

钼铁催化剂对二甲苯气相 选择性氧化的研究

冯世宏^{1,3}, 贾太轩^{2,3}, 刘自力^{2,3}

(1. 辽宁工业大学材料与化学工程学院, 辽宁 锦州 121004; 2. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 3. 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 使用溶胶-凝胶法合成的钼铁催化剂和空气进行对二甲苯的选择性氧化, 制备出了对苯二甲醛(TPAL)。催化剂最佳制备条件为 $n(\text{Mo}):n(\text{Fe}):n(\text{Co}) = 2.4:1:0.02$ 、500℃焙烧; 在空速 $5\ 500\ \text{h}^{-1}$ 时 500℃下反应, TPAL 收率可达 59.20%。催化剂活性组分为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 与少量的 MoO_3 , 二者之间存在协同作用。

关键词: 选择性氧化; 对二甲苯; 对苯二甲醛; 钼铁催化剂

中图分类号: TQ426.91

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0038-03

Research on gas-phase selective oxidation of *p*-xylene over Fe-Mo catalyst

FENG Shi-hong^{1,3}, JIA Tai-xuan^{2,3}, LIU Zi-li^{2,3}

(1. College of Material & Chemical Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121004, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effects of catalyst atomic ratio, calcination temperature and air speed on the performance of selective oxidation of *p*-xylene to terephthaldehyde (TPAL) over Mo-Fe catalyst, which is prepared by the sol-gel method, are studied. The catalyst evaluation results show that the optimum catalyst atomic ratio, calcination temperature and air speed are as follows: ① (preparation) 500℃, $n(\text{Mo}):n(\text{Fe}):n(\text{Co}) = 2.4:1:0.02$; ② (reaction) at 500℃ and $5\ 500\ \text{h}^{-1}$. Under such conditions the yield of terephthaldehyde can reach 59.02%. Analysis shows that the active components are $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and MoO_3 , and there are cooperative effects between them.

Key words: selective oxidation; *p*-xylene; terephthaldehyde; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{MoO}_3$

对苯二甲醛^[1-2](TPAL)主要用于染料、荧光增白剂、医药、香料等工业,是有机合成和精细化工的重要原料,同时也是合成高分子材料的重要单体。国内 TPAL 普遍采用两步法生产^[2],但工艺副产盐酸,同时存在生产费用高、工艺复杂、条件苛刻、对环境污染严重、产品纯度不高等问题。近年来以氧气为清洁氧源实现对二甲苯化合物侧链甲基的绿色选择性氧化生产 TPAL,受到普遍关注^[3-4]。笔者以柠檬酸为络合剂^[5],采用溶胶-凝胶法在比较温和的条件下制得了钼铁催化剂,考察了其在对二甲苯选择性氧化制备 TPAL 反应中的催化性能,并且在催化剂制备过程中^[6],添加少量 Co 离子,取得了较高的催化活性;最后得到了最佳的催化剂金属原子的配比、焙烧温度、反应温度和空速,与常规方法相

比^[7],该工艺过程不使用氯气,只需一步完成,可望成为生产 TPAL 更经济的绿色途径^[8]。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于蒸馏水中,按 $n(\text{Mo}):n(\text{Fe}):n(\text{Co}) = 2:1:0.02$ 将 3 种溶液混合,80℃ 恒温水浴中加热、搅拌,逐滴加入一定浓度、体积的柠檬酸溶液,开始有淡黄色沉淀生成,伴随柠檬酸的逐渐加入,形成络合物溶胶,用氨水或硝酸调节溶液 pH,溶液于 80℃ 恒温搅拌,蒸去大部分水分,促使络合物聚合生成稠状的凝胶。继续于 120℃ 恒温干燥箱中蒸干水分,得到干凝胶。然后将其置于焙烧炉

收稿日期:2007-10-30

基金项目:国家自然科学基金资助课题(20776031);广西大学重点科技项目(2004ZD01)

作者简介:冯世宏(1966-),女,硕士,副教授,主要从事工业催化的研究,0416-4366129,shihong.feng@163.com。

中,程序升温 2 h 至 500℃,恒温 4 h,使螯合剂柠檬酸分解,自然冷却到室温,制得钼铁催化剂。将不同条件下制得的催化剂用于对二甲苯的选择性氧化,寻求对二甲苯的选择性氧化的最佳实验条件。实验所用钼酸铵、硝酸钴、硝酸铁、柠檬酸均为分析纯。

