

## Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: catalytic oxydehydration to acrylic acid

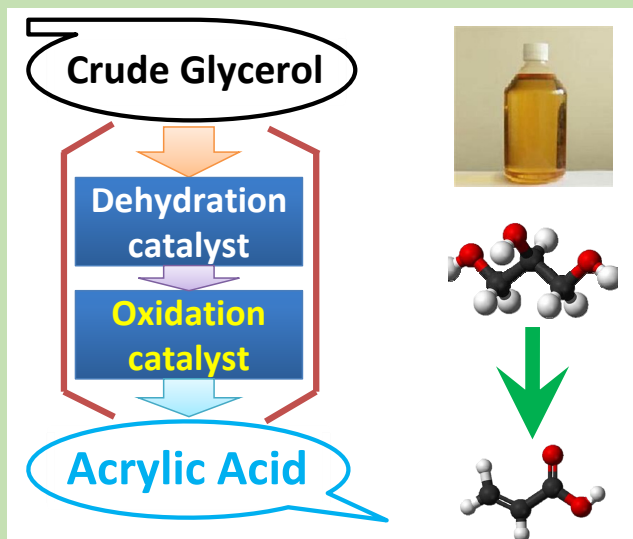
Xiaona CHEN<sup>1</sup>, Dandan HE<sup>1,2</sup>, Zhipeng CHEN<sup>1,2</sup>, Licheng LIU<sup>1\*</sup>

1. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266101, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Since the biodiesel boom in the past ten years, glycerol became considerable oversupply in the market, as the main byproduct in biodiesel production through transesterification process. As a result, in recent years there have been intensive efforts devoted to convert glycerol to other value-added chemicals. The selective catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid is an efficient way for value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production. It couples glycerol dehydration to acrolein and acrolein oxidation to acrylic acid. Acrylic acid is a key feedstock for commodity acrylate esters and various functional polymers. This process allows producing acrylic acid from low-cost and renewable biomass resources instead of traditional crude oil feedstock. For developing this novel process, both catalyst (dehydration and oxidation) and technology are crucial in improving acrylic acid. In this study, some solid acid catalysts, such as  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , P-ZSM-5 and  $\text{Co}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  were found to show high acrolein yield in glycerol dehydration at 300 °C. The acrolein yield increased from 60.4% to 77.7% with respect to carrier gas ( $\text{N}_2$ ) flow rate on the  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  catalyst. The acrolein yield went down from 75.0% to 65.8% when increasing P concentration from 2wt% to 20wt% over the phosphorous modified ZSM-5 catalysts. The 30wt%  $\text{Co}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  catalyst also showed excellent activity in dehydration of glycerol to acrolein. Nearly 80% of acrolein yield was obtained under 20 mL/min  $\text{N}_2$  flow rate. Interestingly, the acrolein yield increased to 86.9% when changing carrier gas to 20vol%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  with 25 mL/min flow rate. Using these catalysts and MoVW-based oxidation catalyst, the acrylic acid could be produced from glycerol with yield of 50%~80% with a dehydration/oxidation double catalyst bed configuration in one reactor at the same reaction temperature. Similar acrylic acid yield was obtained when feeding crude glycerol directly. The acetic acid and  $\text{CO}/\text{CO}_2$  were the main by-products for both reactions. The addition of methanol, NaCl, or NaOH to the glycerol feeding solution would reduce the acrolein yield for glycerol dehydration reaction. These additives are the general impurities in crude glycerol sample.

**Key words:** crude glycerol; dehydration; selective oxidation; acrylic acid



收稿: 2019-05-10, 修回: 2019-05-27, 网络发表: 2019-05-31, Received: 2019-05-10, Revised: 2019-05-27, Published online: 2019-05-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21676288); 中国科学院洁净能源创新研究院合作基金资助项目(编号: DNL180406);

中国科学院青岛生物能源与过程研究所科研创新基金资助项目(编号: QIBEBTZZBS201805)

作者简介: 陈小娜(1985-), 女, 山东省临沂市人, 硕士研究生, 助理研究员, 分析化学专业; 刘立成, 通讯联系人, E-mail: liulc@qibebt.ac.cn.

