

V-Mo 系催化剂在不同活化气氛下的性能研究

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: 制备了 V-Mo-O 系列苯氧化制顺酐催化剂, 考察了该系列催化剂在 N₂、空气、密闭等不同氛围下活化处理后催化剂的性能变化, 并采用成熟的带原料苯活化催化剂的方法对催化剂进行活化, 将催化剂的性能结果与前面不同活化氛围下催化剂的性能结果进行比较。结果发现, 在密闭气氛条件下, 450℃ 活化处理的催化剂的活性和选择性很好。通过 XRD、SEM、XPS-EDX、TPR 和 BET 等结构表征, 发现不同活化氛围下催化剂微观结构发生明显的变化, V 元素价态也发生变化, 使催化剂的还原度不同, 从而活性相的形成不同, 进而对催化剂的活性和选择性产生影响。

关键词: 顺酐; V-Mo 催化剂; 表征; 活化

中图分类号: TQ245.23

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)01-0033-05

Study on properties of V-Mo-based catalysts under different activation conditions

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: The V-Mo-O based catalysts for oxidation of benzene to maleic anhydride were prepared in this paper. The effect of different atmospheres, such as N₂, air, the airtight condition, and so on, on the properties of V-Mo-O based catalysts were studied. The properties of the catalysts activated inside the reactor with benzene and air were compared with those activated under different atmosphere mentioned above. The results show that, the catalysts have optimal activity and selectivity under airtight condition at 450 °C. The significant difference of the microstructures of the catalysts activated under different atmosphere can be observed by XRD, SEM-EDX, XPS, TPR and BET. Under reduced atmosphere, the V⁵⁺ is reduced to V⁴⁺, while in oxidation atmosphere, V is almost all in V⁵⁺, which indicates that, the difference in reduction degree of V-Mo-O based catalysts leads to the difference in formed active phase, thus affects their corresponding activity and selectivity.

Key words: maleic anhydride; V-Mo catalyst; characterization; activation

顺酐是重要的有机化工原料。顺酐的生产方法有很多, 苯氧化法制顺酐是最成熟的工业化方法。到目前为止, 该工艺已经发展了几十年, 国内关于苯氧化法制顺酐催化剂的研究也已经有 30 多年的历史。V-Mo 系氧化物催化剂一直是苯氧化制顺酐最广泛应用的催化剂^[1-5]。因此, 如何使 V-Mo 系催化剂具有最佳的催化性能成为近年来人们关注的焦点。很多研究者考虑添加助剂来改变 V-Mo 系催化剂的活性或选择性^[6-8], 如添加 Na、P、Ni 以及稀土元素等。没有助剂或者完全氧化态的 V(V₂O₅) 几乎没有活性和选择性, 只有有一定还原度的催化剂才有活性。因此, 在考虑添加助剂改进催化剂性能的同时, 根据文献报道及实际研究经验^[9], 如果将苯氧化制顺酐用催化剂在使用之前经过一定合适条件的活化, 使其催化性能发挥到更好也可以提高反应的效率, 从而提高工业装置的产能和效益。

因此, 笔者采用在空气、氮气、密闭等不同的活化气氛下, 对催化剂进行器外活化研究, 并将催化剂的性能结果与成熟的器内带苯活化催化剂性能评价

结果进行比较, 以优化出催化剂的最佳活化方法。通过表征分析催化剂活化前后结构和状态的变化, 解析催化剂的活性、选择性与结构的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

V-Mo 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^[10]。催化剂的活化处理在 N₂、空气、密闭等气氛中进行。

1.2 催化剂的评价

催化剂的性能评价和产物分析方法见文献[11]。

1.3 催化剂的表征

催化剂的微观结构采用 BET、XRD、XPS、SEM 和 TPR 等手段进行表征。BET 比表面和孔结构测定在 Micromeritics ASAP 2020 全自动物化吸附分析仪上进行; CO-TPR 实验在 Micromeritics 2920 型化学吸附仪上进行; XRD 图谱在 Bruker AXS D8 Advance 型高功率转靶 X 射线衍射仪上获得。XPS 谱在配备有中和枪、氩离子枪、五轴样品台的 Thermo

收稿日期: 2011-08-10

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, 研究方向为化工热力学、分离工程及催化反应工程, quyx@mail.buct.edu.cn。

