

WVO_x/SiO₂ 晶相调控及催化甘油气相脱水性能

陈 林¹, 童星星¹, 孔俐媛¹, 曾琪堯¹,
庞有余¹, 袁善良^{2*}, 刘 森^{1*}

(1. 重庆交通大学 材料科学与工程学院, 重庆 400000; 2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 以介孔 SiO₂ 为载体、偏钒酸铵 (NH₄VO₃) 和偏钨酸铵为前驱体盐 [其中, NH₄VO₃ 0.982 mmol, $n(V) : n(W)=1 : 4$, V₂O₅ 和 WO₃ 总负载量 20% (质量分数)], 通过等体积浸渍法制备了 WVO_x/SiO₂ 催化剂。采用 XRD、BET、XPS、NH₃-TPD 技术考察了焙烧温度 (350~600 °C) 对制备的 WVO_x/SiO₂ (记为 Cat^T, T 代表焙烧温度) 物理性质及其催化甘油气相脱水性能的影响。结果表明, WVO_x/SiO₂ 具有发达的介孔结构, 比表面积为 213.5~235.2 m²/g, 主要以 V₂O₅-WO₃ 组成为主; WVO_x/SiO₂ 表面主要存在弱酸中心, Cat⁴⁵⁰ 弱酸中心数量最多, Cat⁵⁰⁰ 的酸性最强; 甘油转化率与 WVO_x/SiO₂ 弱酸中心数量呈正相关, 甘油的转化率、产物 (丙烯醛、乙醛等) 的选择性与 WVO_x 的存在形态 (晶相组成) 存在相关性。在反应温度 300 °C、空速 5 h⁻¹ 的条件下, 以 Cat⁴⁵⁰ 为催化剂时, 甘油转化率最高, 为 93.3%; 以 Cat⁵⁰⁰ 为催化剂, 乙醛选择性最高, 为 37.1%; 以 Cat⁴⁰⁰ 为催化剂时, 甘油转化率为 89.3%, 丙烯醛和乙醛选择性分别达到 50.5% 和 20.0%, 液体冷凝产物碳平衡 (丙烯醛、乙醛、丙烯醇和羟丙酮收率之和) 达到 86.0%, Cat⁴⁰⁰ 经原位再生, 重新暴露出被覆盖的酸中心, 可以恢复与新催化剂相当的活性。

关键词: 钨钒复合氧化物; 介孔二氧化硅; 甘油转化; 乙醛; 丙烯醛; 催化技术

中图分类号: TQ426; TQ224.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2486-07

Phase regulation of WVO_x/SiO₂ and its catalytic performance on gas-phase dehydration of glycerol

CHEN Lin¹, TONG Xingxing¹, KONG Liyuan¹, Zeng Qiyao¹,
PANG Youyu¹, YUAN Shanliang^{2*}, LIU Miao^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400000, China; 2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: WVO_x/SiO₂ catalysts were prepared by equal volume impregnation method using industrial mesoporous SiO₂ as carrier, ammonium metavanadate (NH₄VO₃) and ammonium metatungstate as precursor salts [herein, NH₄VO₃ 0.982 mmol, $n(V) : n(W)=1 : 4$, the total loading capacity of V₂O₅ and WO₃ is 20% (mass fraction)]. The effects of calcination temperature (350~600 °C) on the physical properties and catalytic performance of WVO_x/SiO₂ (Cat^T, T stands for roasting temperature) for glycerol gas-phase dehydration were analyzed by XRD, BET, XPS and NH₃-TPD techniques. The results showed that WVO_x/SiO₂, mainly composed of V₂O₅-WO₃, had a well-developed mesoporous structure with a specific surface area of 213.5~235.2 m²/g. The surface of WVO_x/SiO₂ mainly contained weak acid centers, with Cat⁴⁵⁰ possessing the largest number of weak acid centers, while Cat⁵⁰⁰ the strongest acidity. The glycerol conversion rate was positively correlated with the number of weak acid centers of WVO_x/SiO₂, while the glycerol conversion rate and the selectivity of products (acrolein, acetaldehyde, etc.) were

收稿日期: 2023-09-01; 定用日期: 2023-10-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230728

基金项目: 重庆市教委科学研究项目 (KJQN201800746); 重庆市自然科学基金面上项目 (CSTB2022NSCQ-MSX1497)

作者简介: 陈 林 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1134374689@qq.com。联系人: 袁善良 (1990—), 男, 助理研究员, E-mail: yuan56291@163.com; 刘 森 (1982—), 男, 博士, E-mail: miaoliu@cqjtu.edu.cn。

correlated with the existence form (crystal phase composition) of WVO_x . Under the conditions of reaction temperature $300\text{ }^\circ\text{C}$ and space speed 5 h^{-1} , the glycerol conversion rate was the highest (93.3%) when Cat^{450} was used as catalyst, with Cat^{500} as catalyst, the selectivity of acetaldehyde was the highest (37.1%), while Cat^{400} was used as catalyst, the glycerol conversion rate was 89.3%, the selectivity of acrolein and acetaldehyde reached 50.5% and 20.0%, respectively, and the carbon balance of the liquid condensation product (the sum of the yield of acrolein, acetaldehyde, propylene alcohol and hydroxyacetone) reached 86.0%. Cat^{400} was regenerated *in situ* and re-exposed the covered acid center, which could restore the activity equivalent to that of the new catalyst.

