

复合氧化物VPO 催化剂的制备 和催化性能的研究^{*}

曾翎 李荷

季伟捷

(平顶山师专化学系, 467002) (南京大学化学系, 210093)

摘要 采用BET, XRD, IR 和ESR 等测试手段, 考察由4种不同的方法($P/V=1.15$) 制备的VPO 催化剂的比表面、晶相组成和表面状态, 以及用于正丁烷制顺酐反应的催化性能。研究表明, 影响顺酐收率的主要因素是催化剂的相组成及钒的氧化态。在 $(VO)_2P_2O_7$ 相中含有少量 $\alpha-VOPO_4$ 相对丁烷氧化制顺酐有良好的催化效果。有机溶剂的使用能增大催化剂表面积, 但并不一定改变催化活性。

关键词 VPO 催化剂; 正丁烷; 顺酐

中图分类号 O 643.36

顺丁烯二酸酐(简称顺酐)是一类极为重要的化工原料。过去较老的工艺路线是由苯为原料氧化制得。目前我国顺酐生产大部分仍是以苯为原料。自从开发以正丁烷为原料的合成工艺路线以来, 由于其在资源、理论收率和环境保护等诸方面比前者均具有明显的优越性, 因此近十多年来, 在国际上特别是工业发达国家顺酐的生产, 基本上已由原来的苯生产路线转为采用丁烷为原料的生产路线^{1~3}。这一生产过程是迄今为止应用低碳烃选择氧化而成功地实现工业化的极少例子之一。我国丁烷资源丰富, 因此发展正丁烷法制顺酐具有重要意义。

正丁烷选择氧化制顺酐的反应机理比较复杂。目前普遍认为反应首先是正丁烷脱氢生成丁烯、丁二烯, 然后经过一系列中间态, 同表面氧反应生成顺酐。VPO 复合氧化物是正丁烷制顺酐最为有效的催化剂。普遍认为: 反应是通过四价和五价钒的循环变化而实现的, 催化剂的活性相为 $(VO)_2P_2O_7$ 和 $\alpha-VOPO_4$ 。钒的平均价态和催化剂的相组成主要取决于还原剂的强度³。本文分别以草酸、盐酸羟氨和异丁醇作还原剂制备VPO 催化剂, 并用XRD, BET, IR 和ESP 等方法考察了催化剂的相组成、比表面积和表面状态, 并探讨了催化剂的这些性质与顺酐收率之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与活化

方法1): 以 V_2O_5 和浓 H_3PO_4 为原料, 使 $P/V=1.15$, 以草酸、盐酸作还原剂, 在水中混合。80℃水浴中水解, 经浓缩、过滤, 再于120℃左右下干燥, 得干凝胶。在400℃空气中焙烧4h 的催化剂记作A; 在400℃于1.5%(体积) 丁烷和98.5%(体积) 空气活化24h

^{*} 国家自然科学基金和平顶山师专科研资助项目

收稿日期: 1998-03-06

第一作者 女 1957年7月生 学士学位 副教授

的催化剂记作B。

方法 2) :以 V_2O_5 和浓 H_3PO_4 为原料,盐酸羟氨为还原剂, $P/V=1.15$ 。在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右水浴中水解,经浓缩,于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右下干燥,得黑绿色凝胶,在氮气中, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 2h,该催化剂记作C。

方法 3) :将 V_2O_5 在异丁醇和苯甲醇溶液中加热回流 6h,再加入浓 H_3PO_4 ,使 $P/V=1.15$ 。再回流 6h,冷却、过滤。 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右干燥,得浅兰色固体。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下于 1.5%(体积) 丁烷和 98.5%(体积) 空气活化 24h,该催化剂记作D。

1.2 催化剂的评选和分析

用常压流通式固定床不锈钢管反应器,置于管式炉内,由温度自动调节器控制温度。将 $10\text{ ml } (0.46\sim0.84)\times10^3\text{ nm}$ 催化剂置于反应器中部,上、下部填装 $\Phi 2\sim3\text{ mm}$ 的小瓷环。通正丁烷—空气混合气于反应器中,提高空速 1550 h^{-1} 。产品顺酐收集在捕集器中^[4]。原料气、尾气中的正丁烷、CO 和 CO_2 浓度用气相色谱分析,产品顺酐用一定浓度的 NaOH 标准溶液滴定。钒的平均氧化态用硫酸亚铁氨法测定。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 BRT 采用液氮温度下的 N_2 吸附法。催化剂样品在测定前先经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下抽空脱附 2h 的预处理。