Fisher Escacab 250 光电子能谱仪上获得,并采用 Advantage 分峰软件对催化剂样品的 XPS 谱图进行分峰处理,获得元素不同化学态。样品的形貌在 FEI XL-30 型场发射环境扫描电镜仪上获得。 H_2 -TPR 同样在美国 Micromeritics Autochem 2920 型化学吸附仪上进行,称取约 0.5 g 样品放入样品管中,通入 10% H_2 -Ar 混合气,以热导检测器检测 TPR 过程中 H_2 的消耗量。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的活性和选择性评价结果

不同气氛条件活化的催化剂的性能评价结果见表 1。

表 1 实验室反应器上催化剂活性和选择性评价结果

样本	活化气氛	盐浴 温度/ ℃	转化 率/ % ^①	选择性 ^② $w(\text{MA})/$ $x(\text{MA})/$ %	收率/%	
					$x(\text{MA})/$ %	$x(\text{CO} +$ $\text{CO}_2)/\%$
B	空气/450℃	360	42.8	52.6	22.6	12.7
C	N_2 /450℃	358	94.2	75.8	71.5	21.4
D	密闭/450℃	352	99.1	77.1	76.4	22.3
E	密闭- N_2 /450℃	358	97.8	68.9	67.3	29.9
F	空气- N_2 /450℃	358	98.0	69.3	68.0	28.6
G	苯+空气,420℃	360	98.2	74.2	72.9	23.2

注:①为在苯的质量浓度为 50 g/m^3 、空速为 2000 h^{-1} 时苯的转化率;②为顺酐和碳氧化合物的选择性。

对于器内活化催化剂而言,在典型的活化和反应条件下,苯的转化率为 98%,顺酐的摩尔选择性为 74%,顺酐的摩尔收率为 73%。而对于在器外氮气、器外密闭/空气、器外空气/氮气以及器外密闭条件下活化的催化剂,其活性和选择性都与器内活化催化剂的典型条件下的结果相似,但有所不同:其中,在器外氮气、密闭/空气、空气/氮气 3 种条件下活化的催化剂,其苯转化率都稍低于器内带料活化的催化剂 1%~4%,而顺酐的收率和选择性也都与典型的器内活化催化剂的顺酐收率接近,氮气条件下,顺酐摩尔收率为 72%,低于器内带料活化催化剂的顺酐收率 1%;顺酐摩尔选择性为 75%,稍高于器内带料活化催化剂的顺酐选择性 1%;而密闭/空气、空气/氮气条件下活化的催化剂其顺酐选择性和收率都稍低于器内带料活化催化剂的顺酐选择性和收率 3%~4%;在密闭条件下活化的催化剂,其催化活性最好,在盐浴温度 352℃,比器内带料活化和其他气氛活化催化剂的 358℃ 的盐浴温度低 6℃ 的条件下,其苯转化率达到 99%,顺酐的收率和选择性也是最好的,比器内带料活化的催化剂的顺酐选择性和收率都高了 3%~4%。但在空气条件下活化的催化剂,其催化活性大大降低,在盐浴温度 360℃ 时,苯的转化率只有 43%,远不如器内带料活化的催化剂的催化活性,而其顺酐选择性和收率也很低,只有 53% 和 23%。

(上接第 32 页)

