

## 活性炭负载硅钨酸催化甘油脱水制丙烯醛

宁丽丽<sup>1,2</sup>, 丁云杰<sup>2,3</sup>, 陈维苗<sup>2</sup>, 龚磊峰<sup>2,4</sup>, 林荣和<sup>2,4</sup>, 吕元<sup>2</sup>, 辛勤<sup>3</sup>

(1 辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁大连 116029; 2 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023;

3 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023;

4 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 合成了活性炭(AC)负载的硅钨酸( $H_{12}SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , HSiW)催化剂, 并研究了其对甘油脱水制丙烯醛的催化性能。结果表明, 10% HSiW/AC 催化剂具有较高的活性和选择性, 反应生成丙烯醛的时空收率可达 68.5 mmol/(g·h), 为文献报道的最好结果之一。催化剂的性能与催化剂表面杂多酸的分散度以及强酸中心的相对数量密切相关。

关键词: 硅钨酸; 活性炭; 负载型催化剂; 甘油; 脱水; 丙烯醛

中图分类号: O643

文献标识码: A

由于石油资源的日益紧张, 可作替代能源的生物柴油广受青睐。而甘油作为生物柴油生产中的主要副产物, 必将大量过剩, 故甘油的利用越来越引起人们的关注。人们对甘油的利用大多集中在氧化和还原及其直接使用方面, 而较少有甘油脱水制丙烯醛的研究。另一方面, 丙烯醛容易氧化为市场容量大且附加值高的丙烯酸。Groll 等<sup>[1]</sup>于 1936 年首次在固体酸催化剂上实现了甘油脱水生成丙烯醛。Chai 等<sup>[2,3]</sup>也考察了一批固体酸催化剂对甘油脱水的催化性能, 在常压和 315 °C 下得到丙烯醛的最高产率为 45%, 并认为催化剂性能与其强酸中心的相对数量密切相关。Zhou 等<sup>[4]</sup>用中孔和微孔 ZSM-5 分子筛作为催化剂, 得到丙烯醛的产率为 72%。另外, Ott 等<sup>[5]</sup>和 Watanabe 等<sup>[6]</sup>在临界水和热压水的条件下进行了类似的研究。

杂多酸(HPA)因其具有较强的 Brønsted 酸性和独特的结构已经广泛应用于各类催化反应<sup>[7]</sup>。最近, Tsukuda 等<sup>[8]</sup>将杂多酸固载在硅胶上进行甘油脱水研究, 在常压和 275 °C 下, 丙烯醛产率高达 85%, 研究发现载体孔径对其催化性能影响较大。活性炭是使用广泛的载体, 具有较高的表面积和较宽的 pH 值稳定范围<sup>[9]</sup>, 且其表面具有和吡喃酮或苯并吡喃结构类似的碱性基团<sup>[10]</sup>, 负载杂多酸后, 阴阳离子间存在的库仑引力可以提高 HPA 在载体

上的稳定性。因此, 本文首次采用活性炭作为载体, 制备了活性炭负载的硅钨酸(HSiW)催化剂, 并研究了它对甘油脱水制丙烯醛反应的催化性能。

采用浸渍法制备 HSiW/AC 催化剂。将所需量的 HSiW 溶解于甲醇中, 加入活性炭(BET 比表面积为 1 068 m<sup>2</sup>/g), 混合均匀, 放置 15 h 后转移至旋转蒸发器中, 于 70 °C 旋转 1 h 以除去催化剂中的甲醇, 再在 120 °C 下干燥 2 h, 所得催化剂置于干燥器中备用。

反应性能评价在固定床微型装置上进行, 反应器为石英管(φ 8 mm × 25 mm)。将 0.38~0.48 g 催化剂(20~40 目)置于反应器中部, 床层两端以石英棉固定, 上部填以石英砂, 用来预热和汽化原料。在常压 He 气氛(20 ml/min)中以 5 °C/min 的速率升至 330 °C, 将 10% 的甘油水溶液泵入反应器内, 流速为 3.8 ml/h。反应达稳态后, 用冰水浴冷却产物并收集。产物中的水含量采用瑞士 Mettler Toledo DL38 型水分仪分析, 产物组分分析采用 Agilent 1100 型高效液相色谱仪, 离子交换柱(Altech, OA-1000), 示差检测器。丙烯醛时空收率 STY (mmol/(g·h))计算公式为  $STY = F \cdot X \cdot S / (m \cdot 10^4)$ , 其中  $F$  (mmol/h) 为甘油进料速度,  $X$  (%) 为甘油的转化率,  $S$  (% , 摩尔分数) 为丙烯醛的选择性,  $m$  (g) 为催化剂中 HSiW 的质量。物料平衡达 97% 以上。

收稿日期: 2008-01-14。第一作者: 宁丽丽, 女, 1980 年生, 硕士研究生。

联系人: 丁云杰。Tel/Fax: (0411) 84379143; E-mail: djy@dicp.ac.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20503032); 中国科学院大连化学物理研究所博士基金。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

X 射线衍射(XRD)谱在荷兰 PANalytical 的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上采集,采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),石墨单色器,管电压  $40 \text{ kV}$ ,管电流  $50 \text{ mA}$ ,扫描速率  $8^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ . 氨气程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)测试在自行组装的 TCD-GC 装置上进行,催化剂用量  $140 \text{ mg}$ . 催化剂预先在  $\text{He}$  气流( $20 \text{ ml/min}$ )中  $300^\circ\text{C}$  下活化  $30 \text{ min}$ ,降至  $150^\circ\text{C}$  后用注射器注入  $\text{NH}_3$  直至吸附饱和,然后以  $20^\circ\text{C/min}$  的速率升温至  $600^\circ\text{C}$ ,保持  $30 \text{ min}$ ,记录 TCD 信号.

