

生物甘油制备农药中间体丙烯醛的研究

张跃, 谢国红, 刘建武, 严生虎, 沈介发 (江苏工业学院精细化工研究所, 江苏常州 213164)

摘要 [目的] 考察生物甘油制备农药中间体丙烯醛的工艺条件。[方法] 采用等体积浸渍法制备了具有 Keggin 结构的杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 催化剂, 并用 IR、XRD、BET 等方法对催化剂进行了表征。同时利用常压连续流动的固定床反应器考察该催化剂对甘油制备丙烯醛的工艺条件, 研究了催化剂的种类、杂多酸的负载量、反应温度等条件对反应的影响。[结果] 利用具有 Keggin 结构的 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 做催化剂, 在连续流动的固定床反应装置中, 得到甘油制备丙烯醛的较佳条件是: 当反应温度为 330 °C, $H_3PW_{12}O_{40}$ 的负载量为 40% 时, 甘油的转化率为 100%, 丙烯醛的摩尔选择性达到 83.7%。[结论] 采用 Al_2O_3 负载的磷钨杂多酸作为催化剂制备丙烯醛可避免对设备的腐蚀, 减少对环境的污染, 大大提高甘油的转化率和丙烯醛的摩尔选择性。

关键词 甘油; 丙烯醛; 磷钨酸; 催化剂

中图分类号 S48 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)04-01420-03

Study on Preparing of Pesticide Intermediate Acrolein with Biological Glycerol

ZHANG Yue et al (Institute of Fine Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic College, Changzhou, Jiangsu 213164)

Abstract [Objective] The aim was to investigate the process conditions of preparing the pesticide intermediate acrolein by using biological glycerol. [Method] The $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ heteropoly acid catalyst with kegginn structure was prepared by isovolume impregnation method and then was characterized with IR, XRD, BET and etc. Meanwhile the process conditions of catalyst on preparing acrolein with glycerol were investigated by using continuous-flow fixed bed reactor. The effects of conditions of catalyst sorts, loading of heteropoly acid, reaction temperature etc. on reaction were studied. [Result] By using $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ with kegginn structure as catalyst, in a continuous-flow fixed bed reactor, the better conditions of preparing acrolein with glycerol were: When the reaction temperature was 330 °C, the loading of $H_3PW_{12}O_{40}$ was 40%, the glycerol conversion reached 100% with acrolein mole selectivity of 83.7%. [Conclusion] By adopting phosphotungstic acid loaded by Al_2O_3 as catalyst for preparing acrolein, the corrosion of equipments could be avoided and the environmental pollution was decreased and the glycerol conversion and mole selectivity of acrolein would be increased greatly.

Key words Glycerol; Acrolein; Phosphotungstic acid; Catalyst

近年来,随着能源意识的增强,作为绿色环保、替代型能源的生物柴油备受青睐,并在全球范围内风行,但是由于在生物柴油生产过程中副产大量甘油,必将造成生物甘油供应的大量过剩,廉价甘油供应的增加激发了新的以甘油为原料的化工产业的发展需求,尤其是以甘油为原料制备丙烯醛工业的发展^[1-4]。

丙烯醛是一种简单的不饱和醛,具有较高的化学活性,容易发生聚合、氧化反应,是重要的化工中间体,在药物合成、涂料、造纸、油田、有机合成工业等方面具有广泛的用途^[5-7]。近年来,随着农药行业的快速发展,丙烯醛作为重要的农药中间体,可以合成吡啶、甲基吡啶、3-甲酰四氢噻喃等,受到越来越多学者的关注。

另一方面,杂多酸是一种多功能的新型催化剂,在酯化、烷基化等方面被广泛应用^[8-10]。笔者采用 Al_2O_3 负载的磷钨杂多酸作为催化剂在连续流动的固定床反应器中,考察由甘油制备丙烯醛的反应情况。该方法避免了对设备的腐蚀,减少了对环境的污染,并大大提高了甘油的转化率和丙烯醛的摩尔选择性,丙烯醛的摩尔选择性可高达 83% 以上。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器 甘油:分析纯 AR, 国药集团化学试剂有限公司; $H_3PW_{12}O_{40}$:分析纯 AR, 上海润捷化学试剂有限公司; Al_2O_3 (2~3 mm): 齐鲁石化催化剂厂; 催化剂: 自制。