1.3.2 XRD 在日本理学 D/MAX—RB 衍射仪上进行,CU 靶,石墨滤波片。X 射线管电压 40kV,电流 120mA,步进 0.02° , 2θ 范围 $5^{\circ}\sim40^{\circ}$ 。

1.3.3 IR 在日立 260—50 红外光谱仪上进行。

1.3.4 ESR 用JRS—FE—3AX 型ESR 仪,X—波段为 100kHz。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的比表面积和钒的平均氧化态

表 1 和表 2 分别是 4 种催化剂活化前、活化后和用于丁烷氧化制顺酐反应 1000h 后的比表面积和钒的平均氧化态。

表 1 催化剂的 BET 比表面积

催化剂	还原剂	活化情况	比表面(m^2g^{-1})		
			活化前	活化后	用于反应后*
A	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	空气, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4h	3.3	3.0	3.6
B	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	正丁烷 1.5V % 空气 (98.5V %) 24h	3.7	3.0	3.5
C	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	N_2 , $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2h	6.4	6.6	8.2
D	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ CH_3OH	正丁烷 1.5V % 空气 (98.5V %) 24h	12.3	22.7	24.9

* 催化剂使用 1000h 后

从表 1 中可以看出,非水相介质比水相介质所制备的催化剂比表面积大得多。而 4 种催化剂用于有关反应后,比表面比活化后都有所增加。A、B 增加的不明显,C 增加的比例较大。而D 活化后比活化前的比表面增长近一倍,C 催化剂活化前后比表面积增加不明显,

A、B 两催化剂活化后的比表面比活化前小。由表 2 可知,各催化剂钒的平均氧化态接近+4。催化剂 A 在空气中活化后,钒的平均氧化态增加较大;催化剂 B、C 活化后,钒的平均氧化数略有增加;催化剂 D 活化后,钒的平均氧化数增加较小。

2.2 催化剂用于正丁烷氧化制顺酐的催化性能

在固定床反应中分别将 4 种催化剂用于正丁烷选择氧化制顺酐反应,所得结果见表 3。

从表 3 数据可看出,几种催化剂分别用于正丁烷氧化制顺酐时,正丁烷的摩尔转化率相差不大,但生成顺酐的选择性差异较大。催化剂 C 和 D 的顺酐选择性和收率较高。结合表 2、表 3 中的实验数据可看出,催化剂比表面增大可提高顺酐收率,但两者并没有一定的比例关系,催化剂 D 的比表面较催化剂 C 大得多,但它们的顺酐收率相差不大。这说明比表面积的大小是影响顺酐收率的因素之一,但不是决定的因素。

表 3 VPO 催化剂用于正丁烷氧化制顺酐的催化性能

催化剂	反应温度 (℃)	空 速 (h ⁻¹)	正丁烷初始 浓度(V %)	正丁烷转 化率(mol %)	MA [*] 选择 性(mol %)	MA [*] 收率 (mol %)
A	475	1550	1.5	92.5	60.9	56.4
B	475	1550	1.5	93.6	65.0	60.8
C	475	1550	1.5	94.0	71.8	67.5
D	450	1550	1.5	94.2	72.4	68.2

MA^{*}:顺丁烯=酸酐

2.3 催化剂的晶相组成

用 XRD 手段对 4 种催化剂活化后样品进行了系统的晶相组成分析。由图 1 可知,活化后催化剂 A 和 B 的 XRD 图谱以 α-VOPO₄ 为主,混有少量的 (VO)₂P₂O₇ 相。催化剂 C 的 XRD 图谱以 (VO)₂P₂O₇ 为主,含有少量的 α-VOPO₄ 相。催化剂 D 则是单一的活性相 (VO)₂P₂O₇。

据文献报道^[9],用于正丁烷氧化制顺酐的催化剂,α-VOPO₄ 相可使正丁烷的转化率高而生成顺酐的选择性较差;而 (VO)₂P₂O₇ 相的活性好,选择性高。最近的研究认为^[9],纯的 (VO)₂P₂O₇ 相并不能有效提高顺酐收率,正丁烷氧化制顺酐的活性选择性都高的相是含 V⁴⁺ 的 (VO)₂P₂O₇ 和含 V⁵⁺ 的 VOPO₄ 相的介面。因此在 (VO)₂P₂O₇ 中含有少量的 VOPO₄ 可获得最佳收率。虽然催化剂 D 只有单一的 (VO)₂P₂O₇ 相,但它的比表面积大,足以弥补 D 相的组成不足,而使顺酐收率有较大的增加。

