甲醇氧化制甲醛用铁钼催化剂制备工艺的研究

张 杰[1,2],刘向春[1*]
(1.西安科技大学材料科学与工程学院,陕西 西安 710054;
2.西安凯立新材料股份有限公司,陕西 西安 710299)

摘要:采用共沉淀法制备甲醇氧化制甲醛用铁钼催化剂,利用XRD、TEM、ICP等表征手段探究催化剂制备过程中滴加方式、各组分金属摩尔比、沉淀过程的pH、焙烧温度以及催化剂成型方式对催化剂活性的影响。结果表明,在并流滴加过程中控制pH为2.5、金属铁钼元素最佳摩尔比为1∶3.4、催化剂焙烧温度为450℃以及拉西环成型催化剂条件下,甲醛收率可达96%以上;优选的催化剂在800 h的寿命评价实验中活性稳定、未见明显衰减,具备潜在的工业化生产价值。

关键词:甲醇;共沉淀法;甲醛;铁钼催化剂
中图分类号:TQ426 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)10-0115-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.022

Study on preparation process of iron molybdenum catalyst for methanol oxidation to formaldehyde

ZHANG Jie[1,2], *LIU Xiang-chun*[1*]
(1.College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2.Kaili Catalyst & New Materials Co., Ltd., Xi'an 710299, China)

Abstract: Fe-Mo catalyst for methanol oxidation to formaldehyde is prepared through a coprecipitation method. XRD, TEM, ICP and other characterization methods are utilized to explore the impacts of dropping method, molar ratio of each metal component, and pH during precipitation process, calcination temperature and catalyst molding method on the activity of the catalyst. Results show that the yield of formaldehyde can exceed 96% when pH is controlled at 2.5 in co-flow dropping, the optimal ratio of iron to molybdenum is 1∶3.4, catalyst calcination temperature is at 450℃ and Raschig ring is used for catalyst shaping. The preferred catalyst shows stable activity and no significant attenuation in the life evaluation experiment lasting for 800 hours, which has potential industrial production value.

Key words: methanol; co-precipitation method; formaldehyde; Fe-Mo catalysts

甲醛因结构中具备羰基O原子且除醛基外唯一H原子为α-H原子而表现出活泼的化学性质,其作为重要的有机化工原料和化工中间体,广泛应用于医药[1]、农药[2]、合成树脂[3]、纺织[4]、造纸[5]等领域。目前,全球的甲醛年产量大约为2.5 Mt,为甲醇最主要的下游产品[6]。据统计,全球约1/3的甲醇被用于生产甲醛,且我国为最大的甲醛生产与消费国[7],因此,对甲醛制甲醇制备工艺进行优化很有必要[8]。

工业上,以甲醇为原料生产甲醛按照催化剂种类及反应条件不同分为"银法"(又称"甲醇过量法")[9]和"铁钼法"(又称"空气过量法")[10] 2种生产工艺。相比于银法工艺,铁钼催化剂应用范围更广[11],对于反应温度要求较低、选择性较高、所制得甲醛浓度更高、催化剂寿命更长、制备简单[12]、效率更高[13]。铁钼法制甲醛工艺由于反应温度低,能大量减少化石能源的使用,且反应转化率高、反应效率较高[14]。截至1980年,国外工厂采用铁钼法生产甲醛规模已超过银法,然而国内主流却还是银法工艺[15]。可见,随着环保要求及甲醛需求量的提高,铁钼法制备甲醛工艺将会在国内引起广泛关注。

然而,由于铁钼法使用的催化剂仍存在一定技术壁垒,目前我国铁钼法甲醇氧化制甲醛所用的催化剂主要依赖进口,专利技术也大多为国外垄断,造成生产成本较高[16]。因此,笔者在已有工艺的基础上,对铁钼法催化剂的制备工艺进行了筛选和优化,所制得新型催化剂稳定性高、寿命长,且甲醛收率可达96%以上。

收稿日期:2024-01-12;**修回日期**:2024-08-04
基金项目:陕西省市场监督管理局科技计划项目(2022KY20);国家自然科学基金(52272123)
作者简介:张杰(1997-),男,硕士生,研究方向为新能源材料与器件,zhangjie290318@163.com;刘向春(1975-),男,博士,教授,研究方向为光电信息功能材料,通讯联系人,liuxc_xust@163.com。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用原材料的来源和技术指标如表 1 所示。

