

助剂 Co 对苯氧化制顺酐 VMoO 系 催化剂性能的影响

陈雅萍^{1,2}, 屈一新¹, 王际东¹

(1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要:通过采用高温喷涂专利技术制备了一系列含助剂的 V-Mo 系苯氧化制顺酐催化剂, 考察了助剂 Co 对催化剂性能的影响。并在选择氧化评价装置上进行了顺酐性能评价(盐温 350 ~ 360℃, 空速 1 500 ~ 2 500 h/r, 进料量 0 ~ 50 g/m³)。结果表明, 加入助剂 Co 对催化剂活性和选择性都有所改善, $n(\text{Co}):n(\text{V})$ 为 0.01 时最佳。BET、SEM 和 XRD 等分析表明, 加入助剂 Co, 催化剂的微观结构发生了明显的改变, 形成了更具活性的晶相, 促进催化剂性能的提高。

关键词: 顺丁烯二酸酐(顺酐); 苯氧化; 助催化剂(助剂)

中图分类号: TQ245.23; TQ241.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0040-03

Effect of Co on VMoO catalyst performance of maleic anhydride by benzene oxidation

CHEN Ya-ping^{1,2}, QU Yi-xin¹, WANG Ji-dong¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

Abstract: A promoter-contained V-Mo-O catalysts of maleic anhydride by benzene oxidation is prepared by coated at high temperature. The effect of different Co loadings is studied. The catalysts tests are carried out in a tube-bed reactor at salt bath temperature of 350 ~ 360℃, space velocity of 1 500 ~ 2 500 h/r, and feed 0 ~ 50 g/m³. The results show that Co is an effective promoter to the activity and selectivity of the VMoO catalysts. The optimal Co loading is 1% ~ 4% (the atomic ratio of Co/V). By XRD, SEM and EDX, etc, the microstructure of the catalysts has better specific surface area.

Key words: maleic anhydride; benzene oxidation; cocatalyst

顺酐是一种重要的化学品^[1], 目前已成为仅次于苯酐的第二大有机酸酐。顺酐主要用于合成不饱和和聚酯树脂(UPR)、1,4-丁二醇(BDO)和四氢呋喃(THF)等一系列重要的有机化学和精细化学品, 另外, 还用于顺酐的共聚物、烯基琥珀酸酐、活性增塑剂、琥珀酸酯和其他专用化学品和有机中间体的合成。2010年, 全球顺酐的产量将达到近 300 万 t, 而我国顺酐 2010 年上半年的产量已达到 30 多万 t, 预计到年底, 顺酐全年产量将达到 70 多万 t。我国顺酐装置的产能已达到 90 万 ~ 100 万 t/a, 其中, 苯法装置产能占 70% 以上, 所以, 改进和提高苯法工艺催化剂, 对于节能降耗、提高产能有一定的实际意义。Co 的氧化物和 Co 的钙铁矿型氧化物在有机合成和碳氢化合物的催化燃烧等领域有广泛应用^[2-4]。目前, 苯法催化剂仍然以 V-Mo 系为主, 笔者主要考察了添加助剂 Co 对于提高催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

V-Mo 及添加助剂 Co 系苯氧化制顺酐催化剂

的制备采用北京化工研究院开发的高温涂覆法, 具体参见文献[5]。

1.2 催化剂的活化和评价

催化剂的活化采用器内活化方法完成。同时其活化和评价都在实验室小试 120 mL 选择氧化反应器中进行。其中器内活化方法如下: 将催化剂装入反应器, 在空气气氛下将催化剂升温到 350 ~ 360℃ 后投入原料苯, 继续升温到 420℃ 并在此温度下保持 12 h。将反应器温度降至 360℃, 进行正常的氧化反应。此方法与苯氧化制顺酐催化剂在工业反应器上的器内活化方法基本相同。

催化剂的评价条件为: 反应器使用熔盐作加热介质, 盐温为 330 ~ 380℃, 反应空速为 2 000 ~ 3 000 h⁻¹, 苯(质量分数 99.5%)的质量浓度为 48 ~ 54 g/m³。

1.3 产物分析

对反应尾气的分析分 2 部分, 经水吸收的冷凝组分用化学滴定法分析得到反应产物顺酐的量, 未冷凝的气相组分经色谱分析得到 CO、CO₂ 和少量未反应的原料苯的量。气相色谱采用美国瓦里安公司