固定床: 自制; 马弗炉: 飞达炉业生产; 数显电热鼓风干燥箱: 上海苏进仪器设备有限公司, 南通沪南科学仪器有限公司制造; 低温恒温槽: 上海衡平仪器仪表厂生产; 气相色谱: 上海灵华仪器有限公司生产。

作者简介 张跃(1964-), 男, 江苏常州人, 研究员, 从事精细化工方面的研究。

收稿日期 2008-11-12

1.2 产品的色谱测试条件 固定相 OV-17; 检测器温度 250 °C, 气化室温度 250 °C; 色谱柱温度 40~200 °C, 升温速率 60 °C/min, 保留时间 2 min; 方法: 程序升温, 采用面积归一法。

1.3 催化剂的制备与表征 采用等体积浸渍法制备催化剂, 首先将载体 Al_2O_3 破碎至 18~30 目, 按照负载量计算好所用杂多酸的用量, 配制成一定量的水溶液, 然后用此杂多酸溶液浸渍破碎好的 Al_2O_3 载体, 浸渍 24 h 后, 于烘箱中在 110 °C 下烘干, 然后在 350 °C 的马弗炉中焙烧 4 h, 制备得到 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 催化剂^[11]。

红外光谱(IR) 试验, 催化剂采用 KBr 压片, 扫描范围 250~4 000 cm^{-1} 。

用日本理学(D/max2500PC) X 射线衍射仪(CuK α , λ = 0.154 nm, 扫描速度为 6 °C/min) 分析物相, 扫描范围: 10°~80°, 加速电压为 40 kV, 管电流为 100 mA。

采用 ASAP2010MC 氮吸附仪(美国 Micromeritics 公司)测定 Al_2O_3 及 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 的比表面积。

1.4 反应条件 甘油制备丙烯醛的反应在常压连续流动的固定床反应装置上进行, 30% 的甘油水溶液以 20 ml/h 的速度通过微量泵打入固定床反应器, 流经固体催化剂, 催化剂的填充量为 5 ml, 在催化剂的作用下甘油发生一系列的脱水反应生成丙烯醛, 产物丙烯醛通过低温恒温槽冷凝后收集得到。反应过程通过气相色谱跟踪并测定甘油的转化率、丙烯醛的摩尔选择性、其他副产物乙醛、丙烯酸等的摩尔选择性来判断反应的情况。

2 结果与分析

2.1 催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}$ 和 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 的 IR 表征 由表 1 可见, $H_3PW_{12}O_{40}$ 经 Al_2O_3 负载后的复合杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 仍然保持着 Keggin 结构阴离子的特征结构, 仅峰位有很小变化。特征峰归属为: 1 080.4 cm^{-1} 处的吸

收峰是由中心的 PO₄ 四面体不对称伸缩振动引起的 (ν_{as}, P-Oa); 982.5 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 WO₆ 八面体中 W 与端氧的伸缩振动引起的 (ν_s, W = Od); 892.1 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 W-Ob-W 边氧伸缩振动引起的 (ν_s, W-Ob); 796.9 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 W-Oc-W 角氧伸缩振动引起的 (ν_s, W-Oc) [12]。

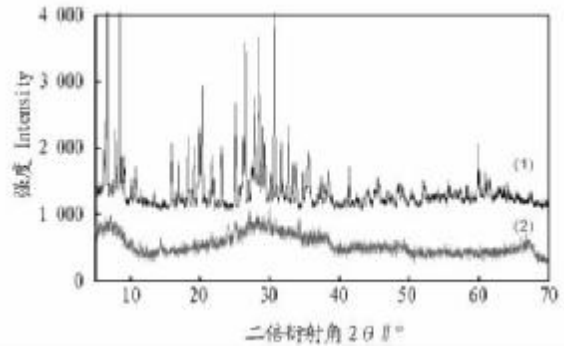
表 1 H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ 和 H₃PW₁₂O₄₀ 的红外光谱
Table 1 The IR of H₃PW₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃

催化剂 Catalyst	Keggin 结构的 IR 光谱特征吸收峰 IR spectrum character absorption peak of Keggin structure // cm ⁻¹			
	P-Oa	W = Od	W-Ob-W	W-Oc-W
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1 080.4	982.5	892.1	796.6
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	1 104.6	981.0	889.2	807.3