表 1 实验材料

试剂名称	技术指标	生产厂商
四水合钼酸铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
九水合硝酸铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	65%~68%	西安三浦化学试剂有限公司
氨水	25%~28%	西安三浦化学试剂有限公司
无水甲醇	分析纯	成都金山化学试剂有限公司

1.2 催化剂制备及性能评价

1.2.1 催化剂的制备

称取一定量四水合钼酸铵试剂和九水合硝酸铁试剂,并使其分别溶于去离子水中配置成钼酸铵溶液和硝酸铁溶液备用。玻璃搅拌釜内加入去离子水作为母液,以 10%硝酸溶液调节母液 pH,并将体系升温至 80℃开启搅拌。将上述钼酸铵溶液和硝酸铁溶液并流滴入搅拌釜内,通过补加 10%硝酸溶液和氨水控制体系 pH 在一定范围内波动。至上述溶液滴加结束,所得悬浊液经搅拌老化后,取出、过滤、洗涤、烘干得到催化剂前驱体,将其研磨成粉末并压制成拉西环状,最后于马弗炉中经高温煅烧后得到成品催化剂。

1.2.2 催化剂性能评价

计量的甲醇经由原料泵泵入预热混合炉中,高温汽化后与大量空气混合进入催化剂床层反应,产物甲醛用蒸馏水吸收储存在原料罐中,所得产物通过气相色谱仪进行检测。

1.3 催化剂的表征

利用 Rigaku D/max-2400 高级 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 表征测试,Cu-Kα 辐射(λ = 1.540 6 Å),衍射角(2θ)的范围为 10~90°。利用透射电镜(TEM,FEI Tecnai F30 型)观察催化剂的表面形貌,并利用电感耦合等离子谱仪(ICP)分析测定催化剂组分含量。利用 METTLER TOLEDO 热重分析仪(TGA)对样品进行热重分析。首先,称取一定量样品放入坩埚,在氮气气氛中于 100℃保持 0.5 h,除去样品水分。然后在空气气氛中以 10℃/min 的升温速率从 100℃升温至 600℃并记录样品热重曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 滴加方式的影响

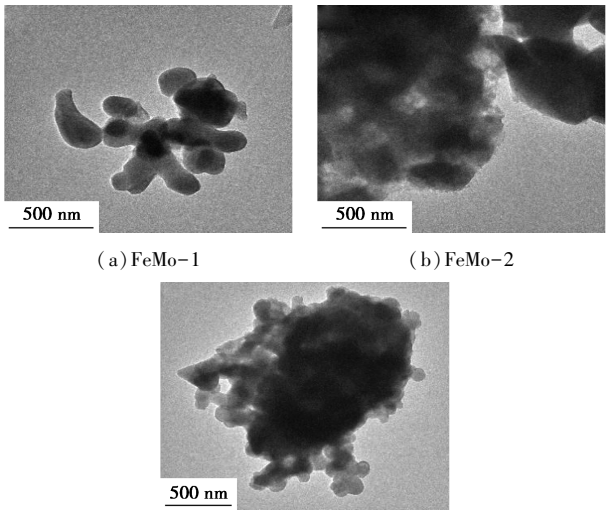
为了验证催化剂制备过程中滴加方式对催化剂性能的影响,设计并制备了如下 3 种催化剂:

称取 40 g 四水合钼酸铵试剂和 45.76 g 九水合硝酸铁试剂,并将其分别溶于 200 mL 去离子水中配置成钼酸铵溶液和硝酸铁溶液,备用。圆底烧瓶内加入 100 mL 去离子水作为母液,以 10%硝酸溶液调节母液 pH 为 2.5 左右,将体系升温至 80℃并开启搅拌。将上述钼酸铵溶液和硝酸铁溶液以 10 mL/min 的滴加速度并滴滴入圆底烧瓶内,过程中通过补加 10%硝酸溶液和氨水控制体系 pH 在 2.5 左右波动,滴加完毕之后经由老化、过滤、洗涤、烘干、成型、焙烧等步骤制备成品催化剂,将其命名为 FeMo-1。