收稿日期: 2010-07-23

作者简介: 陈雅萍(1979-), 女, 博士生; 屈一新(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化学工程、计算化学方面的研究, 通讯联系人,

010-64434775, quyx100@126.com。

的 GC-3800 型气相色谱仪。

苯的转化率、顺酐的选择性和顺酐单程收率分别按式(1)、式(2)、式(3)的方法进行计算。

$$\text{苯转化率}(\%) = \frac{\text{转化的苯摩尔数}}{\text{原料中苯摩尔数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{顺酐选择性}(\%) = \frac{\text{生成顺酐的摩尔数}}{\text{转化的苯摩尔数}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{顺酐的单程收率}(\%) = \frac{\text{生成顺酐的摩尔数}}{\text{原料中苯的摩尔数}} \times 100\% \quad (3)$$

1.4 催化剂的表征

1.4.1 BET 比表面积和孔结构测定

催化剂的 BET 比表面和孔结构测定在 Micro-meritics ASAP2020 全自动物化吸附分析仪上测定。催化剂样品首先于体积分数为 99.9999% 的 N_2 中程序升温到 350°C , 并在此温度下抽真空 4 h 进行预处理。在 10^{-7} Pa 下对材料进行 N_2 吸脱附等温线全分析。

1.4.2 X 射线衍射(XRD)

催化剂样品的 XRD 谱图在 Bruker AXS D8 Advance 型高功率转靶 X 射线衍射仪上获得。Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 石墨单色器。扫描速度 $3^\circ(2\theta)/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.4.3 扫描电镜(SEM)和能谱(EDX)

催化剂样品的形貌在 FEI XL-30 型场发射环境扫描电镜仪上获得。使用二次电子检测器, 测试条件为: 加速电压 15 kV, 电子束斑 3.0。催化剂样品取柱环状断面或者剖面用导电银胶粘到样品台上, 溅射喷金 200 s, 然后转移到样品池抽真空至 1.0~0.5 MPa, 观察催化剂形貌。

对感兴趣区域通过 EDS 对各种元素含量进行了测定。测试条件为: 加速电压 15 kV, 分辨率均为 2.0 nm/30 kV, 电子束斑 3.0, 工作距离 10 mm, 计数率 1 000~2 000。

2 结果与讨论

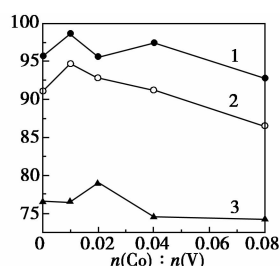
2.1 催化剂的活性和选择性评价结果

表 1 和图 1 为反应盐温 $350 \sim 360^\circ\text{C}$, 空速约 $2\,000\text{ h}^{-1}$ 条件下, $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.01、0.02、0.04 和 0.08 对苯转化率和顺酐收率及选择性的影响。

由表 1 和图 1 可以看出, 加入助剂 Co 后, 苯的转化率和顺酐选择性及收率都明显改变, 当 $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.01 和 0.02 时, 催化剂的选择性呈现逐渐增加的趋势, 最高顺酐选择性达到 78.99%; 当

表 1 实验室反应器上催化剂活性和选择性评价结果 %

$n(\text{Co}):n(\text{V})$	盐温/ $^\circ\text{C}$	热点/ $^\circ\text{C}$	苯转化 率(摩尔 分数)	顺酐选择 性(摩尔 分数)	CO_x (摩尔 分数)	收率 (质量 分数)	物平 (质量 分数)
0.00	360	470	95.71	76.54	20.86	91.04	98.41
0.01	360	496	98.68	76.46	20.18	94.69	99.91
0.02	360	472	95.58	78.99	20.01	92.77	98.28
0.04	360	491	97.41	74.57	24.68	91.16	99.26
0.08	360	474	92.77	74.22	22.39	86.41	99.27



1—转化率;2—收率;3—选择性

图 1 不同含量 Co 助剂对催化剂性能的影响

$n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.04、0.08 时, 催化剂的选择性降低, 收率也呈下降趋势, 最低顺酐质量收率只有 86.41%。同时, 催化剂的转化率也是在 $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.01、0.04 时较佳, 苯的转化率最高达到 98.00% 以上。 $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.08 时, 苯的转化率最低, 只有 92.77%, 顺酐收率和选择性也最低, 分别为 86.41% 和 74.22%。