HSiW 负载量对甘油脱水制丙烯醛反应催化性

能的影响见表 1. 可见,活性炭本身也表现出一定的催化活性,但产物中没有检测到丙烯醛. HSiW 的负载量为  $5\%$  时,甘油转化率从  $26.6\%$  上升至  $72.6\%$ ,丙烯醛的选择性和 STY 分别达到  $66.7\%$  和  $84.4 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ . 负载量增加到  $10\%$  时,甘油转化率和丙烯醛选择性达到最大,分别为  $92.6\%$  和  $75.1\%$ . 随着负载量的进一步增加,催化剂活性和选择性逐渐下降. Tsukuda 等<sup>[8]</sup>报道,采用硅胶负载 HSiW 作催化剂时,甘油转化率和丙烯醛选择性的最好结果分别为  $98.3\%$  和  $86.2\%$ ,而丙烯醛的 STY 只有  $17.0 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ .

表 1 HSiW 的负载量对 HSiW/AC 催化甘油脱水反应性能的影响

Table 1 Effect of the HSiW loading on the performance of glycerol dehydration over HSiW/AC catalysts

HSiW loading (%)	Conversion (%)	STY ( $\text{mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ )	Selectivity (%)					
			Acrolein	Acetaldehyde	Hydroxyacetone	Propionaldehyde	Acetone	Others
0	26.6	0.0	0.0	13.8	8.5	5.3	72.4	0.0
5	72.6	84.4	66.7	17.6	8.3	4.2	0.0	3.2
10	92.6	68.5	75.1	7.7	8.3	5.7	1.0	2.2
20	79.3	28.4	70.7	13.4	8.2	5.7	0.0	2.1
30	76.6	16.9	66.2	15.3	7.3	8.8	0.0	2.4

Reaction conditions: water/glycerol molar ratio = 46, LHSV =  $3.8 \text{ h}^{-1}$ , catalyst  $0.38 \sim 0.48 \text{ g}$ ,  $330^\circ\text{C}$ , atmospheric pressure, 5 h.

图 1 为不同负载量 HSiW/AC 催化剂的 XRD 谱. 当负载量低于  $20\%$  时没有出现 HSiW 的特征峰,谱图与活性炭的相似,表明在低含量时杂多酸在活性炭表面有很好的分散. 当杂多酸负载量达到  $20\%$  时,出现了杂多酸衍射峰. 这说明杂多酸的部分酸性位由于不能处于高分散状态而未得到充分利用,同时杂多酸含量增加到一定程度,可形成体积较大的缔合体,使其扩散阻力增大,难以进入载体的孔

道中<sup>[11]</sup>,或堵塞活性炭的孔,造成载体可利用的比表面下降,从而导致分散度下降,催化剂可利用的表面酸中心数目减少,进而使催化剂的活性和选择性下降. 另外,催化剂的 STY 值与 HSiW 的分散度密切相关,分散度越高,STY 越大.

图 2 为不同负载量 HSiW/AC 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图. 每个样品均在约  $590^\circ\text{C}$  处出现一个较强的  $\text{NH}_3$  脱附峰. 活性炭也存在相同温度的  $\text{NH}_3$  脱

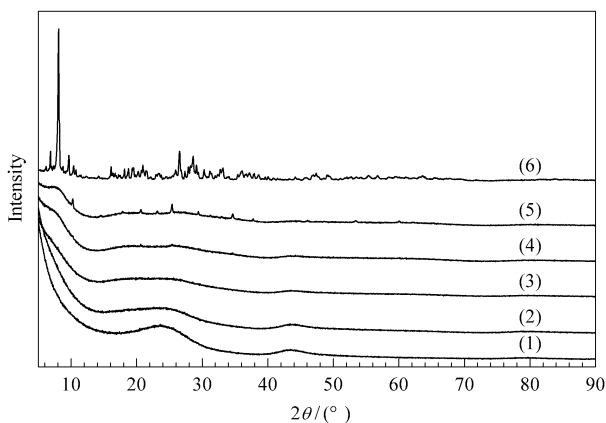


图 1 不同 HSiW 负载量的 HSiW/AC 催化剂的 XRD 谱  
Fig 1 XRD patterns of HSiW/AC samples with different HSiW loadings