- [4] Preston N. Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles[J]. J Chem Rev, 1974, 74(3): 279-314.
- [5] Bei F L, Jian F F, Yang X J, et al. 1,4-Bis(2-benzimidazolyl)benzene[J]. Acta Crystallogr, 2000, C56: 718-719.
- [6] Yuan Y, Li D, Zhang X Q, et al. Phenanthroimidazole-derivative semiconductors as functional layer in high performance OLEDs[J]. New J Chem, 2011, 35: 1534-1540.
- [7] Batista R M F, Costa S P G, Belsley M, et al. Synthesis and characterization of new push-pull anthraquinones bearing an arylthienylimidazo conjugation pathway as efficient nonlinear optical chromophores[J]. Mater Sci Forum, 2010, 636-637: 387-391.
- [8] Gostev F E, Kol'tsova L S, Petrukhin A N, et al. Spectral luminescent properties and dynamics of intramolecular processes in 2,4,5-triarylimidazoles[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2003, 156: 15-22.
- [9] Park S, Kwon O H, Kim S, et al. Imidazole-based excited-state intramolecular proton-transfer materials: Synthesis and amplified spontaneous emission from a large single crystal[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 10070-10074.
- [10] Matthews C J, Clegg W, Elsegood M R J, Leese, et al. Synthesis and crystal structures of some bis-benzimidazoles, -benzothiazoles and -benzoxazoles by an alternative route; their complexation with copper(II) salts[J]. J Chem Soc, Dalton Trans. 1996, 8: 1531-1538.
- [11] Lin S Y, Isome Y, Stewart E, et al. Microwave-assisted one step high-throughput synthesis of benzimidazoles[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47: 2883-2886.
- [12] Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis[J]. Tetrahedron Lett, 1986, 27: 279-286.
- [13] Villemin D, Hammad M, Martin B. Clay Catalysis: Condensation of orthoesters with O-substituted aminoaromatics into heterocycles[J]. Synth Commun. 1996, 26: 2895-2899.
- [14] Loupy A, Petit A, Hamelin J, et al. New solvent-free organic synthesis using focused microwaves[J]. Synthesis, 1998: 1213-1234.
- [15] 张有朋, 崔文辉, 魏太保. 微波辐射下 2-芳氧基苯并咪唑类化合物的合成[J]. 有机化学, 2007, 27(7): 893-897.
- [16] 路军, 葛红光, 白银娟, 无溶剂微波照射下 2-取代苯并咪唑的合成[J]. 有机化学, 2002, 22(10): 782-784. ■

为了探讨造成这种催化性能差别的原因,对不
同活化气氛条件下催化剂表面和体相的微观结构进
行了表征,试图通过考察活化条件对催化剂微观结
构的影响以解释催化剂结构与性能之间的关系。

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 物化性质

V-Mo 系苯氧化制顺酐催化剂在不同活化气氛
下处理后,催化剂 N₂ 吸脱附曲线如图 1 所示,曲线
呈现 II 类曲线和 IV 类滞后环,因此分析显示催化剂
存在中孔和大孔结构。催化剂不同处理气氛下孔分
布曲线如图 2 所示,所有不同气氛处理的催化剂孔
分布都只有一个峰,而且基本都分布在 0~100 nm。

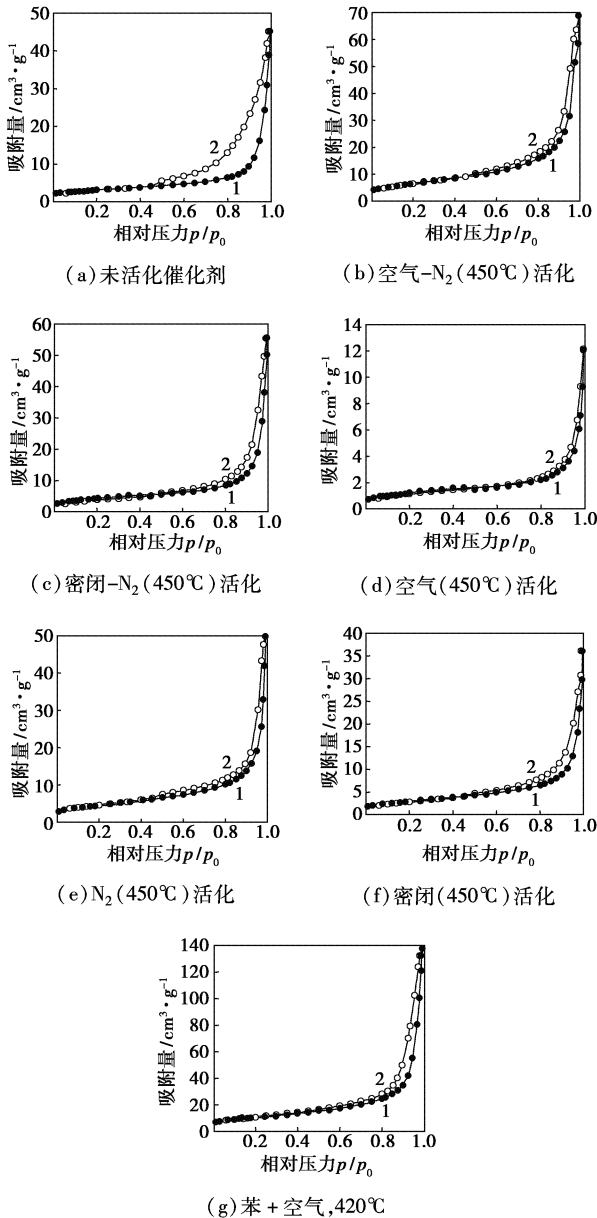
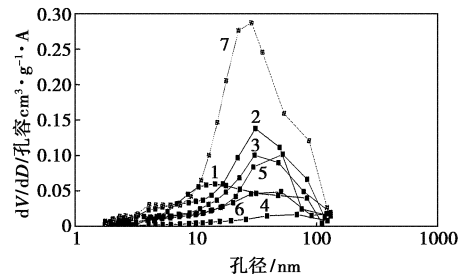