Key words: tungsten-vanadium composite oxides; mesoporous silica; glycerol conversion; acetaldehyde; acrolein; catalysis technology

生物柴油作为一种绿色能源, 因符合现代社会的绿色和可持续理念而得到快速发展, 促使副产物甘油成为重要的生物质平台化合物之一^[1]。甘油高值化转化已成为近几十年重要的研究课题之一, 例如: 通过氢解、酯化、脱水和氧化等途径转化成附加值更高的化工产品; 其中, 甘油催化脱水工艺是一条非常有前景的增值路线, 可制备丙烯醛和乙醛, 进而可以生产丙烯酸、丙烯醇和乙酸, 部分代替这些产品现有的石化路线^[2-3]。

目前, 甘油脱水转化工艺研究聚焦在气固多相催化法, 其催化剂可分为四大类: 分子筛^[4-6]、杂多酸^[7-9]、磷酸盐^[10-13]和酸性金属氧化物^[14-15]。其中, 杂多酸、分子筛和磷酸盐具有较为明显的缺点, 如孔道易被积炭堵塞、热稳定性差、积炭失活后再生困难等。相比较而言, 酸性金属氧化物如 Nb_2O_5 、 WO_3 等^[16], 具有较高的热稳定性。现已证实, WO_3 适宜作为活性组分开发工业催化剂, 关键在于需要进一步提高其催化活性、稳定性和再生性^[16-17]。BOZ 等^[18]以大比表面积、有序介孔 SiO_2 (MCM-48) 为载体, 通过水解溶胶-凝胶 (HSG) 法制备的 $\text{WO}_3/\text{MCM-48}$ 有效改善了 WO_3 的催化稳定性。 VO_x 具有酸中心和氧化中心, 酸性氧化物催化剂 (AlPO_4) 的加入可保持其原有的酸性并增加其氧化性能, 催化剂抗积炭、再生性得到提高^[19]。通过大比表面积载体提高 WO_3 的比表面积和孔隙率, 而且具有酸中心和氧化中心 V_2O_5 的加入或可促进 WO_3 基催化剂在甘油气相脱水反应中的催化活性^[20]。

本文拟以介孔 SiO_2 为载体, 采用浸渍法来制备一系列介孔 $\text{WVO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, 用于甘油气相脱水转化反应, 结合 XRD、XPS、BET 和 NH_3 -TPD 表征技术揭示其物理化学性质与催化活性间的构效关系, 为工业催化剂开发与应用提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

介孔 SiO_2 , 工业级, 江苏三剂实业有限公司; 偏

钒酸铵 (NH_4VO_3)、偏钨酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$], 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

TD-3500 型 X 射线衍射仪 (XRD), 丹东通达科技有限公司; NOVE2200e 型比表面与孔径分析仪 (BET), 美国 Quantachrome 仪器公司; XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 岛津企业管理 (中国) 有限公司; SC6000 型气相色谱仪 (GC), 重庆川仪科学仪器有限公司。

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备 $\text{WVO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂。首先, 将 0.115 g (0.982 mmol) NH_4VO_3 和 0.974 g (0.327 mmol) $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$n(\text{V}):n(\text{W})=1:4$, V_2O_5 和 WO_3 总负载量(质量分数, 下同) 20%] 溶于水中, 搅拌均匀; 然后, 加入 5.000 g SiO_2 浸渍 24 h ; 接着, 放入烘箱 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 12 h ; 最后, 将其置于马弗炉中, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 在此温度下焙烧 2 h , 制得 $\text{WVO}_x/\text{SiO}_2$ (x 为氧原子数, 范围 $4.5\sim 5.5$), 记为 Cat^{400} 。

固定其他条件不变, 改变焙烧温度, 将焙烧温度为 350 、 450 、 500 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 制得的催化剂记为 Cat^{350} 、 Cat^{450} 、 Cat^{500} 和 Cat^{600} 。

1.3 表征方法

XRD 测试: 放射源 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 工作电压 35 kV , 工作电流 25 mA , 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 增量 0.05° 。 N_2 等温吸附-脱附曲线测试: $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定, 测试前, 试样均在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气 3 h 。XPS 测试: $\text{Mg K}\alpha$ 线 (1253.6 eV) 为光源, 采用 Ag 4f (368.0 eV) 和校正电子结合能, 12 W 功率下测试, 以 C 1s 为内标进行荷电效应校正。 NH_3 -程序升温还原 (NH_3 -TPD) 测试: 将 150 mg 催化剂装入玻璃管中, 通入 He 气 ($30\text{ mL}/\text{min}$) 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下吹扫 1 h , 降至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 通入 NH_3 至吸附饱和, 切换 He 气 ($30\text{ mL}/\text{min}$) 待基线平稳, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率, 将温度由 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 热导检测器 (TCD) 检测 NH_3 脱附量并记录谱图。

