

# 球磨时间对甲醇氧化制甲醛铁钼 催化剂结构及性能的影响

韩双双<sup>1</sup>, 闫真真<sup>1</sup>, 孔令涛<sup>1\*</sup>, 孙继光<sup>2</sup>, 陈 隽<sup>2</sup>, 马风云<sup>1</sup>

(1. 煤炭洁净转化与化工过程新疆维吾尔自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆美克化工股份有限公司, 新疆 库尔勒 841000)

**摘要:** 在无溶剂条件下, 以可溶性铁盐和钼酸盐为原料, 采用机械球磨法在不同球磨时间下制备铁钼催化剂, 采用 XRD、SEM、EDS 技术对催化剂的晶体结构、形貌和组成进行表征, 并利用微型固定床石英管反应器考察铁钼催化剂氧化甲醇制甲醛的性能。结果表明, 当球磨时间在 30~90 min 时, XRD 结果表明含有  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  和  $\text{MoO}_3$  衍射峰, 无明显杂晶峰, 样品形貌主要由颗粒和少许片状结构组成; 在反应温度为 285℃、质量空速为  $1.27 \text{ h}^{-1}$  条件下, 甲醇转化率均接近 100%, 甲醛选择性差别较小, 约为 95%。

**关键词:** 机械化学法; 球磨时间; 铁钼催化剂; 甲醇氧化; 甲醛

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)10-0114-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.10.025

## Effects of milling time on structure and performance of iron molybdate catalyst for methanol to formaldehyde

HAN Shuang-shuang<sup>1</sup>, YAN Zhen-zhen<sup>1</sup>, KONG Ling-tao<sup>1\*</sup>, SUN Ji-guang<sup>2</sup>,  
CHEN Jun<sup>2</sup>, MA Feng-yun<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;  
2. Xinjiang Markor Chemical Co., Ltd., Korla 841000, China)

**Abstract:** Iron molybdenum catalyst is successfully synthesized via mechanochemistry method with soluble iron salt and molybdates as raw materials under solvent-free conditions at different time of ball milling. The structure, morphology and composition of prepared catalyst are investigated by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray detector (EDS). The catalytic performance of prepared catalyst is evaluated through the oxidation of methanol to make formaldehyde in a fixed bed quartz tube micro-reactor. The results via XRD show that the prepared catalyst samples are assigned to  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{MoO}_3$ , without obvious mixed phase peaks and present a large amount of fine grains and very few flake-like when the time of ball milling is in the range of 30–90 min. The conversion rate of methanol approaches to 100% and the selectivity of formaldehyde is about 95% when the prepared catalyst is served, the weight hourly space velocity is  $1.27 \text{ h}^{-1}$ , and the reaction temperature is at 285℃.

**Key words:** mechanochemistry; time of ball milling; iron molybdenum catalyst; methanol oxidation; formaldehyde

甲醛是重要的基本有机化工原料,也是甲醇最主要的下游产品,主要用于生产树脂、1,4-丁二醇(BDO)、聚甲醛、农药和消毒剂等化工产品,其市场前景广阔,市场需求近几年都保持在3 000万 t/a以上<sup>[1-2]</sup>。工业上甲醛均采用以甲醇和空气为原料的氧化法生产,按催化剂不同分为“银法”和“铁钼法”<sup>[3]</sup>。由于铁钼法具有反应温度较低(280℃左

右)、产品甲醛浓度更高等优点,目前新建和扩建的装置大多采用铁钼法甲醛生产工艺。

工业上甲醇氧化制甲醛所用铁钼催化剂是由  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  和  $\text{MoO}_3$  混合相构成,是一种复合金属氧化物<sup>[4]</sup>。铁钼催化剂的制备方法主要包括共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法和浸渍法等<sup>[5-9]</sup>。

Sum-Kou 等<sup>[5-7]</sup>研究表明,共沉淀法过程中母

收稿日期:2018-06-13;修回日期:2018-08-08

基金项目:新疆大学大学生创新训练计划项目(201710755014);新疆大学自然科学基金项目(BS160220);2017年新疆维吾尔自治区重点研发专项子课题(2017B02012-2)

作者简介:韩双双(1996-),女,本科,研究方向为工业催化领域,shuang\_hhh@163.com;孔令涛(1987-),男,博士,讲师,研究方向为无机固体材料制备、工业催化及能源化工领域,通讯联系人,lingtao\_kong@hotmail.com。