2.2 催化剂的 XRD 分析 分别对 H₃PW₁₂O₄₀ 和 H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ 做 XRD 表征, 结果表明 (图 1): 除了 2θ 在 6° 和 30° 附近有磷钨杂多酸的特征吸收峰外, 在其他范围内衍射吸收峰与 Al₂O₃ 的基本一致。说明催化剂 H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ 中 H₃PW₁₂O₄₀ 在 Al₂O₃ 中处于无定形态, 属非晶态复合物。

2.3 催化剂的 BET 表征 分别对 Al₂O₃ 及 H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ 进行了 BET 表征, 结果显示, Al₂O₃ 的比表面积为 157.8 m²/g, 催化剂 H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ 的比表面积为 129.5 m²/g。对于 Al₂O₃ 负载 H₃PW₁₂O₄₀ 后 BET 的明显下降, 主要是由于负载杂多酸后, Al₂O₃ 的内孔壁被杂多酸覆盖, 堵塞了催化剂的内孔结构, 导致其比表面积下降。

2.4 催化剂的活性比较 试验中, 考察了不同催化剂对甘



注: (1) - H₃PW₁₂O₄₀; (2) - H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃.
Note: (1) - H₃PW₁₂O₄₀; (2) - H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃.

图 1 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 The XRD of the catalyst

油制备丙烯醛的影响, 结果表明 (表 2), 当催化剂为 H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ 时, 丙烯醛的摩尔选择性最佳, 可以达到 83.7%, 甘油转化完全, 并且此时其他副产物的摩尔选择性较小, 尤其是无副产物羟基丙酮的生成。这主要是由于使用 Al₂O₃ 作为载体, 杂多酸可充分进入其孔道形成特殊的“笼形”结构, 构成一种“准液相”的反应体系, 从而使催化剂具有较高的活性和选择性, 有利于反应的进行 [13]。而复合型的催化剂以及在催化剂中引入的 Mo、Ni 元素均降低了 H₃PW₁₂O₄₀/Al₂O₃ 的酸性, 导致了丙烯醛的摩尔选择性和甘油的转化率下降, 不利于反应的进行。另一方面, 固体超强酸 TiO₂/SO₄²⁻ 和 Fe₂O₃/SO₄²⁻ 由于酸性太强, 反应发生短时间内就导致催化剂的孔道堵塞, 使反应无法继续, 造成甘油的转化率以及丙烯醛的摩尔选择性下降。

表 2 不同催化剂对甘油制备丙烯醛的影响

Table 2 Effects of different catalysts on acrolein production by glycerol

催化剂 Catalyst	甘油转化率 // % Glycerol conversion ratio	摩尔选择性 // % Selectivity of mol			
		丙烯醛 Acrylaldehyde	乙醛 Acetaldehyde	丙烯酸 Acrylic acid	羟基丙酮 Hydroxy-acetone
TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	42.2	25.9	0.2	0.1	0
Fe ₂ O ₃ /SO ₄ ²⁻	3.7	0.1	0.1	0	0
Mo-Bi-Co-Fe	75.4	22.5	5.5	1.1	22.4
MoPO/SiO ₂	87.5	35.7	5.2	6.4	12.1
MoO ₃ /SiO ₂	51.7	16.5	3.3	2.7	15.9
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	100.0	83.7	6.6	1.8	0
Mo-Ni-Al ₂ O ₃ /H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	99.0	66.5	7.0	1.2	0