(1) AC, (2) 5% HSiW/AC, (3) 10% HSiW/AC, (4) 20% HSiW/AC, (5) 30% HSiW/AC, (6) HSiW

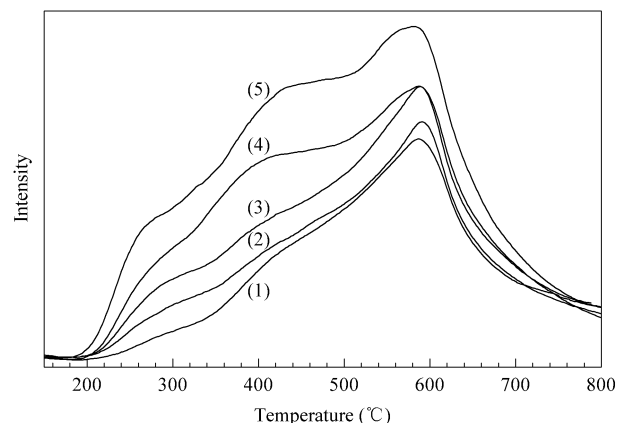


图 2 不同 HSiW 负载量的 HSiW/AC 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱  
Fig 2  $\text{NH}_3$ -TPD profiles for HSiW/AC samples with different HSiW loadings

(1) AC, (2) 5% HSiW/AC, (3) 10% HSiW/AC, (4) 20% HSiW/AC, (5) 30% HSiW/AC

附峰,表明活性炭上也有一定的强酸性位,因而表现出一定的甘油脱水反应活性,但产物主要是丙酮。这说明活性炭本身的酸性对生成丙烯醛没有贡献,这可能由于其催化甘油脱水反应的路径和程度与AC负载的HSiW不同。当HSiW的含量增加到5%时,在250~300℃,400℃左右和590℃的NH<sub>3</sub>脱附量增加不很明显。当HSiW负载量超过10%时,在270和440℃左右出现的弱酸峰和中强酸峰明显增强,表明强酸中心数量相对下降。根据Chai等<sup>[2]</sup>的报道,在固体酸催化剂上进行甘油脱水制丙烯醛的反应,其催化性能与其强酸中心的相对数目密切相关。故其催化的活性和选择性下降。至于杂多酸负载量如何影响其酸强度、各酸中心的分布,以及杂多酸与载体之间的相互作用还有待更深入的研究。

总之,10%HSiW/AC催化剂对甘油脱水制丙烯醛具有较高的反应活性和选择性,同时时空收率高达68.5 mmol/(g·h),其催化性能与催化剂表面杂多酸的分散度以及强酸中心的相对数目关系密切。

## 参 考 文 献

- 1 Groll H P A, George H. US 2 042 224. 1936
- 2 Chai S H, Wang H P, Liang Y, Xu B Q. *Green Chem*, 2007, **9**(10):1130
- 3 Chai S H, Wang H P, Liang Y, Xu B Q. *J Catal*, 2007, **250**(2):342
- 4 Zhou Ch J, Huang C J, Zhang W G, Zhai H Sh, Wu H L, Chao Z Sh. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, **165**:527
- 5 Ott L, Bicker M, Vogel H. *Green Chem*, 2006, **8**(2):214
- 6 Watanabe M, Lida T, Aizawa Y, Aida T M, Inomata H. *Bioresource Technol*, 2007, **98**(6):1285
- 7 Kozhevnikov I V. *Chem Rev*, 1998, **98**(1):171
- 8 Tsukuda E, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T. *Catal Commun*, 2007, **8**(9):1349
- 9 Izumi Y, Hasebe R, Urabe K. *J Catal*, 1983, **84**(2):402
- 10 吴越,叶兴凯,杨向光,王新平,楚文玲,胡玉才. 分子催化(Wu Y, Ye X K, Yang X G, Wang X P, Chu W L, Hu Y C. *J Mol Catal (China)*), 1996, **10**(4):299
- 11 刘志刚,刘耀芳,刘植昌. 天然气与石油(Liu Zh G, Liu Y F, Liu Zh Ch. *Natur Gas Oil*), 2003, **21**(3):35

## Glycerol Dehydration to Acrolein over Activated Carbon-Supported Silicotungstic Acids

NING Lili<sup>1,2</sup>, DING Yunjie<sup>2,3\*</sup>, CHEN Weimiao<sup>2</sup>, GONG Leifeng<sup>2,4</sup>,  
LIN Ronghe<sup>2,4</sup>, LÜ Yuan<sup>2</sup>, XIN Qin<sup>3</sup>

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China;

2 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

3 State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of

Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 4 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract**: Activated carbon(AC)-supported silicotungstic acid( $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ , HSiW) catalysts were employed to produce acrolein from glycerol dehydration. The results indicated that catalysts with 10% HSiW loading exhibited the highest activity and selectivity. The space time yield of acrolein reached 68.5 mmol/(g·h), which is the best result ever reported in the literature. The properties of the catalysts were closely related to the HSiW dispersion and the relative quantities of strong acid sites.

**Key words**: silicotungstic acid; activated carbon; supported catalyst; glycerol; dehydration; acrolein

(Ed ZChY)