以硝酸铁溶液为底液,将钼酸铵溶液滴入硝酸铁溶液中,其他操作步骤均与上述工艺相同,制得成品催化剂并命名为 FeMo-2。

以钼酸铵溶液为底液,将硝酸铁溶液滴入钼酸铵溶液中,其他操作步骤均与上述工艺相同,制得成品催化剂并命名为 FeMo-3。

3 种类型铁钼催化剂的透射电镜表征结果如图 1 所示。由图 1 可知,FeMo-2 和 FeMo-3 团聚堆叠现象严重,微观形状不规则,而 FeMo-1 形状规则且分布更加均匀。由此可知,并滴滴加工艺制备的 FeMo-1 催化剂拥有更好的催化剂形貌。性能测试结果显示,相比于另外 2 种催化剂,FeMo-1 的催化活性更高、使用寿命更长,原因是并滴滴加方式可以提高催化剂各组分分散程度,增强了铁钼双金属间的相互作用所致。



(a) FeMo-1 (b) FeMo-2

(c) FeMo-3

图 1 3 种类型铁钼催化剂的透射电镜图

2.2　金属摩尔比对催化剂活性的影响

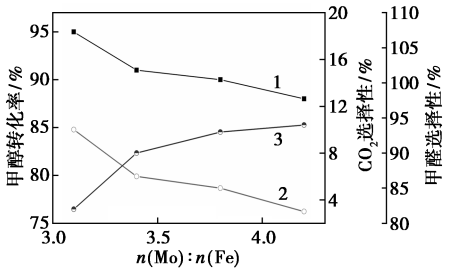
pH 会对制备过程中金属元素的沉淀及分散过程产生直接作用,从而对催化剂活性产生重要影响。将上述 FeMo-1(FeMo-1 制备中调节 pH 至 2.5,此部分为便于数据对比分析,重新将其命名为 FeMo-2.5)催化剂制备过程中的沉淀条件进行改变,分别将 10%质量分数的硝酸溶液和氨水过量滴加,控制体系 pH 分别为 2.0 和 3.0,并将其分别命名为 FeMo-2.0 和 FeMo-3.0。为了对各催化剂的金属摩尔分数进行表征,对其进行 ICP 测试,结果如表 2 所示。

表 2　ICP 表征实验结果

催化剂名称	n(Fe)/%	n(Mo)/%	n(Mo)/n(Fe)
FeMo-2.0	13.14	54.72	4.2
FeMo-2.5	15.44	52.17	3.4
FeMo-3.0	13.42	51.30	3.8
FeMo-2.5-used	16.10	50.53	3.1

从表 2 中可以看出,FeMo-2.5 催化剂中铁钼元素摩尔比约为 1∶3.4,最接近理论计算值,金属损失最少。根据实验现象及表征数据结果可以粗略得出,在催化剂滴定过程中,若 pH 过低,则铁元素无法沉淀完全,溶液中存在大量 Fe^{3+},导致上层溶液呈深红色,金属损失严重;与之相反,若 pH 过高,铁元素则会大量以氢氧化铁胶体的形式分散于溶液中,导致催化剂滤饼洗涤困难,金属组分损失严重。由此可知,沉淀过程中最佳 pH 为 2.5,金属铁钼元素最佳摩尔比约为 1∶3.4。

在 15 000 h^{-1}空速下,通过甲醇氧化反应对上述催化剂进行评价,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,甲醇在催化剂上的氧化产物的选择性与催化剂中钼铁摩尔比相关。随钼铁摩尔比从 3.4 增加至 4.2,甲醇转化率从 91%下降至 88%,并且对各产物的选择性呈现相反的变化趋势。其中甲醛的选择性