**引用格式:** 陈小娜, 何丹丹, 陈志鹏, 等. 生物柴油副产物粗甘油催化氧化脱水制备丙烯酸. 过程工程学报, 2019, 19(增刊 1): 123-128.

Chen X N, He D D, Chen Z P, et al. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: catalytic oxydehydration to acrylic acid (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(S1): 123-128, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219196.

# 生物柴油副产物粗甘油催化氧化脱水制备丙烯酸

陈小娜<sup>1</sup>, 何丹丹<sup>1,2</sup>, 陈志鹏<sup>1,2</sup>, 刘立成<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101

2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 用生物柴油副产物粗甘油催化氧化脱水制丙烯酸, 该过程耦合了甘油脱水制丙烯醛和丙烯醛选择性氧化制备丙烯酸两步反应。结果表明, 在甘油脱水反应中, 使用  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、P-ZSM-5 和  $\text{Co}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  等固体酸催化剂, 可得到较高的丙烯醛收率(最高 86.9%)。利用上述催化剂和 MoVW 基氧化催化剂, 在脱水/氧化双催化剂床层构型反应器中, 以甘油为原料合成丙烯酸的收率达 50%~80%, 直接加入粗甘油可获得相似的丙烯酸收率。

**关键词:** 粗甘油; 脱水; 选择性氧化; 丙烯酸

**中图分类号:** TQ225.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2019)S1-0123-06

## 1 前言

甘油是一种可再生原料, 在生物柴油生产中, 甘油三酯(从菜籽油、大豆、玉米等植物油和脂肪中提取)与一元醇(通常为甲醇)进行酯交换反应<sup>[1]</sup>, 得到的脂肪酸甲酯可直接作为生物柴油, 也可与常规柴油混合, 以满足调和要求。生物柴油生产过程中一般会产生 10wt% 的甘油。过去 10 多年来, 生物柴油产业蓬勃发展, 甘油供应过剩, 价格大幅度下降。近年来, 将甘油转化为其它附加值化学品的研究备受关注<sup>[2-4]</sup>。丙烯酸是丙烯酸酯和各种功能聚合物的主要原料<sup>[5,6]</sup>, 甘油脱水转化为丙烯醛可替代丙烯气相氧化的传统工艺, 丙烯醛选择性氧化产生丙烯酸, 该工艺实现了以低成本和可再生的生物质资源代替传统的化石原料生产丙烯酸的绿色过程。

甘油催化转化的研究较多, 如甘油气相催化脱水转化为丙烯醛(第二步丙烯醛氧化已工业化运行)<sup>[7-11]</sup>、在双功能催化剂上甘油一步氧化脱水转化为丙烯醛<sup>[12,13]</sup>、在双催化剂床层构型的反应器中对甘油进行连续脱水 and 氧化反应<sup>[5,14]</sup>。以上研究多使用纯甘油作为反应原料。生物柴油衍生的粗甘油通常含多种成分, 如甘油、甲醇、脂肪酸甲酯、水、盐类和灰分<sup>[15]</sup>, 需复杂的纯化或精炼过程, 甚至高能耗蒸馏, 以净化粗甘油。用纯甘油作为原料, 即使获得较高的丙烯酸收率, 经济可行性也较低<sup>[16]</sup>。未经纯化的粗甘油价格仅为纯甘油的 1/3, 直接用粗甘油作原料, 是替代工艺经济可行的关键。用不经过提纯的粗甘油为原料, 某些组分可能会对脱水固体酸催化剂产生毒害作用, 尤其是 Na, K 和其它痕量的 Fe, Mg, Ca 等, 研究杂质对催化剂性能的影响和开发耐受杂质的催化剂非常重要。如果粗甘油不能直接进料, 采用简单且低成本的净化工艺获得纯度适中、催化剂可耐受的甘油作为原料也非常有意义。

本工作研究了在双催化剂床层构型反应器中, 将甘油高效转化为丙烯酸的绿色过程和催化剂体系, 该催化体系具有较高的甘油转化率和丙烯醛、丙烯酸收率, 使用人为添加杂质的甘油或粗甘油作为原料时, 抗杂质性能良好。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