液浓度、溶液滴加顺序、沉淀温度、pH、搅拌速率等均会对铁钼催化剂结构及性能产生显著影响。张帅等<sup>[10]</sup>利用共沉淀法在不同搅拌速度下制备了相同 Mo/Fe 原子比的铁钼催化剂,结果表明,随着搅拌速度的增大,甲醛收率明显升高。但共沉淀法制备铁钼催化剂工艺流程较为复杂,影响因素众多;共沉淀法需消耗大量水,产生大量含有铁钼和铵盐的工业废水,给环保造成巨大压力。

固相法通常是指在温度低于 100℃ 下进行的有固体物质直接参与的反应<sup>[11]</sup>。该法具有绿色高效、操作简单、易于放大、能够大幅度减少耗水量等优势。机械化学法属于固相法的一种,与直接固相研磨法相比,机械化学法是在机械力作用下,借助玛瑙球使物料发生变形、破裂而产生热量,进而在固相环境下发生化学反应,形成新物质。目前,有关固相法制备铁钼催化剂的研究鲜有报道,Patricio 等<sup>[8]</sup>以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 为原料,采用固相研磨法制备了铁钼催化剂并将其应用于甲醇氧化制甲醛反应中,结果甲醇转化率为 70% 左右,其活性较低,有待进一步深入研究。

笔者利用机械化学法制备铁钼催化剂,详细考察球磨时间对铁钼催化剂结构及其催化甲醇制甲醛性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

九水合硝酸铁、四水合钼酸铵、甲醇、甲醛,均为分析纯,天津永晟精细化工有限公司生产;无水碳酸钠、氢氧化钠和无水亚硫酸钠,均为分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;浓硫酸和酚酞,均为分析纯,天津市北联精细化学试剂开发有限公司生产;高纯氮气和氧气,济宁协力特种气体有限公司生产。

### 1.2 铁钼催化剂的机械化学制备步骤

首先按照一定的 Mo/Fe 摩尔比称取四水合钼酸铵和九水合硝酸铁,然后将两者在室温下进行物理混合,并放置于球磨机的四氟内衬中,在玛瑙球与原料质量比为 3/1,玛瑙球直径为 6 mm,球磨机旋转频率为 50 Hz 时,球磨一定时间(0、10、30、60、90 min)。球磨结束后,将物料取出,放入烘箱中于 90℃ 下干燥 8 h,制得催化剂前驱体。将前驱体置于马弗炉中 450℃ 下焙烧 4 h,制得铁钼催化剂粉末状试样;再经压片、破碎、筛分,制得 40~60 目铁钼催

化剂试样,待用。将不同球磨时间下制得的铁钼催化剂分别命名为 S-0、S-10、S-30、S-60、S-90。

### 1.3 催化剂表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪对催化剂进行物相表征。操作条件:Cu 靶, K $\alpha$  辐射,扫描范围为 5~90°,扫描速率为 5°/min。利用日本日立生产的 SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜对催化剂表面形貌进行观察,同时通过 EDS 能谱分析测定催化剂表面原子组成。

### 1.4 催化剂性能评价

铁钼法催化甲醇制甲醛微型固定床反应评价装置如图 1 所示。称取 0.5 g 铁钼催化剂试样装填于石英管反应器的恒温区域。氧气和氮气分别经质量流量计计量后混合并进入装有无水甲醇的鼓泡器,将甲醇带出。鼓泡器置于恒温水浴中,通过控制恒温水浴的温度确定甲醇的进样量。为防止甲醇及产品冷凝,鼓泡器出口至产品吸收瓶之间沿线管路均利用加热带保温至一定温度。甲醛被吸收瓶内的去离子水吸收后,经橡胶管放空。对于吸收瓶内的甲醛和甲醇溶液,依据国标 GB/T 9009—2011《工业用甲醛溶液》进行分析测定,甲醇利用气相色谱法测定,甲醛利用滴定法测试。甲醇转化率及甲醛选择性计算式分别为:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = [(n_{\text{CH}_3\text{ON},\text{in}} - n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}}) / n_{\text{CH}_3\text{ON},\text{in}}] \times 100\%$$

$$S_{\text{CH}_2\text{O}} = [n_{\text{CH}_2\text{O},\text{out}} / (n_{\text{CH}_3\text{ON},\text{in}} - n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}})] \times 100\%$$