1.2 催化剂活性评价

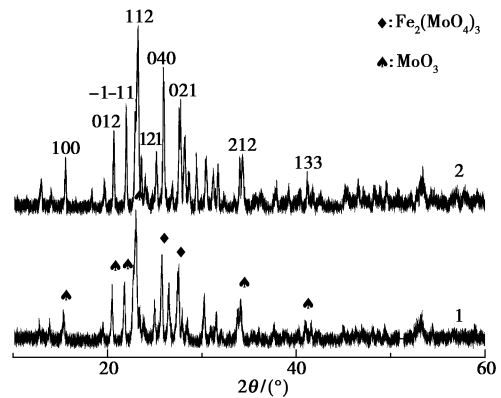
采用 WFS-3010 催化剂评价装置(天津市先权科技开发有限公司),对二甲苯气相连续流动(流速为 0.1 mL/min),在 500℃ 反应温度下,催化反应在固定床微反应器内进行,催化剂用量约为 0.5 mL,用同体积的石英棉装在反应管的恒温段上方。对二甲苯气化温度 300℃,一定氧气/对二甲苯摩尔比的条件下,对二甲苯选择性氧化的催化剂进行活性评价,产物进入冰水浴冷却的接收瓶。

2 结果与讨论

2.1 钼铁原子比对催化剂性能的影响

固定第三组分 Co 含量不变(Fe/Co 摩尔比为 1:0.02),于 500℃ 下焙烧催化剂,研究其钼铁摩尔比 R 对催化剂比表面及活性的影响。纯 Fe_2O_3 对于对二甲苯主要为深度氧化,而纯 MoO_3 对生成 TPAL 选择性也很差,这与文献[9]一致。据文献[10]报道,钼铁系催化剂的主要活性成分为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$,但对按化学计量比制备的 $R = 1.5$ 的催化剂,其活性和选择性并非最好,尤其选择性较低,而对 $R > 1.5$ 的样品,TPAL 的选择性和收率均随 R 的增加而增加,当 $R = 2.4$ 时达最大, R 进一步增大,则呈下降趋势。 $R = 2.4$ 时,对二甲苯的转化率为 80.15%;TPAL 选择性达到最大值 74.26%。可见 MoO_3 的存在有利于催化活性的提高,钼铁系催化剂对于对二甲苯的氧化活性来自 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 与 MoO_3 协同作用,TPAL 的收率达到了 59.20%。

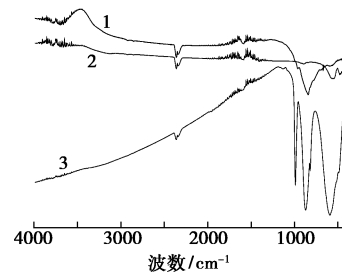
加入适量的第三组分 Co 后,可明显提高其催化性能,也明显提高了对二甲苯的选择性。实验结果显示 $n(\text{Mo}):n(\text{Fe}):n(\text{Co}) = 2:1:0.02$ 为最佳配比。根据 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的 PDF# 50-1619、 MoO_3 的 PDF# 05-0508,结合钼铁催化剂 X 射线衍射(XRD)谱图(图 1),可以发现 MoO_3 的特征吸收峰(040)、(021); $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的特征吸收峰(100)、(-1-11)、(112)、(212)、(133)。侧面证实了 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 与 MoO_3 的协同氧化作用。由于添加 Co 的含量太少,XRD 无法检出,(-1-11)晶面的衍射强度有所增强,少量 Co 对催化剂的影响,还有待于进一步研究。



1—钼铁催化剂;2—添加钴的钼铁催化剂

图 1 催化剂的 XRD 谱图

从图 2 可以看到,纯 Fe_2O_3 的红外(IR)特征吸收峰分别为 545.61、465.83 cm^{-1} ;纯 MoO_3 的特征吸收峰为 984.76、873.23、585.11 cm^{-1} ;钼铁催化剂的特征吸收峰为 840.70 cm^{-1} ,由于钼过量,铁完全以 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 形式存在, Fe_2O_3 的吸收峰完全消失;催化剂存在少量的 MoO_3 ,960.75 cm^{-1} 处的小吸收峰就是其存在的最好佐证。钼铁催化剂的氧化活性, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 与 MoO_3 的协同氧化作用,从红外光谱检测结果得到证实。



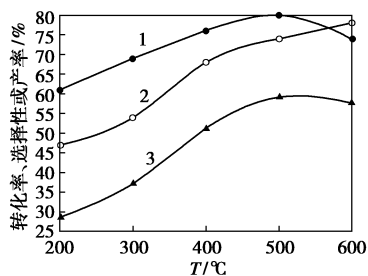
1—钼铁催化剂;2—纯 Fe_2O_3 ;3—纯 MoO_3

图 2 样品的 FT-IR 谱图

2.2 焙烧温度对催化剂性能的影响

催化剂 120℃ 恒温干燥 24 h 后,放入焙烧炉程序升温 2 h,分别在 200、300、400、500、600℃ 恒温 4 h。由图 3 可知,焙烧温度对催化剂的性能有较大影响(空速均为 5 500 h^{-1}),表现为随焙烧温度的提升,TPAL 的选择性一直升高,对二甲苯的转化率和 TPAL 的收率则先升高后降低。XRD 谱图分析结果显示,在 500℃ 活化的催化剂,其活性组分中 MoO_3 和 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的结晶状态明显好于未活化的催化剂;不同温度焙烧的催化剂的比表面积相差较大,500℃ 焙烧的催化剂比表面积最大。焙烧改变了催化剂的微观结构和宏观结构,从而改变了催化剂的