2.4 电子自旋共振波谱

用 ESR 手段对用于正丁烷氧化制顺酐反应后的催化剂顺磁信号的强弱进行测试,得谱图 2。V⁵⁺ 中无成单电子显抗磁性,V⁴⁺ 中含有成单电子显顺磁性。从图 2 中可看出,催化剂 A、B 的 VO²⁺ 离子轴对称信号较弱,V⁴⁺ 含量不高;催化剂 C、D 的 VO²⁺ 离子的轴对称信号较强,即 V⁴⁺ 的含量较高。由于反应中,钒的氧化态经历了 V⁵⁺ ⇌ V⁴⁺ 的可逆氧化还原反应,因此 V⁴⁺ 的部分电子在 3d 和 4s 轨道保持一定的可逆流动性,对选择氧化反应有利。

表 2 催化剂中钒的平均氧化价态

催化剂	活化前	活化后	用于反应后 [*]
A	4.08	4.78	4.67
B	4.06	4.28	4.24
C	4.01	4.10	4.05
D	4.07	4.11	4.08

* 催化剂使用 1000h 后

致使催化剂 C、D 对顺酐收率较高^[7]。

2.5 催化剂的红外光谱

4 种催化剂活化前、后的红外光谱分别见图 3(a) 和图 3(b)。

由图 3 可见,4 种催化剂未活化时的 IR 图中各吸收峰的位置相近,与 $(VO)(HPO_4) \cdot 0.5H_2O$ 的 IR 图基本相符。

催化剂 A 和 B 活化后,在 1645cm^{-1} 处的配位水吸收峰消失。原在 925cm^{-1} 处的 $(VO)(HPO_4) \cdot 0.5H_2O$ 的 P—OH 特征伸缩频率移到 932cm^{-1} 处,与 $\alpha\text{—VOPO}_4$ 的 P—OH 对称振动频率吻合,并在 600cm^{-1} 和 624cm^{-1} 附近出现 $\alpha\text{—VOPO}_4$ 的特征 P—O 伸缩振动频率。在 740cm^{-1} 和 1140cm^{-1} 处出现较弱的 $(VO)_2P_2O_7$ 的 P—O 伸缩振动频率。

催化剂 C 活化后,在 933cm^{-1} 处出现了 $\alpha\text{—VOPO}_4$ 的特征峰,在 740cm^{-1} 、 1140cm^{-1} 和 1240cm^{-1} 处出现了 $(VO)_2P_2O_7$ 的 P—O 伸缩振动频率。