1.4 催化剂性能测试

甘油气固相催化反应是在固定床装置上进行。将 7 mL (8~18 目) 催化剂装入反应管 ($\Phi=2$ cm, $L=70$ cm) 恒温段, 在 22 mL/min 的 N_2/O_2 (物质的量比为 4 : 1) (空速 $5 h^{-1}$) 气氛下将反应温度升到 300 °C 并恒定 30 min, 然后将质量分数为 20% 的甘油水溶液以 0.55 mL/min 的速率泵入汽化炉, 经载气 (N_2 和 O_2) 带入反应器中; 产物经冰水浴冷凝后每 1 h 通过配有氢火焰检测器 (FID) 的 GC 进行离线分析, 内标物为戊酸, 色谱柱为 HP-INNOWAX(19091N-113, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 mm); 汽化室温度 250 °C, 检测器温度 180 °C; 柱箱温度 60 °C, 升温速率为 30 °C/min, 保留时间为 3 min。

甘油转化率和产物 x 的选择性按式 (1) 和 (2) 计算, 选择性按式 (3) 计算:

$$X / \% = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100 \quad (1)$$

$$S_x / \% = \frac{n_x}{n_1 - n_2} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_x = X \times S_x \quad (3)$$

式中: X 为甘油转化率, %; n_1 为反应前甘油的物质的量, mol; n_2 为反应后甘油的物质的量, mol; n_x 为产物的物质的量, mol; S_x 为产物 x 的选择性, %; Y_x 为产物 x 的收率, %。

考察不同焙烧温度制备的 Cat^{350} 、 Cat^{400} 、 Cat^{450} 、 Cat^{500} 和 Cat^{600} 的催化性能, 探究焙烧温度和甘油转化率、产物 (丙烯醛、乙醛等) 的选择性之间的相关性。

以 Cat^{400} 为催化剂, 改变甘油水溶液的进料速率为 0.20~0.65 mL/min, 探究其与甘油转化率、产物 (丙烯醛、乙醛等) 的选择性之间的相关性。

以 Cat^{400} 为催化剂, 其他条件不变, 考察其催化稳定性; 待出现甘油转化率、产物 (丙烯醛、乙醛等) 的选择性明显变化后, 进行原位再生 (纯 O_2 、500 °C 处理 2 h), 考察再生后的催化活性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 WVO_x/SiO_2 的 XRD 谱图。

从图 1 可以看出, WVO_x/SiO_2 的 XRD 谱图中均出现了 V_2O_5 ($2\theta=33.35^\circ$) 和 WO_3 ($2\theta=23.05^\circ$ 、 41.35° 、 56.20°) 晶相的衍射峰; 衍射峰强度由强到弱顺序为: $Cat^{600} \approx Cat^{450} \approx Cat^{500} \gg Cat^{350} > Cat^{400}$, 表明 V_2O_5 - WO_3 在 Cat^{350} 和 Cat^{400} 中多以无定形态存在, 而

在 Cat^{450} 、 Cat^{500} 和 Cat^{600} 中的结晶度更高、晶粒尺寸较大; Cat^{500} 的 V_2O_5 晶相衍射峰强度弱于 Cat^{450} 和 Cat^{600} , 说明 Cat^{500} 中 V_2O_5 与 WO_3 之间存在相互作用^[18-19]。结果表明, 焙烧温度能有效调控 WVO_x 在 SiO_2 表面的存在状态、分散度和结晶度等, 进而调控 V_2O_5 - WO_3 组分之间及其与 SiO_2 的相互作用, 对 WVO_x/SiO_2 的催化性能可能产生影响。

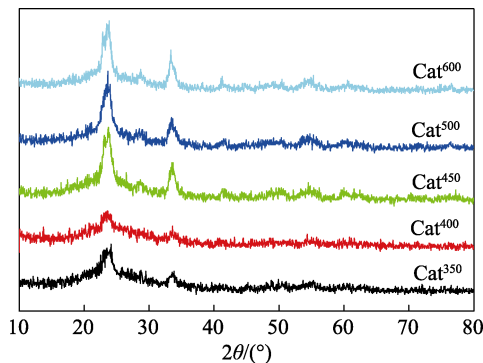


图 1 不同焙烧温度制备的 WVO_x/SiO_2 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of WVO_x/SiO_2 prepared at different calcining temperatures

2.1.2 BET 分析

图 2 为 Cat^{350} 、 Cat^{400} 、 Cat^{500} 的 N_2 等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线, 表 1 为 SiO_2 和 WVO_x/SiO_2 的结构参数。

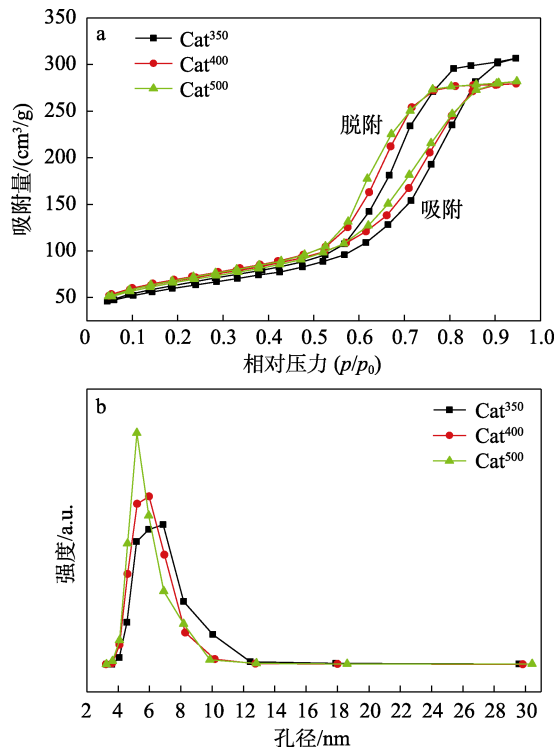


图 2 Cat^{350} 、 Cat^{400} 、 Cat^{500} 的 N_2 等温吸附-脱附曲线 (a) 及孔径分布曲线 (b)
Fig. 2 N_2 isothermal adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of Cat^{350} , Cat^{400} and Cat^{500}