1—甲醇转化率;2—CO_2 选择性;3—CH_2O 选择性

图 2　催化剂钼铁摩尔比对催化剂性能的影响

从 90%增加至 94%,而过度氧化的副产物 CO_2 选择性从 6%降至 2%。

催化剂中高铁组分有利于促进甲醇氧化,提高转化率,但同时也促进过度氧化,导致甲醛选择性降低,副产物 CO_2 增多。实验中同时发现,FeMo-2.5 在 15 000 空速下运行 240 h 后,活性升至 95%,甲醛选择性降至 82%,副产物 CO_2 升至 10%。而通过 ICP 证实,反应后的 FeMo-2.5-used 由于 Mo 的流失,钼铁摩尔比从 3.4 降至 3.1。这也证实催化剂中富铁位点对甲醇氧化活性具有促进作用,对甲醛选择性具有不利影响。

2.3　焙烧温度的影响

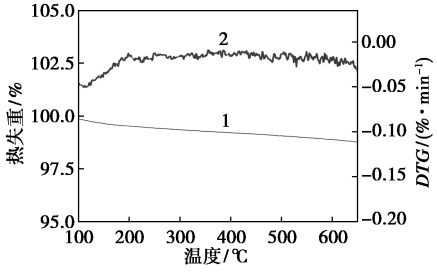
在铁钼催化剂焙烧过程中,焙烧温度的变化会引起催化剂活性的改变,为了细化催化剂的制备步骤,在空速为 12 000 h^{-1}的条件下,探究了焙烧温度对催化剂活性的影响,结果如表 3 所示。催化剂的命名规则为 FeMo-温度。

表 3　催化剂焙烧温度对甲醛产率的影响

催化剂名称	焙烧温度/℃	反应时间/h	甲醛产率/%
FeMo-300	300	240	77
FeMo-400	400	500	85
FeMo-450	450	800	97
FeMo-500	500	800	94
FeMo-600	600	800	69

由表 3 可知,当焙烧温度为 450℃时,催化剂具有最高的使用寿命和甲醛产率,FeMo-450 能以 96.8%的甲醛产率稳定运行 800 h 而活性未见明显衰减。

对 FeMo-450 催化剂进行热重分析,结果如图 3 所示。



1—热失重;2—DTG

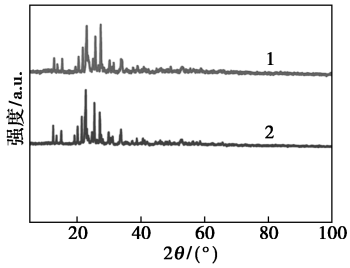
图 3　FeMo-450 催化剂热重分析结果

从图 3 中可以看出,在 100~650℃范围内,样品没有明显失重,表明在此温度下焙烧得到的催化剂具有较为稳定的结构。但焙烧温度过高,易使催化

剂烧结,造成多孔道结构坍塌,暴露的表面减少,比表面积大幅减小,导致催化剂失去活性;若焙烧温度过低,则催化剂结构不稳定,在反应过程中组分易流失,造成催化剂使用寿命低、催化效率差。

2.4 催化剂成型方式的影响

在催化剂评价过程中,钼元素易从体系中流失而造成催化剂粉碎、床层阻塞、床层压降大等问题,由此引发的催化剂活性低、稳定性差、评价周期短等结果,使催化剂催化效率低下。在已有相关研究的基础上,使用拉西环成型方式有效地解决了此类问题,在提高了与反应物的接触面积的同时,多孔道结构使各反应组分能有效地吸脱附和流通,提高了催化剂的稳定性,延长了反应周期。催化剂在 800 h 寿命试验前后的 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可知,催化剂反应前后主要出峰位置和强度未见明显变化,主要催化活性结构未被破坏,组分几乎没有流失,证实催化剂具有优异的稳定性。



1—催化剂反应前;2—催化剂反应后

图 4 催化剂反应前后 XRD 图谱

3 结论

通过对催化剂制备过程中的各组分滴加方式、滴加 pH、金属摩尔比、焙烧温度以及催化剂成型方式等影响因素的优化和筛选,确定了在并流滴加过程中,控制 pH 为 2.5、金属铁钼元素最佳摩尔比为 1∶3.4、催化剂焙烧温度为 450℃并以拉西环成型催化剂的最佳工艺,所制催化剂甲醛产率可达 96%以上,使用寿命至少为 800 h。该制备工艺简单、原料廉价易得,适合用于工业生产。

