡常数 k 随着温度的升高逐渐降低。升温的同时, 在热力学上有利于 3-羟基丙酸甲酯脱水反应的发生, 所以需要控制合适的反应温度。此外, 其他副反应在热力学上更易进行, 所以控制 1,3-丙二醇为终产物是该课题的挑战性问题。这就需要在热力学本征状态下结合反应动力学以及催化剂的结构设计对该反应进行精确地控制。在反应平衡上, 高压、高氢酯比、低温和低液空速将有利于促使 3-羟基丙酸甲酯向 1,3-丙二醇转化, 为满足平衡转化率与选择性的兼顾性, 底物的浓度也需要控制在一定范围。这与现有的技术特点完全吻合。

参考文献

- [1] LAFEND L A, VASANTHANAGARAIAN, NAKAMURA C E. Bioconversion of a fermentable carbon source to 1,3-propanediol by a single microorganism: US005686276A [P]. 1997-11-11.
- [2] HAAS T, DEUSSER L, HAHM T, et al. Process for the preparation of 3-hydroxypropanal: US006284930B1 [P]. 2001-09-04.
- [3] ARNTZ D, WIEGAND N. Method of preparing 1,3-propanediol: US5015789 [P]. 1991-05-14.
- [4] ARNTZ D, WIEGAND N. Method for the production of 1,3-propanediol: US005171898A [P]. 1992-12-15.
- [5] HAAS T, WIEGAND N, ARNTZ D. Process for the production of 1,3-propanediol: US005334778A [P]. 1994-08-02.
- [6] SLAUGH L H, WEIDER P. Process for making 3-hydroxypropanal and 1,3-propanediol: US005256827A [P]. 1993-10-26.
- [7] SLAUGH L H, PARHANCET J. Process for making 3-hydroxypropanal and 1,3-propanediol: US005304686A [P]. 1994-04-19.
- [8] SLAUGH L H. Process for preparing 1,3-propanediol: US005463146A [P]. 1995-10-31.
- [9] FORSCHNER T C, WEIDER P R, SLAUGH L H, et al. Process for preparing 1,3-propanediol from methyl 3-hydroxypropionate: US6191321B1 [P]. 2001-02-20.
- [10] CLAYTON F T. Process for preparing 1,3-propanediol from methyl 3-hydroxypropionate: WO0018712A1 [P]. 2000-04-06.
- [11] 陈晓波, 苏栋根. 1,3-丙二醇产业现状与发展建议 [J]. 石油化工技术与经济, 2017, 33(06): 1-4.
- [12] 朱红平, 赵金波, 江云宝, 等. 环氧乙烷耦合合成气制备 1,3-丙二醇的方法: CN110105169A [P]. 2019-08-09.
- [13] 尹安远, 戴维林, 范康年. 草酸二甲酯催化加氢合成乙二醇过程的热力学计算与分析 [J]. 石油化工, 2008, (1): 62-66.
- [14] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学 (第五版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 173-176+483-492.
- [15] POLING B E, PRAUSNITZ J M, O'CONNELL J P. 气液物性估算手册 [M]. 赵红玲, 王凤坤, 陈圣坤, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2006: 43-70+570-578.
- [16] MACLEOD D B. On a relation between surface tension and density [J]. Trans Faraday Soc, 1923, 19: 38-41.
- [17] BENSON S W, CRUICKSHANK F R, GODLEN D M, et al. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties [J]. Chemical Reviews, 1969, 69(3): 279-324.

- [18] JOBACK K G, REID R C. Estimation of pure-component properties from group contributions [J]. Chemical Engineering Communications, 1987, 57(1-6): 233-243.
- [19] CONSTANTINOU L, GANI R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds [J]. AIChE Journal, 1994, 40(10): 1697-1710.
- [20] LIDE D R. Handbook of chemistry and physics [M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2003: 5-35.
- [21] 巩亚. 3-羟基丙酸甲酯催化加氢制备 1,3-丙二醇研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2012: 56-57.
- [22] CONTRERAS M S, DE BRUIN T, MOUGIN P, et al. Thermochemistry of 1-methylnaphthalene hydroconversion: Comparison of group contribution and ab initio models [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(9): 5475-5482.
- [23] LEE B N, JANG E, CHO H, et al. Process for preparing 3-hydroxyesters from epoxidederivatives: US20030109744A1 [P]. 2003-06-12.
- [24] LEE B N, LEE J H, JANG E J, et al. Process for preparing 1,3-alkandiols from 3-hydroxyesters: EP1211234A2 [P]. 2001-09-18.

Thermodynamic calculation of the synthesis of 1,3-propanediol by hydrogenation of methyl 3-hydroxypropionate

LAI Enyi, ZHOU Yuting, LI Weijie, LIN Lina, CHEN Yilin, ZHANG Chuanming,
ZHU Hongping*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Catalytic hydrogenation of methyl 3-hydroxypropionate (3-HMP) is an important reaction in the synthesis of 1,3-propanediol (1,3-PDO), which has application potential in industry. In this contribution, thermodynamic calculations in detail were carried out of this reaction and other related side reactions. Methods by the Benson, Joback, and Constantinou-Gani groups, respectively, were applied to gain the data involved in the reactions that had not been available so far in the textbook. The diagram of $\lg k$ versus temperature was plotted according to the Gibbs-Helmholtz equation. Meanwhile, the results obtained using the Benson method were more consistent with the experimental results. The surface diagrams or curve diagrams of the equilibrium conversion rate versus pressure and temperature, pressure and hydrogen-ester ratio, and the concentration of substrate for hydrogenation of 3-HMP to 1,3-PDO were plotted, based on the equilibrium constant calculated using the Benson method. The effects of the above parameters on the reaction

were also discussed. The calculated data showed that high pressure, high hydrogen ester ratio, low temperature, and low liquid space velocity were helpful to increase the conversion of 3-HMP to 1,3-PDO. These results were well consistent with the experimental data obtained in our lab.

Keywords: methyl 3-hydroxypropionate; hydrogenation; 1,3-propanediol; thermodynamic calculation

厦门大学学报（自然科学版）