表 1 SiO_2 和 WVO_x/SiO_2 结构参数

物质	$S_{BET}/(m^2/g)$	d_0/nm	$V_T/(cm^3/g)$
SiO_2	490.4	7.6	0.78
Cat ³⁵⁰	213.5	6.8	0.47
Cat ⁴⁰⁰	235.2	5.9	0.43
Cat ⁴⁵⁰	233.2	5.5	0.44
Cat ⁵⁰⁰	232.3	5.2	0.43
Cat ⁶⁰⁰	231.4	5.1	0.45

注: S_{BET} 为在 $p/p_0=0.06\sim 0.30$ 时采用 BET 方程多点计算的比表面积; d_0 为使用 BJH 方法从等温线的解吸分支计算的平均孔径; V_T 为 $p/p_0=0.95$ 时的单点吸附总孔体积。

从图 2 可以看出, 当 $p/p_0=0.5$ 左右时, WVO_x/SiO_2 的 N_2 吸附曲线开始呈斜坡式增长, 逐渐与 N_2 脱附曲线分离, 在 $p/p_0=0.55\sim 0.90$ 时发生明显增长, 且 N_2 脱附曲线出现滞后现象。根据 IUPAC 分类^[21], WVO_x/SiO_2 的吸附类型属于 IV 型, N_2 吸附-脱附曲线所形成的滞后环为 H_3 型, 表明 WVO_x/SiO_2 具有介孔结构。根据 BJH 方程计算, WVO_x/SiO_2 的平均孔径约为 6 nm。从表 1 可以看出, WVO_x/SiO_2 的 S_{BET} 、 d_0 和 V_T 分别达到 213.5~235.2 m^2/g 、5.1~6.8 nm 和 0.43~0.47 cm^3/g , 比载体 SiO_2 (490.4 m^2/g 、7.6 nm 和 0.78 cm^3/g), 均明显降低。由此证实, 活性组分 $V_2O_5-WO_3$ 较好地分布在 SiO_2 介孔孔道的内外表面, 而且充分暴露活性位点, WVO_x/SiO_2 具有发达的介孔结构和较大的比表面积, 可能促进反应物和产物的移动和扩散^[17]。

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 Cat⁴⁰⁰ 的 V 2p、W 4f 和 O 1s 的高分辨 XPS 谱图。

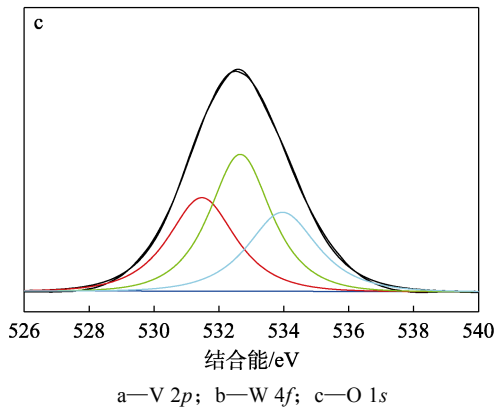
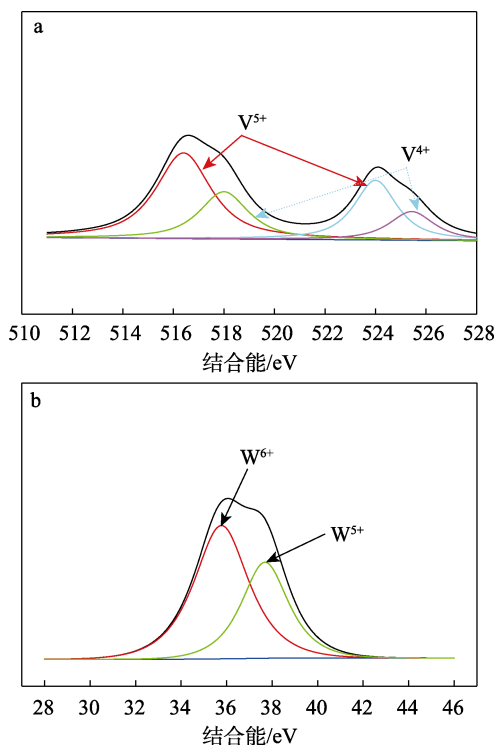