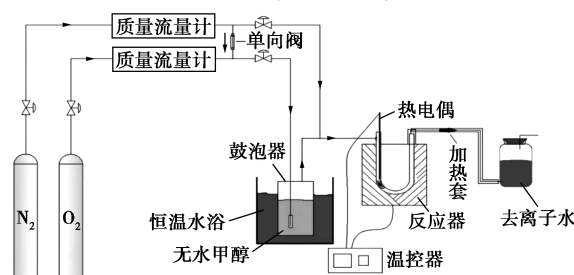


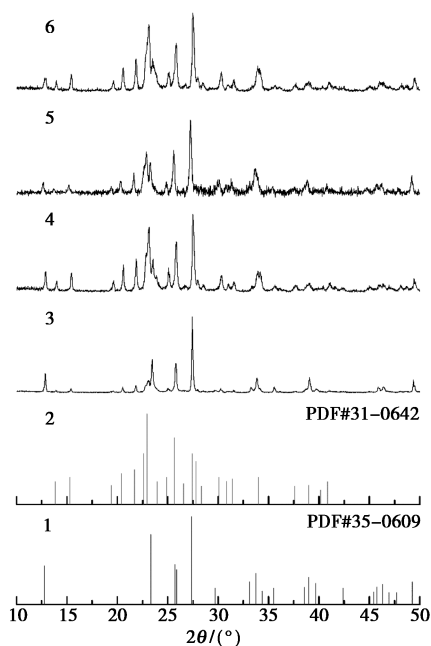
图 1 铁钼法催化甲醇制甲醛微型固定床反应评价装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

利用机械化学法在不同球磨时间下合成的铁钼催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 并根据氧化钼和钼酸铁晶体的标准衍射峰卡片可以看出, S-10 样品在  $2\theta$  为 12.78、23.34、25.88、27.34、33.76° 和 39.66° 时呈现出完整的氧化钼特征衍射峰,而钼酸铁的衍射峰强度较低,并且其在  $2\theta$  为 13.83、

15.29、22.95°等处的特征衍射峰并未显现。因此,当原料球磨 10 min 时,作用时间太短,球磨不够充分,在 XRD 谱图中主要显现出氧化钼的特征衍射峰。随着球磨时间的延长,当球磨时间在 30~90 min 范围内时,3 种催化剂试样均呈现出典型的铁钼催化剂特征衍射峰,此外,3 种催化剂试样的峰强度基本一致,也并未出现明显的杂晶峰,表明延长球磨时间并未明显改变铁钼催化剂的晶型结构。



1— $\text{MoO}_3$ ; 2— $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; 3—S-10; 4—S-30; 5—S-60; 6—S-90

图 2 不同球磨时间制备铁钼催化剂的 XRD 谱图  
注:球料质量比为 3/1;采用 6 mm 直径小球;焙烧温度为 450°C;Mo/Fe 摩尔比为 2.6。

## 2.2 SEM 分析

采用机械化学法在不同球磨时间合成铁钼催化剂试样的 SEM 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, S-10 试样主要由片状结构组成,试样表面片状结构的尺寸不均匀,由文献[10]可得, $\text{MoO}_3$  晶体为片状结构,而  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  主要为颗粒状。因此球磨 10 min 时主要得到氧化钼晶体,球形钼酸铁结构较少,这与图 2 所得结论相一致。当球磨时间延长至 30 min,试样表面出现大量球形颗粒状结构,并伴有少许片状结构,即催化剂试样主要由  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  和  $\text{MoO}_3$  晶体构成。当球磨时间为 60 min 时,催化剂试样的颗粒尺寸更加均匀;进一步延伸球磨时间至 90 min 时,催化剂试样主要由球形颗粒构成,并伴有少许片状晶型。此外,其形貌及尺寸更加均匀。

