

Co-Mo 催化剂上甲苯气相选择氧化 制苯甲醛的研究

刘伟华 张同来 张建国

(北京理工大学机电工程学院爆炸灾害预防与控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:制备一系列的负载型 Co-Mo-O/Al₂O₃-USY 催化剂,并用于甲苯的气相选择氧化制苯甲醛。结果表明:在空速 6 000 h⁻¹,空/气/甲苯摩尔比 100,MoO₃ 负载量为 10.00% (质量分数),在 480℃ 反应,得到甲苯转化率 43.76%,苯甲醛选择性 25.97%,苯甲醛收率为 11.37% 的结果。并用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱等测试手段,对催化剂进行结构表征。

关键词:Co-Mo-O/Al₂O₃-USY 催化剂;甲苯;选择氧化;苯甲醛

中图分类号:TQ426;O643.32

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)07-0033-03

Co-Mo-O/Al₂O₃-USY catalysts for gas phase selective catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde

LIU Wei-hua, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosive Disasters, School of Mechano-electric Engineering,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A series of Mo-Co catalysts supported by Al₂O₃-USY with different Mo/(Mo + Co) atomic ratio were prepared and used for gas phase selective oxidation of toluene to benzaldehyde. The structure and surface properties of the catalysts were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The best catalytic activity result with a 11.37% benzaldehyde yield could be reached when the catalyst has a ratio of $n_{\text{Mo}} : (n_{\text{Mo}} + n_{\text{Co}}) = 0.34$, and reacted at 480℃ with 6 000.0 h⁻¹ of space velocity, and 100 of the air/toluene molar ratio.

Key words: Co-Mo-O/Al₂O₃-USY catalyst; toluene; selective oxidation; benzaldehyde

有机化合物的催化选择性氧化是制取石油化工和精细化工产品的重要途径,虽然目前已有不少烃类催化氧化制取含氧化合物的过程实现工业化,但是仍有很多含氧化工产品是通过对环境有严重污染的化学计量反应或复杂的反应步骤制得的^[1]。由甲苯生产苯甲醛,目前国内外都采用甲苯液相氧化法^[2-6],而甲苯气相选择氧化是空气或氧气在催化剂的作用下氧化成为苯甲醛和水,对环境没有污染,而且原子利用率为 87%,是一种绿色化工和清洁工艺的生产方法。甲苯选择性氧化制苯甲醛的关键技术是寻找到高转化率高选择性的催化剂,国外从 20 世纪 40 年代开始对该反应所用催化剂进行了大量的研究工作,其中钼基或钒基复合氧化物体系表现出良好的反应性能。最近几年国外主要对钒基复合氧化物进行大量研究^[7-13],但到目前为止,还没有中试或工业化的相关报道。笔者对钼基复合氧化物用于甲苯催化选择氧化制苯甲醛进行研究,制备

出 Mo-Co/Al₂O₃-USY 催化剂,该催化剂之前尚未见文献报道。

1 实验

1.1 主要仪器

采用 X 射线衍射仪 (D/max-III A 型) 进行物相分析, Cu 靶, 扫描速度 10°/min。采用 X 光电子能谱仪 (VG ESCALAB MARK II 型) 进行表面元素分析, 用气相色谱仪 (GC-9790 型) 内标法进行定量分析, 色谱柱用质量分数为 10% 的 PEG-20M 作固定液, 担体为 60~80 目 Chromosorb WAW-DMCS。

1.2 载体制备

采用干混挤条法制备载体, 按照一定比例的氧化铝和 USY 超稳性分子筛混合, 在捏合机上干混, 在挤条机上挤条成形, 在空气气氛中烘干 1 h, 再在空气气氛中 500℃ 焙烧 5 h, 即为 Al₂O₃-USY 载体。

收稿日期: 2004-03-26

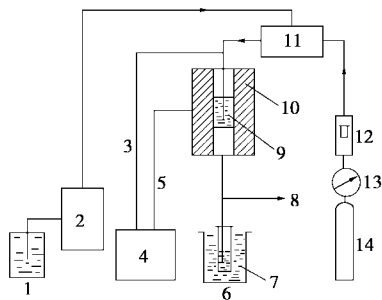
作者简介: 刘伟华 (1973-), 男, 硕士生; 张同来 (1961-), 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事含能配合物、胶界面化学及催化化学、纳米材料及催化剂的研究, 通讯联系人, 010-68911202, ztlbit@public.bta.net.cn。