图 3 Cat⁴⁰⁰ 的高分辨 XPS 谱图
Fig. 3 High-resolution XPS spectra of Cat⁴⁰⁰

从图 3a 可以看出, Cat⁴⁰⁰ 在结合能 516.4 eV ($V 2p_{3/2}$) 和 524.0 eV ($V 2p_{1/2}$) 处的峰为 V^{5+} , 位于结合能 518.0 eV ($V 2p_{3/2}$) 和 525.4 eV ($V 2p_{1/2}$) 处的峰为 V^{4+} 。从图 3b 可以看出, Cat⁴⁰⁰ 在 35.8 和 37.7 eV 处出现了强的 W 4f_{5/2} 峰, 分别归属于 W^{6+} 和 W^{5+} ^[20]。由此表明, Cat⁴⁰⁰ 表面形成了 WO_x (W^{5+} 、 W^{6+}) 和 VO_x (V^{4+} 、 V^{5+})。从图 3c 可以看出, 在 Cat⁴⁰⁰ 催化剂表面存在 3 种不同类型的 O, 结合能 532.7 eV 处的峰主要归属于 WO_x 和 VO_x 的晶格氧, 结合能 531.5 eV 的峰与晶格氧的还原或 SiO_2 有关, 而结合能 534.0 eV 的峰归属于吸附氧 ($-O_2$ 、 $H-O-H$)^[22]。

2.1.4 NH_3 -TPD 分析

图 4 为 WVO_x/SiO_2 的 NH_3 -TPD 曲线。

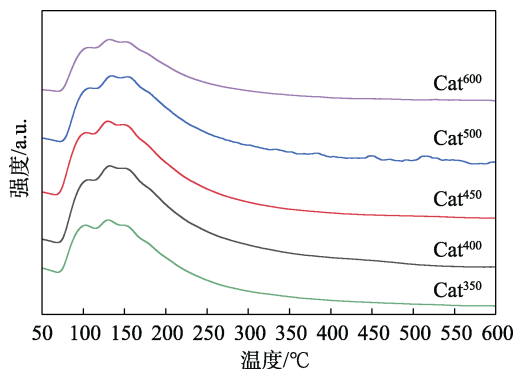


图 4 WVO_x/SiO_2 的 NH_3 -TPD 曲线
Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of WVO_x/SiO_2

从图 4 可以看出, Cat³⁵⁰、Cat⁴⁰⁰ 和 Cat⁴⁵⁰ 的 NH_3 -TPD 曲线在 69 °C 时偏离基线, Cat⁵⁰⁰ 和 Cat⁶⁰⁰ 则在 70 °C 时偏离基线; WVO_x/SiO_2 均在 100~200 °C 之内形成明显的 NH_3 -TPD 峰, 在 250~450 °C 有少量的 NH_3 脱附, 而在 450~600 °C 几乎没有 NH_3 脱附。通常, 低于 250 °C 的 NH_3 -TPD 峰归属于弱酸中心, 而 350~600 °C 区域的归属于中强酸中心, 表明 WVO_x/SiO_2 主要存在弱酸中心和少量中强酸中心。结合 XRD 和 XPS 结果可知, 两种酸中心主要

由 $V_2O_5-WO_3$ (少量 $VO_2-W_2O_5$) 提供^[18,22]。另外, NH_3-TPD 脱附峰温度越高, 表明催化剂的表面酸性越强, 所以 WVO_x/SiO_2 表面酸性由强到弱的顺序为 $Cat^{500}>Cat^{600}>Cat^{450}>Cat^{400}>Cat^{350}$; 而 NH_3-TPD 脱附峰面积越大, 表面酸中心数量越多, 即可知催化剂酸中心数量由高到低的顺序为 $Cat^{450}>Cat^{400}>Cat^{500}>Cat^{350}>Cat^{600}$ 。结合 XRD 和 BET 结果可知, 高结晶度和大比表面积有利于提高 $V_2O_5-WO_3$ 的酸性强度和暴露更多的酸中心。

2.2 催化剂催化性能评价

2.2.1 焙烧温度对催化活性的影响

图 5 为 WVO_x/SiO_2 催化甘油气相反应的催化活性及主要液体冷凝产物选择性, 具体数据见表 2。

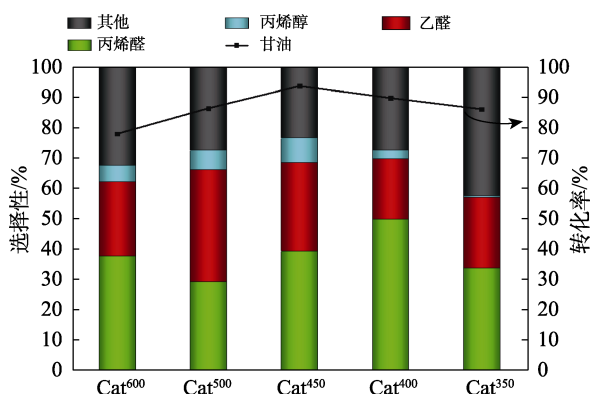


图 5 WVO_x/SiO_2 催化甘油的气相反应结果

Fig. 5 Gas reaction results of glycerol catalyzed by WVO_x/SiO_2

从图 5 和表 2 可以看出, WVO_x/SiO_2 上甘油的转化率达到 78.0%~93.3%, 主要产物为丙烯醛 (选择性为 29.5%~50.5%) 和乙醛 (选择性为 20.0%~37.4%), 还有少量丙烯醇 (选择性为 3.0%~8.6%),