综上所述, 对于 V-Mo 系苯氧化制顺酐催化剂, $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.01~0.04 对于提高催化剂的活性和选择性有明显帮助。下面对催化剂加入助剂 Co 后的微观结构进行了具体的分析表征。

2.2 催化剂表征

2.2.1 比表面积和孔分布

采用 N_2 吸附的方法对不同活化气氛下所得催化剂样品的 BET 比表面积和孔分布进行了测定, 结果如表 2 所示。

表 2 催化剂的比表面积和孔分布

$n(\text{Co}):n(\text{V})$	0.00	0.01	0.02	0.04	0.08
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	27.0	27.2	26.9	26.4	21.5
孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.158	0.146	0.138	0.136	0.114

表 2 的数据表明, 添加不同的助剂 Co, 催化剂的比表面积发生变化, $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 达到 0.08 时, 催化剂的比表面积最小, 只有 $21.5\text{ m}^2/\text{g}$, 较未添加

助剂的催化剂比表面积降低了约 20%，表明它的催化活性点减少最多，而评价结果显示它的转化率最低，所以与表征结果一致。催化剂的孔体积结果显示，添加助剂后，孔体积呈现降低的趋势，随着添加的 $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 由 0.01 增加到 0.08，其孔体积由 0.158 mL/g 最终降到了 0.114 mL/g，降低了近 28%。根据催化理论，大孔有利于催化剂选择性的提高， $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.08 时其孔体积只有 0.114 mL/g，其选择性最低，为 74.22%。

2.2.2 SEM 结果

图 2 为催化剂活化前后的 SEM 照片。

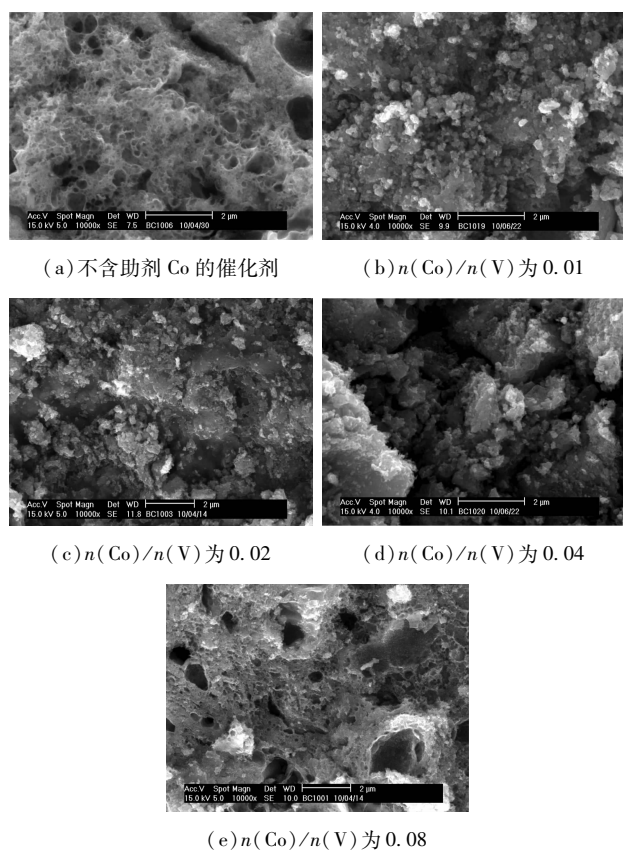


图 2 催化剂活化前后的 SEM 照片

图 2(a) 为不含助剂 Co 的催化剂样品的 SEM 照片，催化剂中活性组分表面是均匀的蜂窝状结构覆盖在载体表面。图 2(b) 到 2(d) 为添加低量助剂 Co [$n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.01、0.02、0.04] 催化剂样品的 SEM 照片，大部分活性组分以云团状聚合晶体存在。图 2(e) 为 Co 含量最高 [$n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.08] 的催化剂样品的 SEM 图，其活性组分显示为大孔且不均匀的蜂窝状。不同含量助剂 Co 催化剂活性组分表面形貌具有一定的差异。