性能。焙烧温度越高,成型后的催化剂强度越差,易破碎,催化剂床层阻力增加,反应混合气在催化剂床层停留时间变长,使 TPAL 的选择性降低,所以选择 500℃ 为催化剂适宜的焙烧温度。

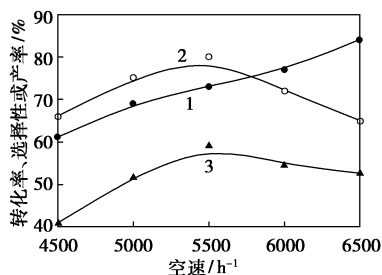


1—转化率;2—选择性;3—产率

图 3 焙烧温度对催化剂的影响

2.3 空速对催化剂性能的影响

反应温度 500℃ 下具体考察了空速对催化剂性能的影响。由图 4 可知,随着空速增加,对二甲苯的转化率和 TPAL 的收率先升高后降低;甲醛的选择性则一直升高,这是因为对二甲苯氧化反应是串联反应,空速不同,原料气和产物在催化剂床层停留的时间不同。空速越大,原料气在催化剂床层停留时间越短,致使对二甲苯的转化率低;反之,空速越小,氧化反应进行得越完全,同时混合气中过量的氧会与生成的 TPAL 继续进行反应,副反应加剧,此时对二甲苯的转化率虽然较高,TPAL 的选择性下降,收率降低。确定最佳空速为 5 500 h⁻¹。



1—转化率;2—选择性;3—产率

图 4 空速对催化剂的影响

2.4 二氧化碳的协同作用

少量添加二氧化碳(约占气体组分体积的 1%),可作为氧的共氧化剂和氧的促进剂^[11];作为稀释剂可防火防爆,提高工艺操作过程的安全性;可提高催化剂的活性和生成醛的选择性,抑制副反应。Yoo 等^[12]研究发现,在 Co/Mn/HBr 催化体系中引入二氧化碳可生成一种高活性的环形过碳酸盐配合

物,此配合物对反应物脱氢起到了关键作用,从而使催化剂的活性和选择性提高,促进反应的进行。

3 结语

使用溶胶-凝胶法合成的钼铁催化剂和空气进行对二甲苯的选择性氧化制备对苯二甲醛。催化剂最佳制备条件为 $n(\text{Mo}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Co}) = 2.4 : 1 : 0.02$, 500℃ 条件下焙烧。在空速 5 500 h⁻¹ 时 500℃ 下反应,TPAL 收率可达 59.20%。反应体系添加少量的二氧化碳,有明显的协同氧化作用,Fe₂(MoO₄)₃ 和少量 MoO₃ 是对二甲苯的氧化催化剂。对二甲苯气相氧化过程复杂,TPAL 非常容易被深度氧化,给反应进度控制带来很多困难,工业化进程中,会面临更多挑战。在倡导绿色催化的新时代,环保、高活性的新型催化剂,一定能够给烃类的选择性氧化带来突破性进展。

参考文献

- [1] 时在国,黄亮.粗对苯二甲酸母液中的催化剂回收再利用[J].现代化工,2005,25(1):51-53.
- [2] 魏文德.有机化工原料大全[M].北京:化学工业出版社,1990:3-5.
- [3] Lee W H, Lee S W, Kim K H. Selective oxidation of *p*-xylene to terephthaldehyde (TPAL) on W-Sb oxides[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2006, 159:61-66.
- [4] 杨咏梅,徐松浩.对苯二甲醛合成工艺研究[J].江苏化工,1999,27(5):21-22.
- [5] 陈新,严旭.钼酸铁超微粒子的制备及其选择性氧化正丁醇的研究[J].广州化工,2006,31(2):13-17.
- [6] 张继光.催化剂制备过程技术[M].北京:中国石化出版社,2004:356-357.
- [7] Yoo J S, Chin C F, Zajac G W. Gas-phase oxygen oxidation of alkylaromatics over CVD Fe/Mo/borosilicate molecular sieve Fe/Mo/DBH: III. Selective oxidation of *p*-xylene from a xylene isomer mixture containing ethylbenzene[J]. Applied Catalysis A: General, 1994, 110(1):75-86.
- [8] Yoo J S. Selective gas-phase oxidation at oxide nanoparticles on microporous materials[J]. Catalysis Today, 1998, 41(4):409-432.
- [9] 钟思青,吴指南,徐佩若.甲缩醛氧化制浓甲醛: I. 催化剂组分与性能的研究[J].华东理工大学学报,1997,23(2):170-175.
- [10] 钟思青,吴指南,徐佩若.甲缩醛氧化制浓甲醛: II. 催化剂制备工艺条件的研究[J].华东理工大学学报,1997,23(2):176-181.
- [11] Park S E, Yoo J S. New CO₂ chemistry: Recent advances in utilizing CO₂ as an oxidant and current understanding on its role[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2004, 153:303-314.
- [12] Yoo J S, Jung S H, Lee K H. An advanced MC-type oxidation process: The role of carbon dioxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 223(1/2):239-251. ■