2.5 催化剂的负载量对反应的影响 试验中, 通过改变 H₃PW₁₂O₄₀ 的负载量考察反应的情况, 结果表明 (表 3), 当

H₃PW₁₂O₄₀ 负载量为 0 时, 丙烯醛的摩尔选择性仅为 2.4%, 甘油的转化率为 17.3%, 随着 H₃PW₁₂O₄₀ 负载量增加, 丙烯

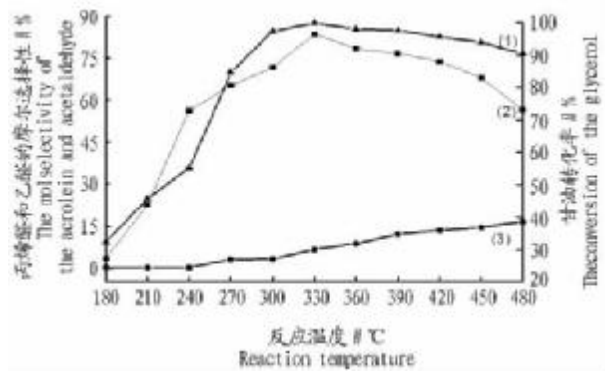
表 3 H₃PW₁₂O₄₀ 负载量对甘油制备丙烯醛的影响

Table 3 Effects of H₃PW₁₂O₄₀ content on acrolein production by glycerol

催化剂 Catalyst	甘油转化率 // % Glycerol conversion ratio	摩尔选择性 // % Selectivity of mol		
		丙烯醛 Acrylaldehyde	乙醛 Acetaldehyde	丙烯酸 Acrylic acid
(0) H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	17.3	2.4	0.2	0.2
(10%) H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	90.0	62.7	6.5	1.0
(20%) H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	97.0	75.8	5.3	1.6
(30%) H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	99.0	68.9	5.4	0.7
(40%) H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	100.0	83.7	6.6	1.8
(50%) H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃	97.3	71.8	8.4	2.0

醛的摩尔选择性和甘油的转化率逐渐变大,当 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量达 40% 时,丙烯醛的摩尔选择性达最佳值 83.7%,且此时甘油的转化率达到 100%,而随着杂多酸负载量的进一步增大,丙烯醛的摩尔选择性和甘油的转化率均有所减少,催化剂活性下降。这可能是由于 $H_3PW_{12}O_{40}$ 负载量的增加导致催化剂的酸性增强,使甘油在发生脱水反应时,生成较多的副产物而导致结焦现象发生,堵塞催化剂的内孔结构,使丙烯醛的摩尔选择性和甘油的转化率下降。

2.6 反应温度变化对反应的影响 以 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 为催化剂,通过改变反应温度,考察在不同温度下丙烯醛、乙醛摩尔选择性及甘油的转化率的变化。结果表明(图 2),当反应温度在 180~330 °C 变化时,丙烯醛的摩尔选择性和甘油的转化率随着温度的升高逐渐增大,当温度达 330 °C 时,丙烯醛的摩尔选择性最佳,达 83.7%,甘油的转化率达 100%。这主要是由于甘油的沸点为 290 °C,当反应温度高于 290 °C 时,甘油水溶液完全气化,克服了反应温度较低时,甘油水溶液不容易气化,不能与催化剂很好接触的缺点,提高了丙烯醛的摩尔选择性和甘油的转化率。当反应温度在 330~480 °C 的区间变化时,丙烯醛的摩尔选择性及甘油的转化率又随温度的升高呈现下降趋势,主要是由于随着反应温度的升高,导



注:(1)甘油转化率;(2)丙烯醛的摩尔选择性;(3)乙醛的摩尔选择性。

Note: (1) The conversion of the glycerol; (2) The mol selectivity of the acrolein; (3) The mol selectivity of the acetaldehyde.

图 2 反应温度对 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 催化剂上甘油制备丙烯醛的影响
Fig. 2 Effect of reaction temperature on acrolein production by glycerol over $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$

致甘油脱水反应的过程中存在较多的副反应,生成一系列的多醚副产物^[14],由于这些副产物在较高的反应温度下极易发生结焦,导致了丙烯醛的摩尔选择性及甘油的转化率下降。因此得出,当反应温度为 330 °C 时,催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 在甘油制备丙烯醛的反应中具有较好的催化效果。

3 结论

通过 IR、XRD、BET 等手段对催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 进行表征,发现利用具有 Keggin 结构的 $H_3PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ 做催化剂,在连续流动的固定床反应装置中,得到甘油制备丙烯醛的较佳条件为:当反应温度为 330 °C, $H_3PW_{12}O_{40}$ 的负载量为 40% 时,甘油的转化率为 100%,丙烯醛的摩尔选择性可以达 83.7%。