图 1 催化剂的 N₂ 热分析曲线



1—未活化催化剂;2—空气-N₂(450℃)活化;
3—密闭-N₂(450℃)活化;4—空气(450℃)活化;
5—N₂(450℃)活化;6—密闭(450℃)活化;7—苯+空气,420℃

图 2 催化剂孔分布图

表 2 给出了催化剂通过 N₂ 吸附曲线法测得的
比表面积和孔结构具体结果。新鲜催化剂的比表面
积和孔体积分别为 11.2 m²/g 和 0.070 cm³/g,其中
0~200 nm 占催化剂孔径分布的大部分比例(经计
算约 70%),即催化剂主要以相对小孔(≤200 nm)
为主。对于经过器外不同氛围活化的催化剂,比表
面积和孔径根据不同的活化气氛发生 2 种不同的
变化趋势,在空气条件下活化的催化剂比表面积和孔
体积较未活化催化剂时都有所减小,分别只有 4.4
m²/g 和 0.018 cm³/g。经过其他条件活化的催化
剂,其比表面积和孔体积都较未活化催化剂有所增
加,其中,密闭条件下活化的催化剂孔径变得最大,
分别达到 15.8 m²/g 和 0.191 cm³/g,器内带料活化
催化剂 BET 比表面积增加到 37.2 m²/g,孔体积增
加到 0.21 m²/g,而在密闭/氮气、空气/氮气、氮气
的气氛条件下活化的催化剂比表面积和孔体积基本
分布在 10~55 m²/g 和 0.01~0.1 cm³/g。密闭条
件下活化的催化剂,相对大孔(≥600 nm)比例变
大,经过其他气氛活化的催化剂孔径介于中孔(20
nm≤孔径≤60 nm)部分。

表 2 催化剂的基本物性测定结果

催化剂样品	BET		XPS w(V ⁴⁺)/%
	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (mL·g ⁻¹)	
未活化	11.2	0.070	17.13
空气/450℃	15.8	0.191	26.48
N ₂ /450℃	24.1	0.107	29.27
密闭/450℃	15.2	0.085	26.90
密闭-N ₂ /450℃	4.38	0.018	0.00
空气-N ₂ /450℃	10.7	0.056	23.35
苯+空气,420℃	37.2	0.210	23.11

2.2.2 SEM-EDX 结果

未经活化的催化剂以及催化剂经过不同气氛和
条件活化的样品的 SEM 图片如图 3 所示。新鲜催

化剂的活性组分主要是以无序的聚集态分布在载体表面。经过器内活化之后的催化剂(如图 2 中曲线 7),其活性组分主要变成 2 种形式的活性组分:一种是以针状小晶体存在于催化剂表面;另一种是以不同尺寸的不规则形态聚集簇形式存在。经过器外不同氛围活化的催化剂,其催化形貌有明显的不同,其中,空气下活化的催化剂活性组分主要以大块的薄片型晶体的形式覆盖在载体上,晶体长约 1 μm ,宽 0.5 μm 。 N_2 气氛下活化的催化剂,催化剂与新鲜催化剂表面形貌区别不大。空气/ N_2 、密闭/ N_2 下活化的催化剂活性组分则主要以蜂窝状孔结构存在。在密闭气氛下 450 $^\circ\text{C}$ 活化的催化剂的表面形貌与上述条件下活化的催化剂有明显的不同,催化剂晶体都是以有序的针状形式存在,而且晶体尺寸均匀,基本都是直径 0.1 μm 、长 0.5 ~ 1.0 μm 。也有少部分 Φ 0.5 $\mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ 的棒状晶体存在。