液体冷凝产物的碳平衡 (丙烯醛、乙醛、丙烯醇和羟丙酮收率之和) 达到 70.0%~80.2%。其中, 以 Cat^{450} 为催化剂时, 甘油转化率最高, 为 93.3%; 以 Cat^{400} 为催化剂时, 甘油转化率为 89.3%, 丙烯醛和乙醛的选择性分别为 50.5% 和 20.0%, 液体冷凝产物的碳平衡达到 86.0%; 以 Cat^{500} 为催化剂时, 甘油转化率为 85.7%, 丙烯醛和乙醛的选择性分别为 29.5% 和 37.1%。产物中乙醛、丙烯醇和羟丙酮的存在, 表明甘油在脱水过程中发生 C—C 键的断裂。结合文献^[23-24], 丙烯醛可由甘油脱去两分子水得到, 乙醛为生成丙烯醛的中间产物或羟丙酮的进一步转化; 丙烯醇则经丙烯醛还原得到, 而甘油或中间产物为供氢体, 所以液体冷凝产物的碳平衡 < 90% (70.0%~80.2%)。

根据甘油转化率的高低顺序, WVO_x/SiO_2 的催化活性由高到低的顺序为: $Cat^{450}>Cat^{400}>Cat^{350}>Cat^{500}>Cat^{600}$, 与 WVO_x/SiO_2 表面酸中心数量由高到低的顺序不一致; 而丙烯醛和乙醛选择性则与催化剂表面酸性相对强弱、酸中心数量高低顺序不一致, 尤其是乙醛的选择性明显高于文献报道^[23-26]。结合 XRD 和 XPS 结果分析原因可能是, WVO_x/SiO_2 上丙烯醛和乙醛选择性与 $V_2O_5-WO_3$ 的存在形式和晶相组成有关, 结晶度较低 $V_2O_5-WO_3$ (且含有少量 $VO_2-W_2O_5$) 有利于丙烯醛的生成, 而晶相较为完善且相互作用较强的 $V_2O_5-WO_3$ 有利于乙醛的生成, 进一步说明, 焙烧温度有效调控了 WVO_x 存在形式、晶相组成、表面酸性强弱和酸中心数量, 从而有效调控了 WVO_x/SiO_2 催化甘油转化产物 (丙烯醛和乙醛) 的选择性。综合比较甘油转化率、液体冷凝产物的选择性和碳平衡, Cat^{400} 具有较好的催化性能。

表 2 甘油转化率及产物的选择性
Table. 2 Conversion of glycerol and selectivity of products

催化剂	甘油转化率/%	选择性/%				碳平衡/%	参考文献
		丙烯醛	乙醛	丙烯醇	其他		
Cat^{400}	89.3	50.5	20.0	2.9	2.9	86.0	本文
Cat^{500}	85.7	29.5	37.1	6.5	1.7	86.0	本文
SiW/Al_2O_3	100.0	54.3	4.8	—	15.4	85	[21]
$FePO_4$	100	50.7	3.8	—	—	80.4	[22]
ZR24	100	60	2.5	0.085	0.018	80	[23]
NbZrO	99.8	53.1	2.0	0.3	0.3	64.9	[24]
$WO_3/MCM-48$	22	7	12	—	—	65.6	[18]

注: “—” 代表未列出相关的数据。

2.2.2 进料速率对催化活性的影响

图 6 为甘油进料速率对 Cat^{400} 催化性能的影响。从图 6 可以看出, 随着甘油进料速率的增加,

甘油转化率逐渐降低, 这是因为, 甘油的进料速率超过了 Cat^{400} 催化效率。在甘油进料速率为 0.55 mL/min 时, 丙烯醛选择性 (50.5%) 和收率

(45.0%) 达到最高, 而乙醛的选择性则稳定在 20.0%。原因可能是, 当甘油进料速率较小时, 丙烯醛等产物或中间物发生二次反应生成高碳物质吸附在催化剂表面, 继而形成焦炭; 而甘油进料速率过大时, 未转化的甘油吸附在催化剂表面占据了活性位, 导致丙烯醛选择性降低。

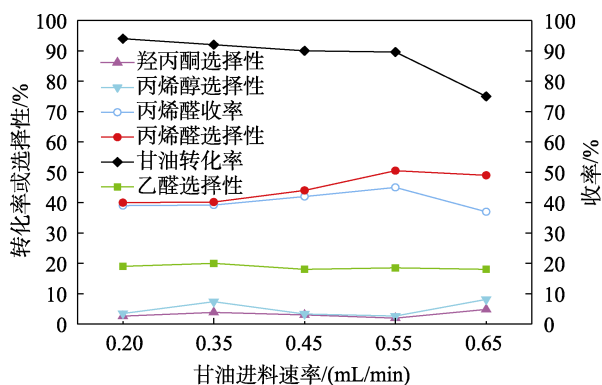


图 6 不同甘油进料速率下的甘油转化率和产物选择性
Fig. 6 Glycerol conversion and products selectivity under different liquid flow rates

2.2.3 催化剂稳定性评价

图 7 为 Cat^{400} 的催化稳定性和再生性能。

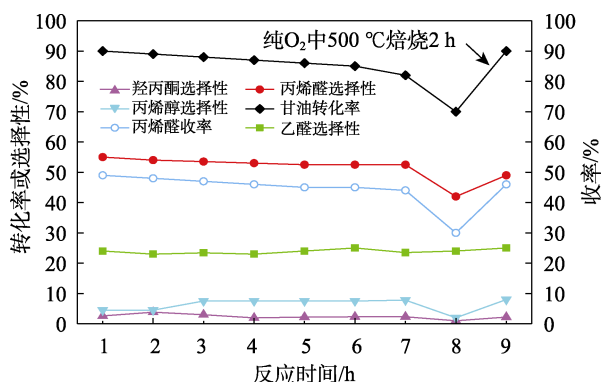


图 7 Cat^{400} 催化稳定性和再生性
Fig. 7 Catalytic stability and regeneration ability of Cat^{400}