2.2.3 EDS 能谱结果

利用 EDS 对具有不同助剂 Co 含量的催化剂表

面上一些形貌特征的典型区域的元素组成进行了分析。能谱示例图如图 3。对于未活化催化剂，EDS 测定的 V/Mo 原子比为 3.30，与催化剂制备过程中加入的 V/Mo 原子比相同。加入不同助剂 Co 之后，催化剂的 V/Mo 原子比在 3.50~3.90 变化，较催化剂制备时加入的 V/Mo 原子比略有增加，应是对催化剂性能的影响因素之一。

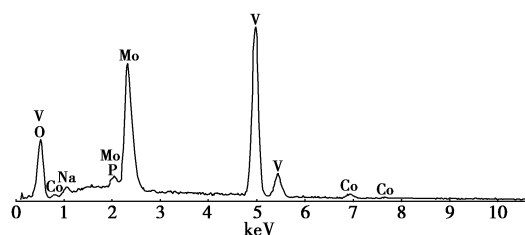
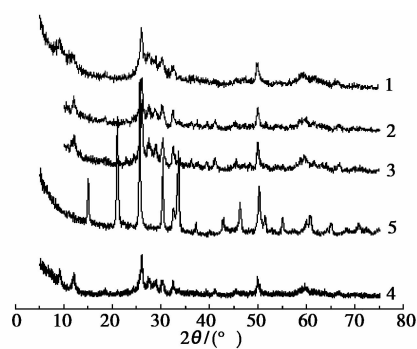


图 3 添加助剂 Co 系列催化剂能谱结果

2.2.4 XRD 结果

图 4 给出了添加不同含量助剂 Co 的 XRD 谱图。添加助剂 Co 后，催化剂样品的 XRD 谱图与未加助剂 Co 催化剂样品相比发生了明显的变化。 $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.08 的催化剂的晶体衍射峰与其他不同 Co 含量催化剂有明显不同，评价结果也显示 0.08 的 Co 助剂催化剂的性能与其他不同 Co 含量催化剂有所不同。



$n(\text{Co})/n(\text{V})$: 1—0.00; 2—0.01; 3—0.02; 4—0.04; 5—0.08

图 4 添加不同含量助剂 Co 催化剂的 XRD 谱图

3 结语

① 通过对于添加不同含量助剂 Co 的催化剂进行固定床反应器性能评价，结果显示， $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.01~0.04，催化剂的活性和选择性较好。② 通过仪器分析表征催化剂的微观结构， $n(\text{Co})/n(\text{V})$ 为 0.01~0.04 时，催化剂比表面积相对较大，具有相对大孔孔体积。而不含助剂 Co 和高 Co 助剂含量时，催化剂则呈现蜂窝状结构，晶体衍射峰也明显不同。

(下转第 44 页)

至 70℃,加入计量的 DMPA、PG 反应一段时间,降温至 40℃ 以下,加入三乙胺成盐,最后将已配制好的羧基丁苯胶乳液缓慢加入反应体系中,高速搅拌下制得一系列高固含量的改性聚氨酯胶黏剂。各样品编号以及配方参数见表 1。

表 1 各样品编号以及配方参数

样品	$n(\text{NCO}):$	$w(\text{COOH})/$	$w(\text{PG})/$	$m(\text{PU}):$
	$n(\text{OH})$	%	%	$m(\text{CSBL})$
PU0	1.25	1.5	0.00	2:1
PU1	1.25	1.5	2.01	2:1
PU2	1.25	1.5	3.69	2:1
PU3	1.25	1.5	4.23	2:1
PU4	1.25	1.5	4.68	2:1
PU5	1.25	1.5	5.31	2:1