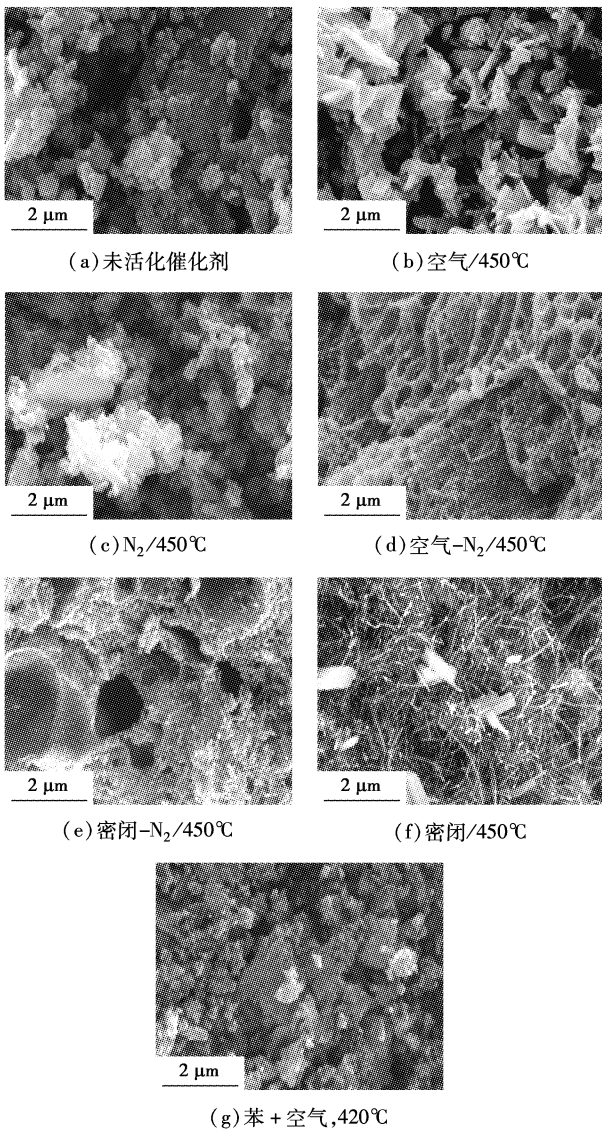


图 3 催化剂的 SEM 图

2.2.3 XRD 结果

未活化和经过不同氛围活化的催化剂样品的 XRD 测试结果如图 4 所示。在未活化催化剂的 XRD 图谱中观察到 V_2MoO_8 (PDF#18-0851) 和 V_2O_5 (PDF#45-1074) 的衍射峰,还有弱的 MoO_2 (PDF#32-0671) 的衍射峰。经过器内活化及器外不同气氛活化的催化剂样品的 XRD 图谱与未活化催化剂样品相比发生了明显的变化。其中,密闭气氛下活化的催化剂 XRD 图谱中含有较强的各种晶形衍射峰,除了具有未活化催化剂的 3 种晶体 MoO_2 、 V_2MoO_8 和 V_2O_5 的衍射峰之外,还增加了 $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ (PDF#34-0527)、 $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$ (PDF#50-0535) 和 $\text{V}_6\text{Mo}_4\text{O}_{25}$ (PDF#34-0530) 的衍射峰。经过氮气、密闭/氮气和空气/氮气条件下活化的催化剂和器内活化的催化剂的晶体衍射峰与密闭条件下活化的催化剂晶体衍射峰类似,只是峰的强弱有所差别。但是,在空气条件下活化的催化剂晶形衍射峰明显不同,衍射峰中出现了很强的不同晶态的 V_2O_5 (PDF#45-1074) (PDF#41-1426) 峰以及 V_2MoO_8 的衍射峰。