碳酸铯、磷钨杂多酸( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )、钼酸铵、偏钒酸铵和偏钨酸铵(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)均为分析纯, 其它试剂包括磷酸、硝酸、硝酸钴、三水硝酸铜和硝酸锆、磷酸二氢铵(国药集团化学试剂有限公司)均为化学纯, ZSM-5(Si/Al=280, 南开分子筛厂), 胶体二氧化硅(LUDOX AS-40, 北京普益华科技有限公司)为 40% 水溶液, 粗甘油(中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 含 75wt%~85wt% 甘油), 实验用水为去离子水。

### 2.2 催化剂合成

#### 2.2.1 甘油脱水催化剂的合成

(1) 将一定计量比的碳酸铯水溶液搅拌加入  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  水溶液中, 制备  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 。沉淀经离心分离, 用去离子水冲洗两次, 干燥备用; (2) 粉末 ZSM-5 用不同浓度的磷酸溶液浸渍, 制备 2wt%~20wt% P-ZSM-5。 (3) 以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和  $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$  为催化剂, 在胶体二氧化硅(LUDOX AS-40)中制备 30wt%  $\text{Co}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂, 将其置于旋转蒸发器中干燥, 在 400 °C 下煅烧 4 h。

#### 2.2.2 丙烯醛选择氧化催化剂的合成

以四水合钼酸铵、偏钒酸铵、偏钨酸铵、三水硝酸铜和硝酸锆(IV)为原料, 采用喷雾干燥法制备氧化催化剂。用  $\text{HNO}_3$  将前驱体溶液的 pH 值调节至 2.2, 在 80 °C 下加热 1.5 h, 利用喷雾干燥机, 以不同原子比合成了 3

种催化剂： $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{O}_x$ ， $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{Cu}_{2.5}\text{O}_x$  和  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{ZrO}_x$ ，分别记为  $\text{MoVWO}_x$ ， $\text{MoVWCuO}_x$ ， $\text{MoVWZrO}_x$ 。

2.3 催化活性评价

催化反应在常压固定床反应器(北京恒久实验设备有限公司)中进行，采用内径 7 mm 的石英管反应器。催化剂使用前经研磨和筛分，尺寸为 250~400  $\mu\text{m}$ 。在甘油脱水反应中，将 0.5 g 催化剂装入反应器中间，两端填充石英棉。对双催化剂床层构型的脱水氧化两步反应，将 0.5 g 脱水催化剂和 0.5 g 氧化催化剂用石英棉依次装入反应器中。反应前，300℃ 下通入 25 mL/min 含  $\text{O}_2$  20vol% 的  $\text{O}_2/\text{N}_2$  气体对催化剂预处理 1 h。用注射泵以 1.5 mL/h 速率加入 20wt%甘油水溶液，反应温度固定在 300℃。液体产物用 2℃ 的冷阱收集，并用配备 FID 检测器的 GC-2014 气相色谱仪(日本岛津公司)分析。气体

产物主要包括  $\text{CO}/\text{CO}_2$ 、氮气和氧气，用 GC7820 在线气相色谱仪(山东鲁南色谱公司)分析，色谱柱为 5A 分子筛和 Porapak Q，液相的气相色谱分析结果用于计算转化率、选择性和碳平衡。

模拟粗甘油水溶液反应进料时，将 2 wt% 甲醇、1wt% NaCl 和 1wt% NaOH 分别加入 20wt%甘油溶液中。

3 结果与讨论

首先测试了合成的固体酸催化剂催化甘油脱水制丙烯醛反应的性能，催化剂分别为杂多酸、沸石分子筛和磷酸盐，结果如表 1 所示，催化剂均具有较好的丙烯醛产率。反应进行 4 h，每小时取样进行产物分析，表中为 2~4 h 的平均结果，在本工作反应条件下，所有反应的甘油转化率均为 100%。

表 1 不同催化剂催化甘油脱水制备丙烯醛的实验结果  
Table 1 Experimental results of dehydration of glycerol to acrolein on various catalysts