称取一定量的乳液倒入聚四氟乙烯模板上,室温静置 4~5 天,自然风干,再放入烘箱于 50℃ 下烘 24 h 后,取出放入干燥器中保存待用。

1.3 表征与测试

采用德国 BRUKER 公司傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测试水性聚氨酯胶膜的结构;采用德国 Netzsch TG-209 F1 热失重分析仪 (TG) 测试热性能;采用日本理学 Rigaku D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试膜的 X 射线衍射,实验条件: $\text{CuK}\alpha$, 40 kV \times 40 mA, 扫描速度 16°/min, 采样宽度 0.02°;将制得的胶黏剂均匀涂抹在皮革-羊皮革表面(羊皮革 200 mm \times 25 mm),放入鼓风烘箱,60℃ 烘 10 min 后取出,对齐黏结,用一定的压力热压合 3 min,室温放 24 h,用 GOTECHAI-700S 型拉力试验机以 100 mm/min 的拉伸速度测试;固化时间测试按参考文献[6]进行。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为改性前后 WPU 胶膜的 FTIR 图。按照预期目标,期望含有多个羟基的葡萄糖作为内交联剂与异氰酸酯基发生反应,使聚氨酯得到交联改性,红外分析如下:PG 谱线中 3 395、3 320、3 264 cm^{-1} 处出现强而宽的吸收峰,是 PG 中羟基的缔合伸缩振

动吸收峰。PU1 谱线与 PG 谱线相比,3 369 cm^{-1} 的吸收峰明显减弱,说明 PG 以交联剂的形式接到聚氨酯分子链上。图 1 中,PU0、PU1 谱线中 3 369 cm^{-1} 处都有较弱的吸收峰,是体系中 $-\text{NH}-\text{COO}$ 中 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰;2 922 ~ 2 865 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}$ 伸缩振动吸收峰;PU0、PU1 谱线在 2 270 cm^{-1} 处均未见 $-\text{NCO}$ 吸收峰,说明各体系中 $-\text{NCO}$ 均完全反应。由图 1 亦可得,PU0、PU1 两条谱线均在 1 730 cm^{-1} 出现较强的吸收峰是体系中 $-\text{NCO}$ 和 $-\text{OH}$ 反应生成了氨基甲酸酯基中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,证明 IPDI 与 PCL1000 反应良好,与 PU0 谱线相比,PU1 谱线在 1 730 cm^{-1} 的吸收峰有所增强,认为是 PG 中的 $-\text{CH}=\text{O}$ 与氨基甲酸酯基的 $-\text{C}=\text{O}$ 的叠加吸收振动峰,证实了 PG 以交联剂的形式链接到 WPU 大分子上。分析结果表明,PG 中的 $-\text{OH}$ 与 $-\text{NCO}$ 发生了反应,即葡萄糖已通过化学反应引入聚氨酯主链。

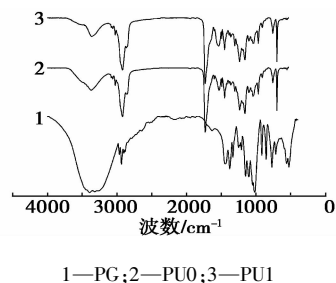


图 1 水性聚氨酯的 FTIR 谱图

2.2 葡萄糖用量对胶膜热稳定性的影响

如图 2 所示,失重率相同的情况下,随着 PG 含量的增加,热分解温度升高。一方面,WPU 由软段

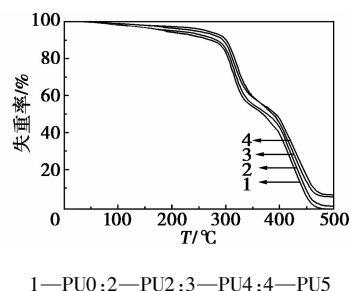


图 2 聚氨酯膜的热失重曲线

(上接第 42 页)

参考文献

[1] 陈和平. 有机原料[J]. 石油化工快报, 2008(11): 7-10.
[2] 赵志芳, 李凤艳, 赵天波, 等. 钴和镍对 $\text{MoP}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢精制催化剂活性的影响[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(5): 12-14.

[3] 李翠清, 李凤艳, 孙桂大, 等. 助剂镍/钴对磷化钨催化剂加氢精制性能的影响[J]. 分子催化, 2005, 19(1): 22-26.
[4] 吕文辉, 刘兴海, 刘冬妍, 等. 铁、钴或镍助剂促进的 Ag/SiO_2 催化剂上气相催化合成 3-甲基咪唑[J]. 催化学报, 2009, 30(12): 1287-1290.
[5] 郑美凤, 扈玉广, 乔志萍, 等. 含重稀土氧化物的顺酐催化剂及其应用: 中国, 94107337. 8[P]. 1995-08-16. ■