参考文献

[1] 房鼎业.甲醇的化学加工与工业应用(调研报告)[J].中氮肥,1987,(1):51-85.
[2] Kuo P, Lin Y, Yang M, *et al*. Enhanced antifungal bioactivity of coptis rhizome prepared by ultrafining technology[J]. Journal of Nanomaterials, 2014, (2014): 67-68.
[3] 杨娟.氨基甲酸甲酯绿色合成[D].上海:华东理工大学,2013.
[4] 赵玄熙,杨清涛,郑虎.碱性甲醇法在人造革基布定量分析中的应用探究[J].中国纤检,2021,(10):68-73.
[5] 谢勤.纸浆漂白用二氧化氯制备方法及国产化[J].中国造纸,2020,39(1):66-70.
[6] 朱琼芳.我国甲醇及其下游产品市场分析与展望[J].煤化工,2019,47(6):52-57.
[7] 田桂丽,王宇博.我国甲醛行业现状与发展趋势[J].化学工业,2018,36(5):19-22,44.
[8] 齐少宁,李士雨.甲醇制甲醛过程的模拟及能效优化[J].现代化工,2014,34(3):143-146.
[9] 毛琳,尹学功.银法制甲醛生产中问题及解决措施探讨[J].山东化工,2020,49(5):126-127.
[10] 宋龙飞.铁钼法制备甲醛技术的优势分析[J].中国石油和化工标准与质量,2016,36(9):115-116.
[11] 冯世宏,贾太轩,刘自力.钼铁催化剂对二甲苯气相选择性氧化的研究[J].现代化工,2008,(2):38-40.
[12] 韩双双,闫真真,孔令涛,等.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[J].现代化工,2018,38(10):114-117.
[13] 范捷.甲醛生产工艺及节能优化设计分析[J].当代化工研究,2018,(6):96-97.
[14] Fredrik Rietz,张华民.铁钼法制备甲醛技术的优势探讨[J].林产工业,2016,43(1):44-46.
[15] 张华.浅谈甲醛生产工艺及节能优化设计[J].化学工程与装备,2008,(7):35-37,18.
[16] 李贺,张利杰,张凯,等.甲醇氧化制甲醛工艺及催化剂研究进展[J].无机盐工业,2023,55(11):12-18.■

(上接第 114 页)

[9] 徐银,周涛,姜菁菁.羰基铁在微波吸收领域中的研究进展[J].山东化工,2017,46(5):44-46.
[10] 王喜花,黄丽,张彦超,等.轻质碳基电磁屏蔽与吸波材料研究进展[J].化工新型材料,2023,51(11):251-256.
[11] Wei H, Li W, Bachagha K. Component optimization and microstructure design of carbon nanotube-based microwave absorbing materials: A review[J]. Carbon, 2023, 217: 118651.
[12] Zhu J, Wang X, Wang X, *et al*. Carbonyl iron powder/ethyl cellulose hybrid wall microcapsules encapsulating epoxy resin for wave absorption and self-healing[J]. Composites Science and Technology, 2021, 214: 108960.
[13] Wang X, Li Q F, Su Z J, *et al*. Enhanced microwave absorption of multiferroic Co2Z hexaferrite-$BaTiO_3$ composites with tunable impedance matching[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 643: 111-115.
[14] 王顺顺,张喆,王霏,等.环氧基复合吸波涂层的制备与性能研究[J].表面技术,2022,51(4):325-334.
[15] Wu N, Che S, Li H, *et al*. A review of three-dimensional graphene networks for use in thermally conductive polymer composites: Construction and applications[J]. New Carbon Materials, 2021, 36(5): 911-926.
[16] Ye X, Gao Q, He E, *et al*. Graphene/carbonyl iron powder composite microspheres enhance electromagnetic absorption of 3D printing composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 937: 168443.
[17] Chen Y, Zhang H B, Huang Y, *et al*. Magnetic and electrically conductive epoxy/graphene/carbonyl iron nanocomposites for efficient electromagnetic interference shielding[J]. Composites Science and Technology, 2015, 118: 178-185.
[18] 潘云星.基于羰基铁和石墨烯宽频吸波涂层制备及耐温抗氧化性能研究[D].大连:大连理工大学,2021.■