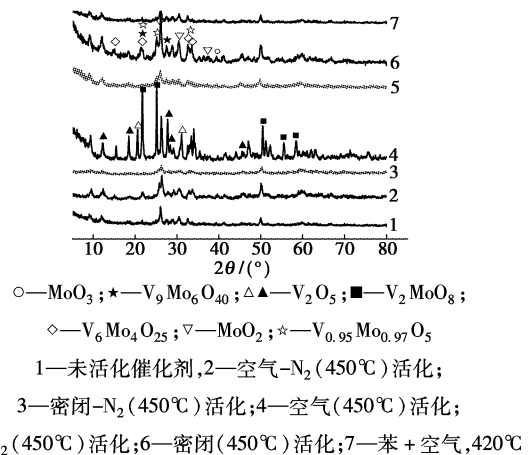
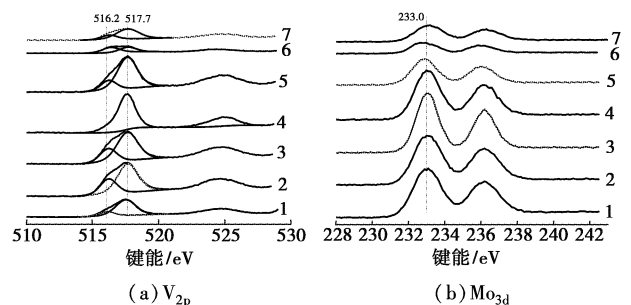


图 4 催化剂的 XRD 谱图

2.2.4 XPS 结果

催化剂样品的 XPS 谱图如图 5 所示。



1—未活化催化剂;2—空气- N_2 (450 $^\circ\text{C}$) 活化;
3—密闭- N_2 (450 $^\circ\text{C}$) 活化;4—空气 (450 $^\circ\text{C}$) 活化;
5— N_2 (450 $^\circ\text{C}$) 活化;6—密闭 (450 $^\circ\text{C}$) 活化;7—苯 + 空气, 420 $^\circ\text{C}$

图 5 V_{2p} 、 Mo_{3d} 的 XPS 电子结合能谱图

文献[11]中, Mo^{6+} ($3d_{5/2}, 3d_{3/2}$) 的电子结合能为 232.8 ~ 233.0 eV。实验测得(如图5)的 $\text{Mo}_{3d_{5/2}}^{6+}$ 的结合能都在 233.0 eV 左右, 与文献报道的一致, 说明催化剂中的 Mo 是以 +6 价的形式存在。文献[12]中, $\text{V}_{2p_3}^{4+}$ 的电子结合能为 516.6 eV, $\text{V}_{2p_3}^{5+}$ 的电子结合能为 517.7 eV。从图5可以看出经过对 V 元素的 XPS 能谱进行分峰拟合以后 V_{2p} 的电子结合能呈现 1 或 2 个峰, 即分别位于 516.2 eV 和 517.7 eV 的谱图峰, 也就是分别对应于 V^{5+} 和 V^{4+} 的电子结合能。因此可以认为催化剂中 V 是以 V^{4+} 和 V^{5+} 的形式存在。

表2给出了 XPS 测试的催化剂表面 V^{4+} 物种在总 V 物种中的质量分数。其中, N_2 、空气/氮气、密闭/氮气以及纯密闭气氛活化的催化剂均含有相近质量分数的 V^{4+} 物种(27%), 都与经过器内活化催化剂的 V^{4+} 质量分数相近, 而未经活化的催化剂的 V^{4+} 质量分数较低(17%), 经过空气气氛活化的催化剂基本没有测到 V^{4+} 物种。

2.2.5 讨论

苯氧化制顺酐催化剂进行空气、氮气、密闭等不同气氛的器外活化以及器内活化后, 由于存在氧化(空气)、还原(原料苯)以及惰性气体(氮气)等不同氛围, 使得催化剂的活性相晶体发生了不同的变化, 其结构的影响通过 XRD 进行了表征。经过器内活化的催化剂以及经过器外氮气、密闭/氮气、空气/氮气、密闭等气氛活化的催化剂主要包括 MoO_2 , V_2O_5 和 V_2MoO_8 晶相和一定量的 $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$, $\text{V}_6\text{Mo}_4\text{O}_{25}$ 或 $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$ 的晶相。而经过器外空气气氛活化的催化剂, 其 XRD 衍射峰中只有明显的 V_2O_5 和 V_2MoO_8 的晶相。其中 V_2O_5 和 V_2MoO_8 中的 V 元素是以 +5 价存在。 $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$, $\text{V}_6\text{Mo}_4\text{O}_{25}$ 和 $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$ 中, V 元素部分是以 +4 价存在。V 元素全部以 +5 价存在时候, 催化剂几乎是没活性的。Bielanski 和 Ingot^[13-15] 曾研究过 V^{4+} 的含量与 V-Mo 系催化剂的选择性和活性的关系。他们认为存在一个最佳 V^{4+} 的含量使得顺酐的选择性达到最大。XPS 分析给出了催化剂表面的组成结果, 从表2中的数据可以看到, 经过器外空气气氛活化的催化剂其表面没有 V^{4+} , 这与 XRD 结果是一致的。