1.3 催化剂制备

采用共浸法制备催化剂,按照一定的钴钼原子比,分别称取一系列相应质量的硝酸钴和钼酸铵,溶于氨水。将载体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ 浸入溶液中,水浴上边搅拌边蒸干,在空气气氛中烘干 1 h,在空气气氛中 500°C 焙烧 5 h,制得 $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ 催化剂^[14]。

1.4 催化剂活性评价

采用固定床反应器($\Phi = 20\text{ mm}$),催化剂用量 0.50 g,用同粒度的石英砂的质量比 1:3 稀释后,装载于反应管中间恒温段。产物用冰盐浴冷凝收集,气相色谱仪分析产物,TCD 检测器分析气相产物 CO 、 CO_2 等,氢焰离子化(FID)检测器分析以对二甲苯为内标的液相产物苯甲醛等,不凝性气体放空^[14]。研究过程中使用的催化剂活性评价装置如图 1 所示,由进料、反应、分析等系统组成。



1—甲苯容器;2—平流泵;3—热电偶;4—智能温控仪;
5—管式电炉;6—冷阱;7—GC 分析产物;8—放空;
9—催化剂;10—反应管;11—预热器;12—转子流量计;
13—减压稳压阀;14—空气钢瓶

图 1 催化剂活性评价实验装置

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成对催化剂性能的影响

表 1 不同钴钼原子比样品的催化活性

样品号	$n_{\text{Mo}}:(n_{\text{Mo}}+n_{\text{Co}})$	$w(\text{MoO}_3)/\%$	甲苯转化率/%	苯甲醛选择性/%	产率/%
1	0.68	16.00	30.63	14.19	4.34
2	0.44	12.00	35.39	19.59	6.92
3	0.34	10.00	43.76	25.97	11.37
4	0.26	8.00	30.68	13.65	4.19
5	0.18	6.00	21.24	12.53	2.66
6	0.12	4.00	15.31	12.44	1.90

注:反应条件为 480°C ,空速 6000 h^{-1} , $n(\text{空气}):n(\text{甲苯})=100$ 。

采用浸渍法制备的负载型催化剂用于甲苯气相选择氧化制苯甲醛的反应结果如表 1。可见当钴加入到钼的氧化物中时,甲苯的转化率逐渐增加,当

$n_{\text{Mo}}:(n_{\text{Mo}}+n_{\text{Co}})=0.34$ 时,甲苯的转化率达最大值 43.76%。但是随着钴含量的继续增加,甲苯的转化率将下降。同样随着样品中钴含量的增加,苯甲醛的选择性也逐渐增加到最大值 25.97%,然后开始下降。

2.2 温度对催化剂性能的影响

图 2 给出了空气甲苯摩尔比为 100 时,空速为 6000 h^{-1} ,反应温度对催化剂性能的影响。可看出,甲苯气相选择氧化制苯甲醛有一最佳反应温度,温度过低或过高都不能发挥出催化剂的最佳性能。甲苯气相选择氧化制苯甲醛反应的焓变和吉布斯自由能变均小于零,为强放热反应,低温对反应有利。但是考虑到甲苯分子的惰性,应适当提高反应温度。而温度过高,苯甲醛的收率反而下降,因为苯甲醛在高温下极易深度氧化,并且温度过高,甲苯本身也会热分解和歧化反应,故反应温度以 $460\sim 480^\circ\text{C}$ 为宜。

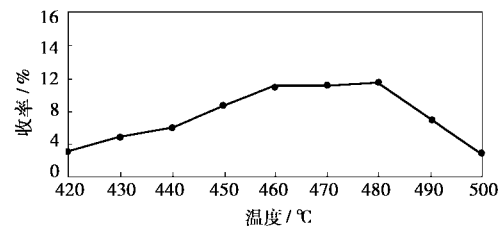


图 2 温度对催化剂性能的影响

2.3 空速对催化剂性能的影响

图 3 所示为反应温度为 480°C ,空气甲苯摩尔比为 100 时,空速对反应结果的影响。实验过程中,催化剂用量维持不变,空速的改变是通过改变进料流量来实现的。由图 3 可见,当空速为 6000 h^{-1} 时,反应效果最佳;空速进一步增加,甲苯收率变化不大,并有下降的趋势,因此适宜的空速为 6000 h^{-1} 。