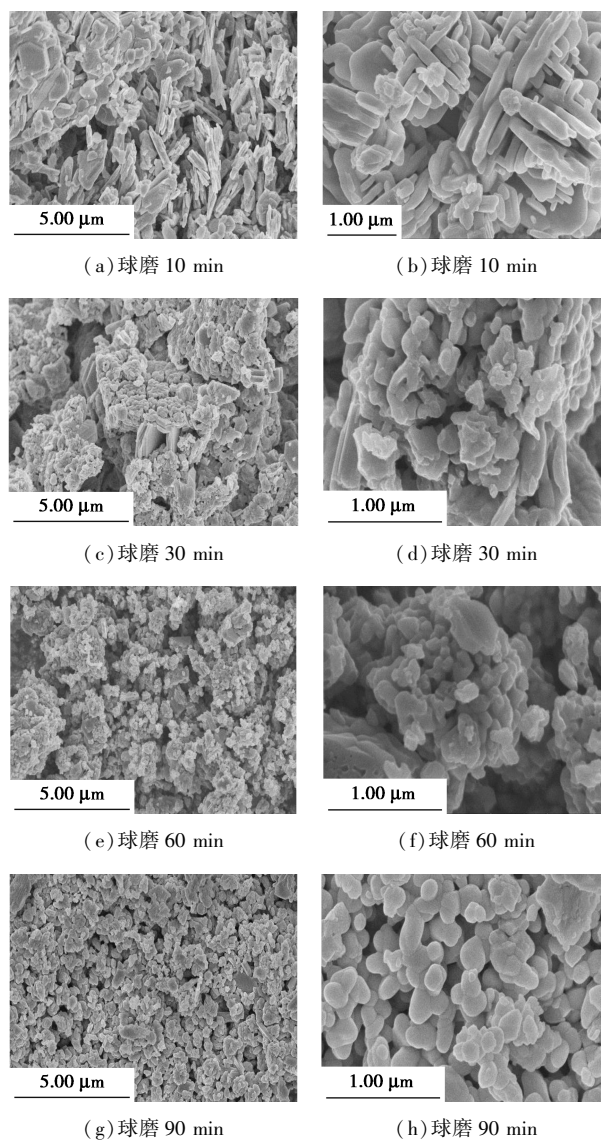


图 3 不同球磨时间制备铁钼催化剂的 SEM 谱图

## 2.3 EDS 分析

不同球磨时间合成铁钼催化剂的表面元素组成如表 1 所示。由表 1 可以看出,在相同原料配比 (Mo/Fe 摩尔比为 2.6) 的条件下, S-10 试样的实际 Mo/Fe 摩尔比为 17.06,远大于理论值 2.6;其 O/Mo 摩尔比约等于 3,与  $\text{MoO}_3$  中 O/Mo 摩尔比接近,这是由于 S-10 试样主要由  $\text{MoO}_3$  晶体构成所致,这也与图 3 分析结果相一致。随着球磨时间延长,催化剂试样中 Mo/Fe 摩尔比均在 2.1 左右,低于配料中的理论值。这是由于随着球磨时间的延长,球磨越充分,生成更多颗粒状的  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  中 Mo/Fe 摩尔比为 1.5,同时片状  $\text{MoO}_3$  就越少,而铁钼催化剂试样是由  $\text{MoO}_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶体构成,因而实际 Mo/Fe 摩尔比低于理论值。总之,当球磨时间大于 30 min 时,铁钼催化剂表面 Mo/Fe 摩

尔比基本维持不变。

表1 不同球磨时间合成铁钼催化剂试样的EDS表面元素组成分析

样品	O	Fe	Mo	$n(\text{O})/n(\text{Mo})$	$n(\text{Mo})/n(\text{Fe})$	$T_{\text{Mo/Fe}}$
S-10	32.30	2.24	65.46	2.96	17.06	2.6
S-30	39.67	12.24	48.09	4.95	2.29	2.6
S-60	37.25	13.45	49.31	4.53	2.14	2.6
S-90	27.97	16.16	55.87	3.00	2.02	2.6