Catalyst	Carrier gas/(mL/min)		Yield/%				Coking/ wt%	Carbon balance/%
	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	Acrolein	Hydroxyacetone	Propionaldehyde	Acetaldehyde		
$\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	10	0	60.4	1.3	1.5	1.0	5.0	78
	20	0	71.4	1.9	1.3	1.0	8.3	95
	30	0	70.4	1.6	1.2	0.9	11.2	100
	40	0	77.7	2.2	1.5	0.9	3.0	92
2%P-ZSM-5 <sup>1)</sup>	40	0	75.0	2.8	1.8	2.9	3.0	89
10%P-ZSM-5	40	0	68.8	8.3	—	0.9	3.0	84
15%P-ZSM-5	40	0	70.2	9.0	0.6	0.8	2.9	88
20%P-ZSM-5	40	0	65.8	8.9	—	—	4.2	83
$\text{Co}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$	20	0	79.4	10.4	—	—	6.1	105
	30	0	64.0	8.3	—	—	5.1	85
	40	0	66.0	8.9	—	—	5.0	94
	20	5	86.9	0.2	—	0.4	1.0	98 <sup>2)</sup>

Note: 1) Si/Al=280, hereinafter the same; 2) Including  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}+\text{CO}_2$ )<5%.

由表 1 可知，使用  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  催化剂时，载气  $\text{N}_2$  流速由 10 mL/min 增至 40 mL/min，丙烯醛产率由 60.4% 提高到 77.7%。甘油水溶液进料速率不变， $\text{N}_2$  流速升高，甘油和水分压降低，有利于生成水的脱水反应进行。羟基丙酮和乙醛是主要副产物，产率较低，约为 1%~2%。随  $\text{N}_2$  流速增加，反应后催化剂上的结焦量差异很大，表明焦炭生产是一个复杂过程。恒定  $\text{N}_2$  流速为 40 mL/min，使用磷改性 ZSM-5 催化剂，磷含量从 2wt% 提高到 20wt% 时，丙烯醛收率从 75.0% 下降到 65.8%，羟基丙酮产率略有增加但不超过 10%。这可能是由于 P 的酸性过强，太强的酸性位不利于丙烯醛生成。30wt%  $\text{Co}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂对甘油脱水制丙烯醛具有良好的催化活性。 $\text{N}_2$  流速为 20 mL/min 时，丙烯醛产率接近 80%。将载气改变为 20vol%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ (流量 25 mL/min) 时，丙烯醛产率提高到 86.9%，羟基丙酮和其它副产物的产率降低，因其被氧化成了  $\text{CO}/\text{CO}_2$ 。进料中加入氧气，

结焦现象减轻。本研究报道的 3 种催化剂均具有较强的布朗斯特酸中心，布朗斯特酸可催化去除甘油中的仲羟

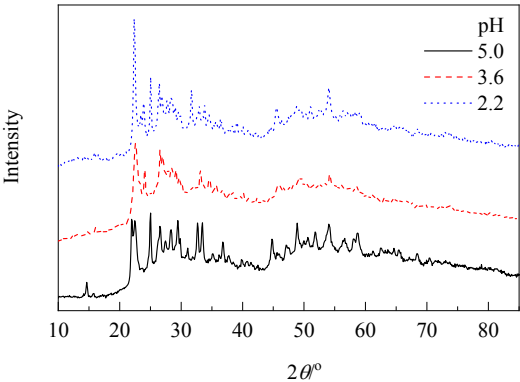


图 1 不同 pH 值的前体溶液合成的  $\text{MoVWCuO}_x$  催化剂的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{MoVWCuO}_x$  catalysts synthesized from precursor solution with different pH values

基, 并产生 3-羟基丙醛(3-HPA)作为中间体, 经二次脱水转化为丙烯酸。

利用上述脱水催化剂和 MoVW 基氧化催化剂, 在同一反应器中, 采用连续的双催化剂床层对甘油氧化脱水制备丙烯酸, 反应结果如表 2 所示。所有反应的甘油转化率均为 100%。由表 2 可知, MoVWO<sub>x</sub> 催化剂中添加 Cu/Zr, 可显著提高丙烯酸选择性, 增加载气流速(实际上降低甘油分压), 可显著提高丙烯酸收率, 合成前驱体溶液的 pH 值对氧化催化剂(MoVWCuO<sub>x</sub>)活性的影响很小。由不同 pH 值的前体溶液合成的 MoVWCuO<sub>x</sub> 催