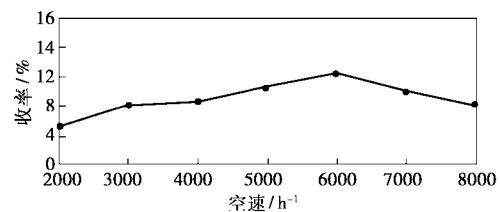


图 3 空速对催化剂性能的影响

2.4 空气甲苯摩尔比对催化剂性能的影响

图 4 所示为空气甲苯摩尔比对苯甲醛收率的影响(480°C ,空速 6000 h^{-1})。实验过程中维持甲苯的进料量不变,通过改变空气的流量来改变空气甲苯摩尔比。在实验范围内,当空气甲苯摩尔比为 100 时,苯甲醛的收率最高,空气甲苯摩尔比增加或减

少,均引起苯甲醛的收率降低,因此适宜的空气甲苯摩尔比为 100。

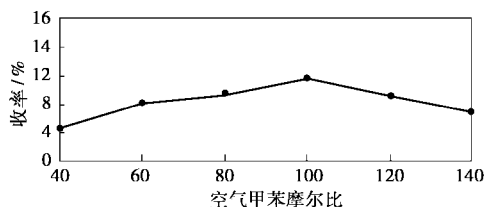


图4 空气甲苯摩尔比对催化剂性能的影响

2.5 X射线衍射分析

图5为表13号样品的XRD(X射线衍射)谱图,不同组成催化剂样品的XRD物相分析结果表明,除主要物相 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 外,样品都有钴和钼的物相生成,同时还检测到极少量的 MoO_3 ,证明大部分 MoO_3 在载体表面呈高分散状态。

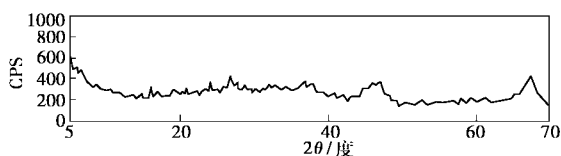


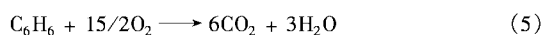
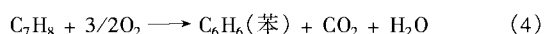
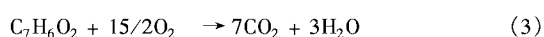
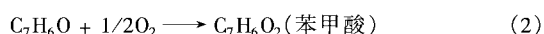
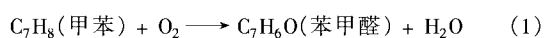
图5 3号样品的XRD谱图

2.6 XPS的研究

表1的3号样品XPS谱图(略)显示,Co $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 两个能级(结合能 786.0、770.9eV),是CoO的特征峰^[15]。Mo $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 两个能级(结合能 240.5、237.0eV)分别为2个较尖锐的独立峰,是 Mo^{6+} 特征峰的确证。样品中没有观测到 Mo^{5+} 等低价离子的信号,表明在样品的表面上,Mo是以+6价离子状态存在的,这与XRD中未检测到低价态的钼化合物的结果是一致的。元素Al的2p能级(结合能为 79.1eV)为一尖锐的独立峰,对照文献[15]可确认为是 Al^{3+} 离子的特征峰。Si $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 两个能级(结合能 106.6、104.0eV),是 Si^{4+} 的特征峰。

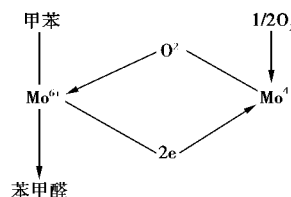
2.7 钼系催化剂上的氧化还原机理

在固定床反应器中,催化剂表面主要发生非均相(多相)气-固反应。甲苯气相催化氧化制苯甲醛在固定床反应器中发生的主要反应为^[16]:

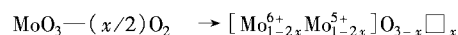


其中反应(4)、(5)是气相热裂解和氧化造成的自由基反应,反应速率与氧气浓度有关。反应(3)是

催化完全氧化反应。反应(1)、(2)是催化部分氧化反应,符合Mars和Van Krevelen提出的氧化还原模型^[17],它由两步氧化还原机理所组成,第一步是甲苯吸附在 Mo^{6+} 表面并与钼催化剂中的氧原子发生反应生成产物,同时 Mo^{6+} 被还原为 Mo^{4+} ;第二步是还原态的 Mo^{4+} 在氧气的作用下发生氧化再生成 Mo^{6+} ,如下所示:



MoO_3 是变态金红石型单斜晶系,从常温到 1 975℃是完全稳定的化合物,1 975℃时分解为金属钼和氧,反应热为 559 kJ/mol。 MoO_3 的晶体结构是Mo原子和周围6个氧原子成明显的畸变八面体,八面体(MoO_3)之间则通过2条棱和2个顶角(垂直纸面的方向)相联并形成层状结构。 MoO_3 的颜色在a、b轴上无色或淡黄,c轴上基本是黑色。导电度为 $10^{-10} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (298 ~ 900 K),属半导体导电。 MoO_3 一个极其显著的特征是能出现高度氧缺陷。例如反应中有还原过程时,就产生氧缺陷。这种点缺陷将扣留1个电子(即2个电子中只放出1个),离子化为 $\text{VO}\cdot$ (着色中心)。



上式中 \square 为空位, MoO_3 中的 Mo^{6+} 如果被杂质离子所取代,也会形成氧的点缺陷,离子受体水平的 $\text{VO}\cdot$ 态。经光照,从价带向导带激发的电子,捕获这个 $\text{VO}\cdot$ 变为 $\text{VO}\cdot^{-}$ ^[18]。

3 结语

当钴加入到钼的三氧化物中时,甲苯的转化率和苯甲醛的选择性也逐渐增加,到最大值后开始下降。甲苯气相氧化制苯甲醛有一最佳反应温度,温度过低或过高都不能发挥出催化剂的最佳效能。对钴钼选择氧化甲苯制苯甲醛的适宜的空速为 6 000 h^{-1} 。 $n_{\text{Mo}} : (n_{\text{Mo}} + n_{\text{Co}}) = 0.34$ 时苯甲醛的收率最高。而从XRD分析可知,大部分 MoO_3 在载体表面呈高分散状态。

参考文献

- [1] 毛丽秋. 甲苯气相氧化制苯甲醛催化剂的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2003.

1.2 凹凸棒石钠基化处理和提纯

将干燥的凹凸棒石粉在高速搅拌下分散在水中,然后加入一定量的 NaCl(其用量为理论用量——按凹凸棒石离子交换容量计算的 120%),一定温度下搅拌 6 h,悬浮液经反复过滤、洗涤除去多余的氯化钠,真空下干燥得到钠基化凹凸棒石。

将钠基化凹凸棒石以质量分数 5% 的用量重新分散在水中,配制成悬浮液,然后将悬浮液在烧杯中自然沉降 24 h,取出上部凹凸棒石溶胶过滤、烘干、粉碎至 300 目得到提纯后的凹凸棒石。

1.3 原位乳液聚合制备 SBR/凹凸棒纳米复合材料

一定量的凹凸棒悬浮液加入按配方配好的皂液中,搅拌下超声 30 min,倒入高压聚合釜中,然后依次加入配方量的 TDM/St 混合液, FeSO₄、SFS、EDTA 溶液,封盖后反复抽真空、充 N₂ 以除去反应釜中的氧气,然后向釜中加入指定量的 Bd 和 DIP/St 溶液,恒温 5℃ 下聚合至规定时间,加入聚合终止剂,将乳液放入到沸腾的水中以除去未反应的 Bd,脱气后的胶乳在搅拌下依次加入防老剂乳液、盐水和含 H₂SO₄ 质量分数为 2.5% 的稀硫酸,析出的胶粒经粉碎、洗涤后,于 70℃ 真空下干燥至恒重得到纳米复合材料。

