

糠醛制呋喃用 Pd/C 催化剂的制备研究

石 军

王亚明

(郑州大学材料系, 郑州, 450052) (中科院固体物理研究所, 合肥, 230031)

刘金廷 赵文杰

(吉林工学院, 长春, 130012)

摘 要 对由糠醛生产呋喃的负载型 Pd 催化剂的制备进行了研究, 利用浸渍法对 Pd/C 催化剂制备中的浸渍、焙烧、活化等条件进行了考察, 通过正交实验和平行实验得出了糠醛液相脱羰基用 Pd/C 催化剂的最佳制备条件。

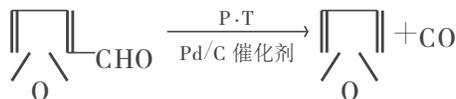
关键词 催化剂; Pd/C; 糠醛; 呋喃; 脱羰

中图分类号 O643.36

四氢呋喃(THF)是工业生产中广泛使用的有机溶剂, 还可用于生产聚氨酯弹性纤维和乙烯基树脂等多种聚合物。目前我国 THF 的生产远远满足不了国内需求, 每年进口 THF 所需外汇高达数百万美元。以 Pd/C 为催化剂的液相法生产 THF 的工艺在我国有着巨大的现实意义, 我国糠醛的年产量相当高, 一旦此方法在我国工业化, 不但解决了糠醛的深加工问题, 又能改变我国 THF 依靠进口的现状。

1 工艺路线的选择

糠醛法生产呋喃是糠醛法生产 THF 的第一步, 它的气相生产和液相生产两种。气相法是在水蒸汽存在下, 用 Fe, Zn, Mn, Ni, Cr 及其混合物的氧化物为催化剂, 此法虽获得较高呋喃产率, 但催化剂几乎立刻失活, 目前已淘汰; 液相生产国内还未见报导, 近年来国际上的研究中, 脱羰过程多采用载于 SiO₂ 或碳(后者最好)上的 Pd 催化剂^[1]。本文采用了液相法, 以 Pd/C 为催化剂, 反应过程表示如下:



2 实验部分

2.1 Pd/C 催化剂的制备

本实验所选载体是粒度为 0.51~0.78mm 的活性炭, 经空气吸附法测定此载体的比表

收稿日期: 1997-10-15; 修改稿返回日期: 1998-04-20

第一作者 女 1971 年 11 月生 硕士学位 讲师

面积为 $1000\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 。催化剂的制备过程如下方框图 1 所示:



图 1 制备过程框图

2.2 催化剂的活性评价

在 GCF-05 型高压反应釜中进行,高压釜与两个冷凝管相连,反应混合气在第 1 个冷凝管得以分离,低沸点的呋喃(32°C)通过第 1 个冷凝管进入第 2 个冷凝管,高沸点的糠醛则被冷凝下来。