3 结论

(1) 对苯氧化制顺酐催化剂进行了空气、氮气、密闭等不同器外活化气氛的活化, 并与器内活化的催化剂进行活化后催化性能的对比, 结果发现器外

密闭条件下活化的催化剂活性和选择性最好。

(2) 催化剂的微观结构表征显示, 由于不同的活化氛围, 从而造成催化剂的表观形貌在活化前后明显不同, 比表面和孔体积也不同, 同时 XPS 测试 V 元素状态(含有不同的 V^{4+} 和 V^{5+}) 的不同, 可能造成催化剂活性相晶形的不同(XRD 结果), 这些可能都是催化剂性能不同的原因。

参考文献

- [1] Halcon International Inc. (formerly Scientific Design Company Inc.). Catalyst and process for the production of maleic anhydride; GB, 1011327 [P]. 1965.
- [2] Bayner J, King I R, Morey J R. Vapour phase oxidation of benzene to maleic anhydride using an aluminum phosphate supported catalyst; US, 3697550 [P]. 1972-10-10.
- [3] Barker R S. Method of oxidation benzene to maleic anhydride using a vanadium, molybdenum, boron containing catalyst; US, 3867412 [P]. 1975-02-18.
- [4] Di Cio A, Vitali A. Oxidation of benzene to maleic anhydride using a new catalyst; US, 3917655 [P]. 1975-11-04.
- [5] Suzuki H, Sato T, Kubota T, *et al.* Catalyst for the preparation of maleic anhydride. US, 4036780 [P]. 1977-07-19.
- [6] Adam Bielanski, Joanna Pozniczek, Elzbieta Wenda. Modification of V_2O_5 - MoO_3 Catalysts with other Oxides: II. Ag_2O and Na_2O . Bulletin de L'academie Polonaise des Sciences [J]. Serie des Sciences Chimiques Volume XXIV, 1976, (5): 415-423.
- [7] Yoshida K S, Tarama N, Tamura S, *et al.* Bull Institute Chem Res Kyoto Univ, 1969, 47: 246.
- [8] Ezkova Z I, Joffe I I, Kazanskii B W, *et al.* Kin i Kat, 1964, 5: 861.
- [9] 胡波, 陈雅萍, 任建寅, 等. 一种苯氧化制顺酐催化剂的器外活化方法: 中国, 201010264731.9 [P]. 2010.
- [10] 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, CN1106714A [P]. 1995-08-16.
- [11] Asakura K, Nakatani K, Kubota T. *et al.* Characterization and kinetic Studies on the highly active ammoxidation catalyst MoVNbTeO_2 [J]. J Catal, 2000, 194(2): 309-317.
- [12] Eberhardt M A, Proctor A, Houalla M, *et al.* Investigation of V oxidation states in reduced $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts by XPS [J]. J Catal, 1996, 160: 27-34.
- [13] Bielanski A, Ingot A. Catalytic activity and selectivity of vanadium (V) oxide-molybdenum (VI) oxide catalysts in the oxidation of benzene to maleic anhydride. I. Activation of the catalysts [J]. Bull Polish Acad Sci, 1974, 22: 773-783.
- [14] Bielanski A, Ingot A. Catalytic activity and selectivity of vanadium (V) oxide-molybdenum (VI) oxide catalysts in the oxidation of benzene to maleic anhydride. II. Effect of catalyst composition [J]. Bull Polish Acad Sci, 1974, 22: 785-788.
- [15] Antoni Ingot. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1988, 2: 323-329. ■