化剂呈现出截然不同的 XRD 峰(图 1), 但丙烯酸产率相近。因此反应活性可能由表面 Mo-V-O 表面原子层决定, 而与晶体相组成无关。Mo-V-W-O 的体相还原峰出现在约 600℃(H<sub>2</sub>-TPR), 比 300℃时高很多, 可认为 Mo-V-O 的表面物种参与了氧化反应。Cu/Zr 改善了 Mo-V-O 表面的氧化还原性能, 从而提高了对丙烯酸的催化选择性, 并抑制了 CO/CO<sub>2</sub> 深度氧化。Co<sub>0.5</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>||MoVWCuZrO<sub>x</sub> 复合催化剂中, 当载气(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)流速为 120 mL/min 时, 丙烯酸收率达 72.4%。

表 2 双催化剂床构型反应器中甘油氧化脱水制备丙烯酸的实验结果

Table 2 Experimental results of oxydehydration of glycerol to acrylic acid with double catalyst bed

Catalyst	Carrier gas/(mL/min)		Yield/%					Carbon balance/%
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Acrolein	Acrylic acid	Acetic acid	CO <sub>x</sub>	Others	
2%P-ZSM-5  MoVWO <sub>x</sub>	20	5	10.4	38.7	7.6	12.9	1.6	77
2%P-ZSM-5  MoVWCuO <sub>x</sub>	20	5	6.9	54.2	9.0	22.7	1.0	99
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>   MoVWCuO <sub>x</sub> <sup>1)</sup>	20	5	3.3	33.5	6.8	31.2	0.6	98
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>   MoVWCuO <sub>x</sub> <sup>2)</sup>	20	5	2.1	27.1	6.3	27.6	-	81
Cs <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>   MoVWCuO <sub>x</sub>	20	5	5.4	33.9	5.8	15.7	2.7	80
	32	8	4.5	51.0	8.1	30.3	-	98
	12	3	4.0	38.6	9.3	31.5	0.5	95
Co <sub>0.5</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>   MoVWCuO <sub>x</sub>	20	5	2.3	48.5	9.8	18.5	0.3	85
	115	5	5.2	61.0	9.1	26.3	1.9	103
	20	5	1.1	47.9	15.1	36.2	0	100
Co <sub>0.5</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>   MoVWCuZrO <sub>x</sub>	70	5	1.8	58.4	10.0	18.8	0	98
	115	5	3.5	72.4	10.9	7.3	0.1	94

Note: Oxidation catalyst were synthesized at pH=2.2; 1) Synthesized at pH=5; 2) Synthesized with pH=3.6.

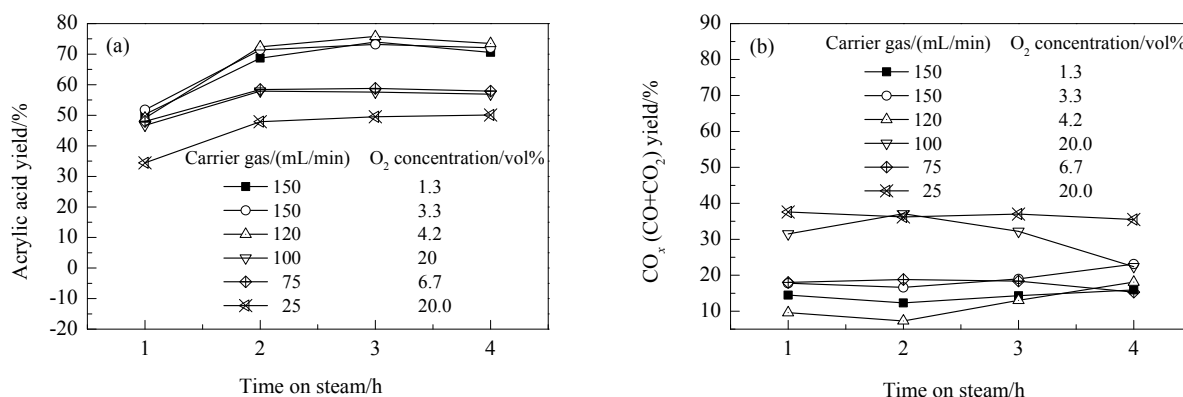


图 2 双催化剂床反应器中载气(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)流量和 O<sub>2</sub> 浓度对甘油氧化脱水的影响