1.4 测试与表征

用 XD-98(Philip X 光管)X 射线衍射仪定性表征凹凸棒石的纯度,扫描速度 2°/min,步宽 0.02°,Cu 靶,管压 36 kV,管流 30 mA,狭缝 1、0、32、1;用傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 560 FT-IR)分别测定 SBR、凹凸棒石和 SBR/凹凸棒石纳米复合材料的红外谱图;用透射电子显微镜(TEM,日本电子 JEM-1200EX)观察材料的微观结构,加速电压 80 kV;聚合转化率采用称重法测定;用甲苯抽提原位聚合产物,分子质量及分子质量分布的测定使用 Waters -

150 型凝胶渗透色谱仪,采用四氢呋喃为溶剂,流速 1 mL/min;SBR 及复合材料的物理机械性能按相应的国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒的提纯和分散

采用水悬浮法对原土进行提纯处理。凹凸棒土中的主要杂质为少量的石英石,X 射线分析表明在提纯过程中大量的石英杂质被除掉。

凹凸棒石悬浮液经超声波作用后,采用滴膜法制样进行电镜观察,图 1 电镜照片表明,凹凸棒石的晶簇在超声波的剪切作用下分解成直径 20~50 nm、长度 0.5~5 μm 的棒状短纤维。与层状结构的蒙脱土不同,凹凸棒石的悬浮分散液在干燥后,短纤维不会重新堆积在一起,这说明凹凸棒石纤维之间的聚集力为微弱的物理吸附。

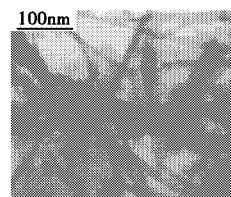


图 1 凹凸棒石水分散液的 TEM 照片

2.2 凹凸棒石对苯乙烯-丁二烯乳液聚合的影响

在相同的反应温度下,考察了纯苯乙烯-丁二烯乳液聚合及凹凸棒存在下苯乙烯-丁二烯乳液的聚合速率,其转化率-时间曲线的对比见图 2,可看出凹凸棒石的存在在一定程度上降低了乳液聚合的聚合速率,其原因是凹凸棒石吸附氧化还原引发体系中的 Fe²⁺、Fe³⁺,降低引发效率,从而导致了聚合速率的降低。对 SBR 和原位聚合产物中 SBR 分子质量的测定与比较(见表 1),可以看出原位聚合产

(上接第 35 页)

[2] 吴鑫干,尹娟娟,胡在君.[J].精细石油化工,2002,4:57-63.
 [3] 缪伶,朱宪.[J].上海大学学报(自然科学版),2002,8(4):333-340,371.
 [4] 朱晨燕,朱宪.[J].高校化学工程学报,2000,14(5):448-451.
 [5] 朱宪.[J].化学世界,2000,S1:20-21.
 [6] 黄泰山,陈良坦,赖桂勇,等.[J].福建化工,1999,(1):14-16.
 [7] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Renken A.[J]. Catalysis Today, 2000, 57:231-239.
 [8] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Zaikovskii V I, et al.[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 202:243-250.
 [9] Angelika Brückner.[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 200:287-297.
 [10] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Renken A.[J]. Catalysis Today, 2000,

61:271-277.

[11] Kiwi-Minsker L, Bulushev D A, Rainone F, et al.[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 184:223-235.
 [12] Rainone F, Kiwi-Minsker L, Bulushev D A, et al.[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 244:251-263.
 [13] Barbaro A, Larrondo S, Duhalde S, et al.[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 193:277-283.
 [14] 毛丽秋,张同来,冯长根.[J].分子催化,2003,17(2):146-150.
 [15] Wagner C D, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Eden Prairie:Perkin Elmer, 1979.
 [16] 吴泽彪,盛梅,林西平.[J].膜科学与技术,2000,20(6),29-45.
 [17] van Der W K, van Den B P.[J]. J Catal, 1975, 39:437-440.
 [18] 韩维屏, Mamoru Ai, 王清滨, 等. 催化化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2003. ■