从图 7 可以看出, 反应时间在 7 h 内, 甘油转化率维持在 80% 以上, 丙烯醛的选择性维持在 54% 左右, 收率维持在 42% 左右; 反应进行到第 8 h, 甘油的转化率以及丙烯醛的选择性和收率开始明显降低; 依据大量同类反应及相关催化剂报道, 这主要归因于丙烯醛和乙醛等产物分子的活性较高, 在催化剂的酸中心上易相互之间或与甘油分子之间发生聚合等反应, 生成大分子物质或焦炭 (观察到催化剂表面变为黑色), 进而覆盖活性酸中心, 反应前和 8 h 后 XRD 结果未发现晶相组成的变化 (图 8), 说明催化剂活性降低并非因为晶相变化。将 Cat^{400} 经原位再生 (纯 O_2 、500 °C

处理 2 h) 后, 在相同条件下继续反应 1 h (图内 8~9 h 的时间段), 甘油转化率和主要产物选择性与新制催化剂非常接近 (也观察到催化剂表面色泽恢复), 证实催化剂表面活性位点重新暴露且保持原有物理化学性质, 从而恢复较好的催化性能, 即催化剂具有较好的再生性。

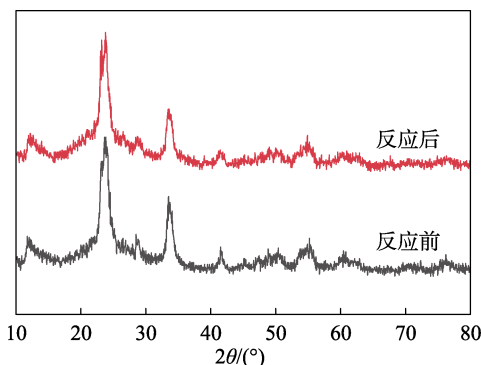


图 8 Cat^{400} 反应前后的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD patterns of Cat^{400} before and after reaction

3 结论

采用工业级介孔 SiO_2 为载体, 通过等体积浸渍法成功制备系列介孔催化剂 WVO_x/SiO_2 , 其比表面积为 213.5~235.2 m^2/g ; WVO_x/SiO_2 表面主要由 $V_2O_5-WO_3$ 组成而呈弱酸性。焙烧温度可有效调控 $V_2O_5-WO_3$ 在 SiO_2 表面的存在形态 (晶相组成) 和分布, 进而暴露出不同强度和数量的酸中心。其中, 焙烧温度为 500 °C 制备的 Cat^{500} 的 $V_2O_5-WO_3$ 晶相较为完善且相互为作用较强, 乙醛选择性达到 37.1%; 而焙烧温度为 400 °C 制备的 Cat^{400} 的 $V_2O_5-WO_3$ 结晶度最低 (存在少量低价态 $VO_2-W_2O_5$)、比表面积最高, 其甘油转化率达到 89.3%, 丙烯醛和乙醛的选择性分别为 50.5% 和 20.0%, 且原位再生后, 甘油转化率和主要产物选择性与新制催化剂非常接近。催化剂的失活主要是因为其酸中心被覆盖, 原位再生将酸中心重新暴露, 从而恢复了催化活性, 说明催化剂具有较好的再生性。

参考文献:

- [1] XIN Y N (忻耀年), SONDERMANN B, EMERSLEBEN B. Production and application of biodiesel[J]. China Oils and Fats (中国油脂), 2001, 26(5): 72-77.
- [2] LAN H (兰海), XIAO X (肖熙), YUAN S L (袁善良), et al. MoFeO_x-supported catalysts for the catalytic conversion of glycerol to allyl alcohol without external hydrogen donors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2017, 33(11): 2301-2309.
- [3] ZHANG Z X (张志鑫), WANG Y H (王业红), ZHANG C F (张超锋), et al. New advances in catalytic synthesis of acrylic acid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(4): 2016-2033.
- [4] LIU Y (刘亚), ZHANG Y C (张月成), ZHAO J Q (赵继全). Research progress on the epoxidation of olefin catalyzed by titanium