2.3 产品分析方法

2.3.1 催化剂物性分析方法

用空气吸附法测催化剂的比表面积,使用透射电镜观察平均晶粒大小及变化。

2.3.2 反应产物分析方法

反应产物由 GC1102 型气相色谱仪进行分析,选择氢火焰离子检测器。

3 结果与讨论

3.1 浸渍实验

先通过四因素三水平的正交实验确定了催化剂浓度和浸渍 pH 值等主要影响因素,再分别对各个因素进行了讨论^[2]。

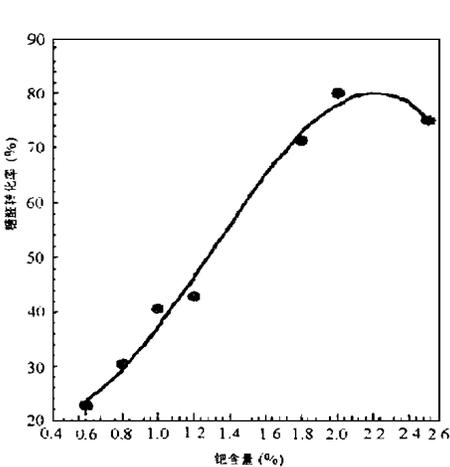


图 2 Pd 含量对糠醛转化率的影响

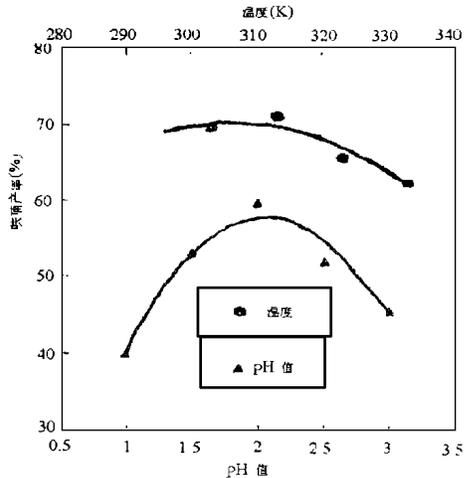


图 3 浸渍液酸度、浸渍温度对呋喃产率的影响

3.1.1 催化剂的浓度研究

Pd 浓度过低时,载体上的活性点少,不能使反应完成充分;达到最佳浓度后,浸渍过程变得非常困难,且浸上的活性组分分布没有低浓度的均匀, Pd^{2+} 进入内层较多,不利于形成脱羰所需的壳型催化剂。由图 2 知,2%为最佳的催化剂浓度。

3.1.2 浸渍液酸度、浸渍温度的影响

由图 3 知,呋喃产率随浸渍温度变化的幅度很小,而浸渍液 pH 值对催化剂活性的影响相当显著。活性炭为微碱性,如浸渍液 pH 值太高,造成两者表面性质接近,浸渍变得困难; pH 值太低,活性组分大部分浸到载体中心形成“蛋黄型”催化剂,增大反应过程的内扩散阻力,不利于反应的进行。由实验知 pH=2 为最佳值。

3.2 焙烧、活化实验

表 1,2 分别列出了焙烧及活化条件对呋喃产率的影响。

表 1 焙烧条件对呋喃产率的影响

温度(K)	时间(h)	呋喃产率(%)
453	4	60.39
463	4	66.17
473	4	81.17
473	2	67.59
473	3	74.31
473	5	75.46

表 2 活化条件对呋喃产率的影响

温度(K)	时间(h)	呋喃产率(%)
413	6	8.96
433	6	91.06
453	6	82.47
433	2	62.07
433	3	80.10
433	10	79.04

由于活性炭在高温条件下易被氧化,所以 Pd/C 催化剂的焙烧温度控制在 473K 以内。温度过低、焙烧时间过短时催化剂的晶型、晶粒及孔结构得不到充分稳定,影响催化剂的活性^[3],由表 1 知最佳的焙烧条件为 473K,4h;还原温度过高会产生晶粒长大现象,降低 Pd 粒子分散度^[4,5],由表 2 知最佳的还原条件为 433K,6h。

4. 结论

4.1 由实验得出了用于糠醛脱羰基用 Pd/C 催化剂的最佳制备条件,见表 3。

表 3 Pd/C 催化剂的最佳制备条件

催化剂浓度	浸液组成	pH 值	浸渍温度(K)	浸渍时间(h)	干燥	焙烧	活化
2%	PdCl ₂ +HCl +Na ₂ CO ₃	2~9	313	12	393K 12h	473K 4h	433K 6h

4.2 Pd/C 催化剂的寿命有待于进一步研究,以便使其在工业应用中具有实际意义。

参考文献

- 1 H. E. Eschinazi. Bulletin dela Soociate Chemiaae, 5th Series, Vol. 19, 967~969
- 2 石军. 糠醛液相制 THF 的工艺过程研究:[硕士学位论文]. 吉林:吉林工学院, 1997, 16~24
- 3 张高良. 工业催化剂的生产. 北京:化学工业出版社, 1985. 91~92
- 4 Garner. Proc. Roy. Soc. A. 1949, 197
- 5 J. E. Benson, H. W. kohn, M. B. Boudart. J. Catal, 5, 1996, 307

Study on the preparation of Pd/C catalyst used to produce furan from furfural

Shi Jun

(Zhengzhou University)

Wang Yaming

(Institute of Solid State Physics)

Liu Jinting Zhao Wenjie

(Jilin Institute of Technology)

Abstract In this paper, the preparation of supported palladium catalyst used to produce furan from furfural is studied. The Pd/C catalyst is prepared by impregnation, calcination and activation. The optimum techniques for preparation of Pd/C catalyst is found through parallel and orthogonal tests.

Keywords catalyst; palladium/carbon; furfural; furan; decarbonylation

(上接 91 页)

Leap of Derivative in Physical Phenomena

Zhang Jianhua Shan Bin

(Zhengzhou University of Technology)

Gong Mouda

(Henan Electric Power Vocation University)

Abstract This paper provides three examples of sudden change phenomenon involved leaps of derivative, and original function is continuous.

Keywords physical phenmenon; derivative; leap