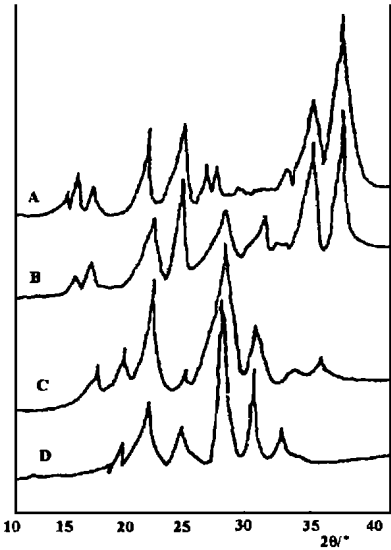


图 1 活化后 VPO 催化剂 XRD

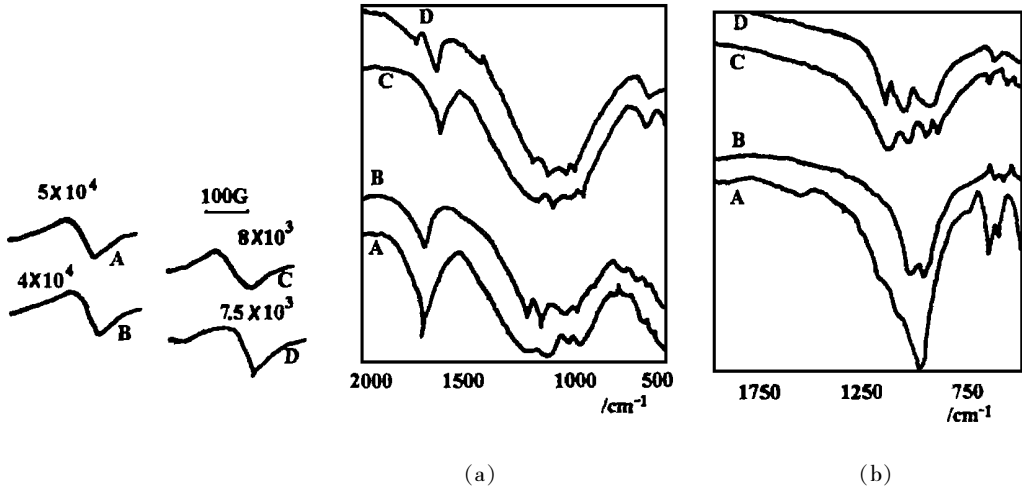


图 2 反应后催化剂的 ESR 图

图 3 催化剂活化前和活化后的 IR

催化剂 D 活化后,仅在 740cm^{-1} 、 1140cm^{-1} 和 1240cm^{-1} 处出现 $(VO)_2P_2O_7$ 的吸收峰^[8]。

IR 图谱的结果与 XRD 图谱的结果一致。催化剂 A、B 活化后以 $\alpha\text{—VOPO}_4$ 相为主,混有少量的 $(VO)_2P_2O_7$;催化剂 C 活化后以 $(VO)_2P_2O_7$ 为主,混有少量的 $\alpha\text{—VOPO}_4$;而催化剂 D 主要为单一的 $(VO)_2P_2O_7$ 相。

综上所述,VPO 催化剂的制备方法不同,其表面状态也不同。非水相介质比水相介质所制备的催化剂比表面积大得多。以草酸、盐酸作还原剂所制得催化剂,主要成分为 $\alpha\text{—}$

VOPO_4 ;以盐酸羟氨、异丁醇作还原剂制得的催化剂以 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相为主。增大催化剂的比表面积可提高顺酐收率,但影响顺酐收率的主要因素是催化剂的相组成和钒的氧化态。在 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相中含有少量的 $\alpha\text{-VOPO}_4$,相对丁烷氧化制顺酐有良好的催化效果。

参考文献

- 1 Wohlfahrt K, Enig G. Compare Maleic Anhydride Routes. Hydrocarbon Processing, 1980, 59(6): 83
- 2 De Maio D A. Will Butane Replace Benzene as a Feedstock for Maleic Anhydride? Chem Eng, 1980, 87(10): 104
- 3 Hodnett B K. Vanadium-Phosphorus Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of C_4 Hydrocarbons to Maleic Anhydride. Catal Rev-Sci Eng, 1985(27): 373
- 4 陈佐勤, 李铭岫. 固定床苯氧化制顺酐 V-P 催化剂的研究. 石油化工, 1990, 19(7): 455
- 5 Pepera M A, Callahan J L, Desmond M J, et al. Fundamental Study of the Oxidation of Butane over Vanadyl Pyrophosphate. J Am Chem Soc, 1985, 107: 4883
- 6 Hutchings G J. Effect of Promoters and reactant Concentration on the Selective Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride Using Vanadium Phosphorus Oxide Catalysts. Appl Catal, 1991, 72: 1
- 7 周 艳, 韩维屏. $\text{P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ 的 XRD IR 及 ESR 研究. 石油化工, 1987, 16(2): 76~80
- 8 Shimoda T, Okuhara T, Misono M. Preparation of Vanadium-Phosphorus Mixed Oxide ($\text{P/V}=1$) Catalysts and Their Application to Oxidation of Butane to Maleic Anhydride. Bull Chem Soc Jpn, 1985, 58: 2163

Study on the Preparation and Catalytic Performance of VPO Complex Oxide

Zeng Ling Li He

Ji Weijie

(Ringshan Teachers' College)(Nanjing University)

Abstract The VPO catalysts have been prepared by four different methods. The surface area, phase structure, surface state and catalytic performance of VPO catalysts have been studied by using BET, XRD, IR, ESR and oxidation of n-butane to maleic anhydride reaction test. Results show that the main factor influencing the yield of maleic anhydride is the phase composition or oxidation state of vanadium in the catalyst. $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ include a little $\alpha\text{-VOPO}_4$ phase was observed to have excellent action for selective oxidation of n-butane. The use of organic solvents can lead to increased surface area but do not always improve catalytic performance.

Keywords VPO catalyst; n-butane; maleic; anhydride