## 2.4 催化性能考评

不同球磨时间合成的铁钼催化剂试样的甲醇转化率和甲醛选择性如表2所示。手动混合铁源和钼源后,经450℃焙烧制得的铁钼催化剂记为S-0。在制备催化剂过程中,当球磨时间为0 min和10 min时,焙烧后2种催化剂试样均是由淡绿色和褐红色颗粒组成,这主要是由于硝酸铁和钼酸铵未充分混合所致,淡绿色颗粒为氧化钼,而褐红色物质为硝酸铁热解后的氧化铁颗粒<sup>[8]</sup>。对于球磨时间为30~120 min的催化剂试样,其颜色较为均匀,均是淡黄色颗粒。由表2可以看出,S-0试样的甲醇转化率接近95%,而甲醛选择性仅为39.7%;当球磨时间为10 min时,甲醇转化率降为82%,甲醛选择性升高为88.2%。这是由于S-0样品中存在大量的氧化铁颗粒,由文献可知,氧化铁上甲醇分子极易发生燃烧反应生成CO<sub>2</sub>,因此其转化率较高,而甲醛选择性较低;S-10中氧化铁颗粒减少,氧化钼质量分数增多,因而其甲醇转化率略有降低,而甲醛选择性明显升高。

表2 不同球磨时间合成铁钼催化剂试样的氧化甲醇制甲醛催化性能

样品	S-0	S-10	S-30	S-60	S-90
甲醇转化率/%	94.29	82.1	99.76	100	100
甲醛选择性/%	39.73	88.2	93.78	95.39	95.34

注: $T=285^{\circ}\text{C}$ ,  $p=0.2\text{ MPa}$ , 氮气流量为85 mL/min, 氧气流量为10 mL/min, 甲醇流量为5 mL/min。

随着球磨时间的延长,S-30、S-60和S-90试样上甲醇转化率均较高,接近100%;而上述3种催化剂试样上甲醛选择性略有差异,S-30为93.78%,S-60为95.39%,S-90为95.34%。当球磨60 min时,甲醛选择性较高,同时球磨时间较短,因此,较优的球磨时间为60 min。

## 3 结论

(1)首次利用机械化学法,以硝酸铁和钼酸铵

为原料,在无溶剂条件下成功制备了较高结晶度的铁钼催化剂,该铁钼催化剂主要由Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和MoO<sub>3</sub>晶体构成。

(2)当球磨时间为0 min和10 min时,催化剂试样均一性较差,主要为氧化铁与氧化钼的混合物,甲醛选择性仅为39.73%;当球磨时间为30~90 min时,XRD分析结果表明含有Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和MoO<sub>3</sub>衍射峰,样品形貌主要由颗粒和少许片状结构组成,此时甲醇转化率均接近100%,甲醛选择性差别较小,约为95%。

## 参考文献

- [1] Leo E Heim, Hannelore Konnerth, Martin H G Prechtl. Future perspectives for formaldehyde: Pathways for reductive synthesis and energy storage[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 2347-2355.
- [2] Ali Mohammad Bahmanpour, Andrew Hoadley, Samir H Mushrif, et al. Hydrogenation of carbon monoxide into formaldehyde in liquid media[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2016, 4: 3970-3977.
- [3] Ana Paula Vieira Soares, Manuel Farinha Portela, Alain Kienemann. Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts[J]. Catalysis Reviews, 2004, 47: 125-174.
- [4] Matthew P House, Albert F Carley, Michael Bowker. Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction[J]. Journal of Catalysis, 2007, 252: 88-96.
- [5] Sum-Kou M R, Mendioroz S, Fierro J L G, et al. Influence of the preparation method on the behavior of Fe-Mo catalysts for the oxidation of methanol[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(2): 496-503.
- [6] Matthew P House, Albert F Carley, Michael Bowker. Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction[J]. Journal of Catalysis, 2007, 252: 88-96.
- [7] Matthew P House, Albert F Carley, Ricardo Echeverria-Valda, et al. Effect of varying the cation ratio within iron molybdate catalysts for the selective oxidation of methanol[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112: 4333-4341.
- [8] Huang Yan, Cong Liyan, Yu Jian, et al. The surface evolution of a catalyst jointly influenced by thermal spreading and solid-state reaction: A case study with an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> system[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 302: 48-53.
- [9] Ana Paula, Vieira Soares, Manuel Farinha Portela, et al. Mechanism of deactivation of iron-molybdate catalysts prepared by coprecipitation and sol-gel techniques in methanol to formaldehyde oxidation[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 1315-1322.
- [10] 张帅, 张一科, 呼日勒朝克图, 等. 甲醇氧化制甲醛铁钼催化剂表面结构与活性[J]. 化工学报, 2016, 67(9): 3678-3683.
- [11] 忻新泉, 周益明, 牛云垠. 低热固相化学反应[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010. ■