Fig.2 Effects of carrier gas (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) flow rate and O<sub>2</sub> concentration on oxydehydration of glycerol with double catalyst bed

双催化剂床构型反应器中载气(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)流量和 O<sub>2</sub> 浓度对甘油氧化脱水的影响如图 2 所示。由图可知, 丙烯酸的产率从 2 h 时开始稳定, 且随载气流速从 25 mL/min 增至 120 mL/min 明显增加, 流速增至 150 mL/min 时反而略有下降。较高的氧浓度有利于产物深度氧化生成 CO/CO<sub>2</sub>, 但因此会降低丙烯酸的选择性。载气流量 100 mL/min 及 O<sub>2</sub> 浓度 20%时 CO<sub>x</sub> 产率最大。总载气流速对提高丙烯酸收率影响很大, 最佳工艺条件为载气流速 120 mL/min, O<sub>2</sub> 浓度 4.2vol%。载气流量 120 mL/min 下

Co<sub>0.5</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂对甘油脱水生产丙烯醛产率和产物组成与其它流速下相似, 表明在第二步中较高的气体流速对氧化反应有促进作用。增加载气流速可降低甘油分压, 降低甘油吸附速率, 提高产品的脱附率, 该方法很大程度上抑制了 CO<sub>x</sub> 深度氧化。

通常, 粗甘油含许多杂质成分, 是生产生物柴油酯交换反应的衍生物, 如甲醇、脂肪酸甲酯、水和盐类。水一般不会影响目前的反应, 但其它成分可能会破坏催化剂。高纯甘油的分离纯化工艺会增加能耗和成本, 特

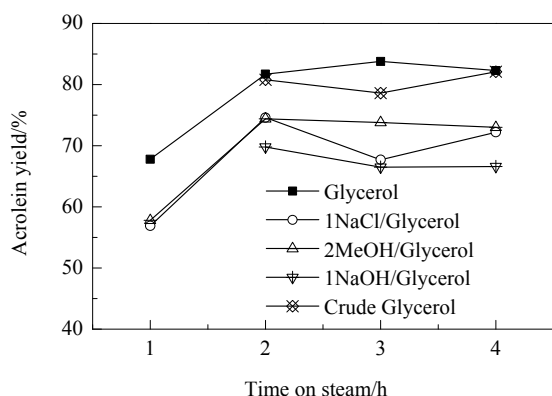


图3 添加杂质对  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2$  催化甘油脱水性能的影响  
Fig.3 Effect of impurity additives on catalytic performance of  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2$  in glycerol dehydration

别是甘油的沸点很高( $290^\circ\text{C}$ ), 不利于精馏。向甘油进料溶液中分别加入特定浓度的甲醇、NaCl 或 NaOH, 研究甘油脱水过程中杂质成分对  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2$  催化性能的影响, 结果如图 3 所示。由图可知, 反应物加入杂质后, 丙烯醛收率降至 65%~75%, NaOH 对催化剂性能影响最大, 甲醇加入量为 2wt% 时, 丙烯醛收率降至约 75%。当加入约 80% 粗甘油时, 丙烯醛产量降幅最低, 这可能是由于粗甘油浓度低于模拟杂质浓度所致, 当以 20wt% 的粗甘油水溶液作为原料时, 粗甘油中的甘油含量由 3wt% 将变为 0.15wt%。在甘油脱水制丙烯醛过程中, 催化剂  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2$  对杂质有一定的耐受性。由于丙烯醛沸点较低( $53^\circ\text{C}$ ), 反应后分离纯化丙烯醛可能更容易。

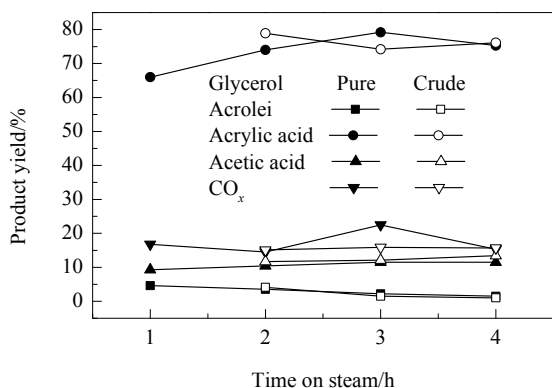


图4 双催化剂  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2||\text{MoVWCuZrO}_x$  对纯甘油和粗甘油的催化结果