- silicon molecular sieve TS-1[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 9-16, 168.
- [5] JIA C J, LIU Y, SCHMIDT W, *et al.* Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein[J]. *Journal of Catalysis New York*, 2010, 269(1): 71-79.
- [6] LIANG X T (梁晓彤), WANG L N (王丽娜), LI Z (李志), *et al.* Modification of SAPO-34 and its application in synthesis gas production of low carbon olefin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(9): 1872-1880, 1900.
- [7] ATIA H, ARMBRUSTER U, MARTIN A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(1): 71-82.
- [8] ALHANASH A, KOZHEVNIKOVA E F, KOZHEVNIKOV I V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 378(1): 11-18.
- [9] ATIA H, ARMBRUSTER U, MARTIN A. Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 393(1/2): 331-339.
- [10] NIU Y A (牛勇安), SONG B L (宋博伦), ZHENG S J (郑烁今), *et al.* Surface modification and enhancement of bismaleimide composites by aluminum phosphate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2417-2423.
- [11] SUPRUN W, LUTECKI M, GLÄSER R, *et al.* Catalytic activity of bifunctional transition metal oxide containing phosphated alumina catalysts in the dehydration of glycerol[J]. *Molecular Catalysis*, 2011, 342: 91-100.
- [12] GU Y L, CUI N Y, YU Q J, *et al.* Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 429/430: 9-16.
- [13] MAGLINAO R L, HE B B. Catalytic thermochemical conversion of glycerol to simple and polyhydric alcohols using Raney nickel catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(10): 6028-6033.
- [14] ULGEN A, HOELDERICH W F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/ZrO₂ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 131(1): 122-128.
- [15] LIU T (刘涛), WANG H Y (王奂祎), HE Z F (贺站锋), *et al.* Preparation of WO₃/Al₂O₃-TiO₂ and their application in gas phase dehydration of glycerol into acrolein[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry (合成化学)*, 2013, 21(4): 410-414, 419.
- [16] DING J J (丁佳晶), ZHAO Z Y (赵芷言), XIA F F (夏斐斐), *et al.* Preparation of 5-HMF from fructose catalyzed by WO₃/Nb₂O₅ solid acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 559-565.
- [17] LAN H (兰海), YAO Q (姚棋), YOU J P (游经鹏), *et al.* Progress in preparation and application of hollow mesoporous silica nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1297-1303.
- [18] BOZ I, BOROGLU M S, ZENGIN Y. WO₃-based porous MCM-48 catalysts for renewable acrolein synthesis by the dehydration of glycerol[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 145: 110-118.
- [19] LI G X (李贵贤), LI H X (李晗旭), TIAN T (田涛), *et al.* Synthesis of VO_x/AlPO₄ catalyst and its catalytic performance in hydroxylation of benzene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(4): 861-868.
- [20] BALZER R, DRAGO V, SCHREINER W H, *et al.* Synthesis and structure-activity relationship of a WO₃ catalyst for the total oxidation of BTX[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, 25(11): 2026-2031.
- [21] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [22] LIU L C, WANG B, DU Y H, *et al.* Bifunctional Mo₃VO₉/H₄SiW₁₂O₄₀/Al₂O₃ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174/175: 1-12.
- [23] DELEPLANQUE J, DUBOIS J L, DEVAUX J F, *et al.* Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2010, 157(1/2/3/4): 351-358.
- [24] ISABELLE M, YASSINE A, JEAN-FRANCOIS D, *et al.* Reaction mechanism for glycerol dehydration in the gas phase over a solid acid catalyst determined with on-line gas chromatography[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 116: 118-127.
- [25] MASSA M. Selective conversion of alcohols to aldehydes over metal oxide catalysts[J]. *Technology & Engineering*, 2013, 36(15): 97-106.
- [26] BABAEI Z, CHERMAHIMI A N, DINARI M. Glycerol adsorption and mechanism of dehydration to acrolein over TiO₂ surface: A density functional theory study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 563: 1-7.

(上接第 2485 页)

- [21] YOON D, JIN H, RYU S, *et al.* Scalable synthesis of djurleite copper sulphide (Cu_{1.94}S) hexagonal nanoplates from a single precursor copper thiocyanate and their photothermal properties[J]. *CrystEng Comm*, 2015, 17(25): 4627-4631.
- [22] LUO J, YU N, XIAO Z Y, *et al.* Simultaneous control of morphology, phase and optical absorption of hydrophilic copper sulfide-based photothermal nanoagents through Cu/S precursor ratios[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 648: 98-103.
- [23] YIN S K, ZHAO X X, JIANG E H, *et al.* Boosting water decomposition by sulfur vacancies for efficient CO₂ photoreduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(4): 1556-1562.
- [24] LIU J L, ZHANG L M, ZANG D Y, *et al.* A competitive reaction strategy toward binary metal sulfides for tailoring electromagnetic wave absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2105018.
- [25] RAJ S I, JAISWAL A. Nanoscale transformation in CuS Fenton-like catalyst for highly selective and enhanced dye degradation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 410: 113158.
- [26] LIM J W, DONG W J, PARK J Y, *et al.* Spontaneously formed Cu₂S catalysts for selective and stable electrochemical reduction of industrial CO₂ gas to formate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 22891-22900.
- [27] DONG C X, CUI L, KONG Y, *et al.* Elemental doping induced sulfur vacancies enable efficient electrochemical reduction of CO₂ over CdS nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 126(1): 102-109.
- [28] CHOI J, KIM M J, AHN S H, *et al.* Electrochemical CO₂ reduction to CO on dendritic Ag-Cu electrocatalysts prepared by electrodeposition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 37-44.
- [29] YIN Z, GAO D F, YAO S Y, *et al.* Highly selective palladium-copper bimetallic electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO₂ to CO[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 35-43.
- [30] LUO W, ZHANG Q, ZHANG J, *et al.* Electrochemical reconstruction of ZnO for selective reduction of CO₂ to CO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119060.
- [31] ZHU W L, MICHALSKY R, METIN Ö, *et al.* Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 16833-16836.
- [32] LU Q, ROSEN J, ZHOU Y, *et al.* A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3242.