参考文献

- [1] 万新军, 吴蓉, 宋明友. 改进从甘油制备丙烯醛实验方法的研究 [J]. 巢湖学院学报, 2003, 5(3): 67-68.
- [2] A·尼尔, T·哈斯, D·阿兹. 生产丙烯醛的方法. 1087894[P], 1994-06-15.
- [3] ERIKO TSUKUDA, SATOSHI SATO, RYOJI TAKAHASHI, et al. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropolyacids [J]. Catalysis Communications, 2007, 8: 1349-1353.
- [4] MASARU WATANABE, TORU LIDA, YIICHI AIXAWA, et al. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water [J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 1285-1290.
- [5] 李金元. 丙烯醛的生成控制和分离措施 [J]. 安徽化工, 2005(2): 32-34.
- [6] 张明智. 丙烯醛的生产和应用 [J]. 应用化工, 2000, 29(4): 4-6.
- [7] 谭圣君, 邵友元, 李卫. 蛋氨酸的研究现状及其应用前景 [J]. 湖北工业大学学报, 2006, 21(6): 66-70.
- [8] BARRAULT, J, CLACENS, J-M, POUILLOUX Y. Selective oligomerization of glycerol over mesoporous catalysts [J]. Topics in Catalysis, 2004, 27(1/4): 137-138.
- [9] 周立群, 柳士忠, 樊莹. $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ 纳米粉体的溶胶-凝胶法合成与表征 [J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2002, 24(1): 56.
- [10] 王莉, 魏民. $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 催化剂上乙酸与烯酯酯化反应研究 [J]. 化学与黏合, 2006, 28(2): 94-96.
- [11] 张清德, 谭漪生, 杨彩虹, 等. $MnCl_2-H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ 催化氧化二甲醚制取甲缩醛 [J]. 催化学报, 2006, 27(10): 916-920.
- [12] 赵新强, 韩岩涛, 孙满磊, 等. 几种方法制备的 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 催化剂的结构和催化性能 [J]. 催化学报, 2007, 28(1): 93-94.
- [13] 于涛涛, 刘福胜. 固体酸与精细化工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 208-209.
- [14] BARRAULT, J, CLACENS, J-M, POUILLOUX Y. Selective oligomerization of glycerol over mesoporous catalysts [J]. Topics in Catalysis, 2004, 27(1/4): 137-138.

(上接第 1403 页)

- chitosan derivatives [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 58(4): 379-382.
- [17] XING R E, LIU S, YU H H, et al. Preparation of low-molecular-weight and high-sulfate-content chitosans under microwave radiation and their potential antioxidant activity in vitro [J]. Carbohydr Res, 2004, 339(15): 2515-2519.
 - [18] 林友文, 林青, 郑景峰, 等. 壳聚糖、羧甲基壳聚糖的降脂及抗氧化作用 [J]. 中国海洋药物, 2003, 22(3): 16-19.
 - [19] 顾云, 王绿娅, 张颖, 等. 几丁聚糖降低血清脂质作用的临床观察 [J]. 中国海洋药物, 2000, 19(3): 45-47.
 - [20] JEON T I, HWANG S G, PARK N G, et al. Antioxidative effect of chitosan on chronic carbon tetrachloride induced hepatic injury in rats [J]. Toxicology, 2003, 187(1): 67-73.
 - [21] SUGIYAMA K, HE P, WADA S, et al. Teas and other beverages suppress D-galactosamine-induced liver injury in rats [J]. J Nutr, 1999, 129(7): 1361-1367.

- [22] 金黎明, 杨艳, 刘万顺, 等. 壳寡糖及其衍生物对 CCl_4 诱导的小鼠肝损伤的保护作用 [J]. 山东大学学报: 理学版, 2007, 42(7): 1-4.
- [23] 刘冰, 刘万顺, 韩宝芹, 等. 壳寡糖及其衍生物对实验性糖尿病大鼠调节血脂和抗氧化作用 [J]. 山东大学学报: 理学版, 2006, 41(4): 158-163.
- [24] HAYASHI K, ITO M. Antidiabetic action of low molecular weight chitosan in genetically obese diabetic KK-Ay mice [J]. Bio Pharm Bull, 2002, 25(2): 188-192.
- [25] 吴宏军, 陈春春. 壳寡糖对运动小鼠自由基代谢的影响 [J]. 湛江师范学院学报, 2004, 25(6): 44-47.
- [26] 丁诚实, 沈业寿, 彭世奇. 羧甲基壳聚糖抗衰老作用的研究 [J]. 实用老年医学, 2006, 20(3): 171-173.
- [27] 胡金凤, 耿美玉, 于广利, 等. 甲壳质衍生物 916 体外抗氧化作用的研究 [J]. 中国海洋药物, 2001, 20(1): 5-27.
- [28] 胡金凤, 耿美玉, 陈昆, 等. 甲壳质衍生物 916 对家兔实验性动脉粥样硬化的预防作用 [J]. 中国海洋药物, 2000, 19(3): 8-21.