Fig.4 Catalytic results of pure and crude glycerol with  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2||\text{MoVWCuZrO}_x$  double catalysts

采用  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2||\text{MoVWCuZrO}_x$  双催化剂床层反应器, 将甘油直接氧化脱水为丙烯酸,  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2||\text{MoVWCuZrO}_x$  对纯甘油和粗甘油的催化结果如图 4 所示。当通入粗甘油时, 可获得与纯甘油

相近的丙烯酸产率(74%~80%), 其它产品的分布类似, 丙烯醛残留量小于 5%。乙酸和  $\text{CO}_x$  是这两步反应的主要副产物。虽然该催化剂在添加粗甘油时的活性良好, 但反应只持续了 4 h。为了研究催化剂以纯甘油或粗甘油为原料时的稳定性, 有必要进行更长时间的反应。

## 4 结论

制备了高活性的固体酸催化剂  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , P-ZSM-5 和  $\text{Co}_{0.5}\text{H}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ , 用于催化甘油脱水制备丙烯醛, 得到如下结论:

- (1) 向甘油进料水溶液中加入甲醇、NaCl 和 NaOH 等杂质, 会降低甘油脱水反应中丙烯醛收率。
- (2) 在  $\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4/\text{SiO}_2||\text{MoVWCuZrO}_x$  双催化剂床层制备丙烯酸, 收率为 50%~80%。
- (3) 采用双催化剂系统, 以粗甘油为原料时的丙烯酸产率与纯甘油相近。

## 参考文献

- [1] Leung D Y C, Wu X, Leung M K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification [J]. Applied Energy, 2010, 87(4): 1083–1095.
- [2] Leoneti A B, Aragão-Leoneti V, Oliveira S V W B de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol [J]. Renewable Energy, 2012, 45: 138–145.
- [3] Vaidya P D, Rodrigues A E. Glycerol reforming for hydrogen production: a review [J]. Chemical Engineering Technology, 2009, 32(10): 1463–1469.
- [4] Andre A, Chatzifragkou A, Diamantopoulou P, et al. Biotechnological conversions of bio-diesel-derived crude glycerol by Yarrowia lipolytica strains [J]. Engineering in Life Sciences, 2009, 9(6): 468–478.
- [5] Liu R, Wang T, Cai D, et al. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(21): 8667–8674.
- [6] Wang F, Dubois J L, Ueda W. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen [J]. Journal of Catalysis, 2009, 268(2): 260–267.
- [7] Katryniok B, Paul S, Capron M, et al. Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration [J]. ChemSusChem, 2009, 2(8): 719–730.
- [8] Lauriol-Garbey P, Lorient S, Bellière-Baca V, et al. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts: improvement of selectivity and stability by doping with  $\text{SiO}_2$  [J]. Catalysis Communications, 2011, 16(1): 170–174.
- [9] 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, 2010, 269(1): 71–79.
- [10] Ren X, Zhang F, Sudhakar M, et al. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by hybrid acid sites derived from transition metal hydrogen phosphate and meso-HZSM-5 [J]. Catalysis Today, 2019, 332: 20–27.
- [11] Zhang F, Ren X, Huang H, et al. High-performance phosphate

- supported on HZSM-5 catalyst for dehydration of glycerol to acrolein [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(5): 1031–1040.
- [12] Chieregato A, Soriano M D, Basile F, et al. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150/151: 37–46.
- [13] Possato L G, Cassinelli W H, Garetto T, et al. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctionalzeolite catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 492: 243–251.
- [14] Witsuthammakul A, Sooknoi T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 413/414: 109–116.
- [15] Xiao Y, Xiao G, Varma A. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: experimental and simulation study [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(39): 14291–14296.
- [16] Liu L C, Ye X P, Bozell J J. A Comparative review of petroleum-based and bio-based acrolein production [J]. ChemSusChem, 2012, 5(7): 1162–1180.