

VPO 催化剂制备条件对其催化甲苯氨氧化反应性能的影响

卢晗锋¹, 周 瑛¹, 黄海凤², 刘华彦¹, 陈银飞¹

(1 浙江工业大学化学工程与材料学院浙江省多相催化重点实验室, 浙江杭州 310014;

2 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江杭州 310014)

摘要: 用浸渍法制备了负载型钒磷氧(VPO)催化剂, 并以甲苯氨氧化合成苯甲腈为探针反应, 考察了载体、还原剂、P/V 比和 V_2O_5 负载量对催化剂性能的影响。结果表明, 大比表面积 SiO_2 负载的 VPO 催化剂性能稳定, 在高温下也具有较好的选择性。采用不同还原剂制备的催化剂在反应一段时间后活性趋于一致, 表明催化剂活性中心是在反应气氛下形成的。P/V 比对催化剂活性和结构影响较大, P 的加入破坏了 V_2O_5 的晶型结构, 使磷酸盐物种从催化剂体相向表面聚集, 减少了催化剂表面存在的过度氧化物物种 O^- 和 O_2^- 的数量, 选择性氧化物物种晶格氧(O^{2-})起主要氧化作用, 提高了催化剂的选择性。 V_2O_5 负载量增大, 催化剂活性提高, 但生成苯甲腈的选择性降低。表面单分子层覆盖的 VO_x 可能是反应的活性位和选择性位。

关键词: 氧化钒, 氧化磷, 制备条件, 甲苯, 氨氧化, 苯甲腈

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Preparation Conditions on Catalytic Performance of VPO Catalyst for Toluene Ammoxidation

LU Hanfeng¹, ZHOU Ying¹, HUANG Haifeng², LIU Huayan¹, CHEN Yinfei^{1*}

(¹ Zhejiang Key Laboratory of Heterogeneous Catalysis, College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China; ² College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Supported VPO catalyst was prepared by impregnation method, and the effect of preparation conditions such as support, reductant, P/V molar ratio and V_2O_5 loading on the catalytic performance of VPO for toluene ammoxidation was investigated. VPO supported on SiO_2 with large surface area showed stable catalytic performance even at high temperature. After a period of reaction, the activity of catalysts prepared by using different reductants became similar, indicating that the active centers were formed under reaction atmosphere. P/V molar ratio had a great influence on the structure and performance of the catalyst. The crystal structure of V_2O_5 was destroyed sharply, and P-O-P together with V-O-P species segregated on the catalyst surface with the addition of P, the active adsorbed oxygen species O^- and O_2^- for deep oxidation were removed, which resulted in the increase of the selectivity for benzonitrile but decrease of the catalytic activity. The activity of VPO was improved while the selectivity for benzonitrile decreased with the increase of V_2O_5 loading. It could be proposed that the monolayer VO_x species on catalyst surface were the active and selective sites for toluene ammoxidation.

Key words: vanadium oxide, phosphorus oxide, preparation condition, toluene, ammoxidation, benzonitrile

芳香腈不仅可以作为有机合成的中间体而广泛应用于农药、医药和染料工业, 而且可以经加氢、水合、缩合和聚合反应直接转化为商业化产品。从经

济和环保角度讲, 气固相催化氨氧化法是目前合成芳香腈较理想的方法。其中, 甲苯氨氧化合成苯甲腈是最典型的反应, 其催化剂的成功开发对所有芳

收稿日期: 2004-04-26. 第一作者: 卢晗锋, 男, 1977 年生, 硕士.

联系人: 陈银飞. Tel: (0571)88320870; E-mail: chfy@zjut.edu.cn.

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(202083).

香腈氨氧化反应都有借鉴作用. 钒磷氧(VPO)催化剂由于具有良好的活性和选择性, 已成功地应用于丁烷氧化制马来酸酐^[1,2]和甲基芳烃氨氧化反应中^[3~6]. 目前已报道的 VPO 催化剂制备条件^[3,5,7~9]主要用于改善催化剂的物理化学性质, 如制备精细的活性晶相结构 $(\text{NH}_4)_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 和 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[3,5], 增大催化剂比表面积^[7,8]和提高晶格氧的活动性^[10]等. 但是具有大比表面积和良好活性晶相结构的催化剂在反应条件下不一定能保持较高的活性和选择性. 文献[11]报道, $(\text{NH}_4)_2\text{V}^{4+}\text{OP}_2\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{V}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{V}^{3+}(\text{PO}_3)_3$ 等晶相结构在氨氧化反应后均转变为无定形结构, 并且催化剂活性随着这种转变而增大. 因此对催化剂性能影响最大的可能是催化剂的制备条件. 本文考察了载体、还原剂、P/V 比和 V_2O_5 负载量对 VPO 性能的影响, 得到了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按比例称取一定量 V_2O_5 和 H_3PO_3 , 以水作溶剂, 加热回流, 缓慢滴加还原剂, 得到深蓝色溶液备用. 加热蒸干溶液中溶剂, 所得固体样品在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 8 h, 制得 VPO 催化剂. 在深蓝色溶液中加入载体, 浸渍 24 h 后加热搅拌蒸干溶剂, 所得固体在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 10 h, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 8 h, 即制得负载型 VPO 催化剂.

1.2 催化剂活性评价

甲苯氨氧化反应在内径为 20 mm 的 U 形石英管固定床反应器中进行. 反应原料按甲苯:NH₃:空气=1:8:35 的摩尔比混合, 经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 预热后通入反

应器, 进料空速为 $1\ 500\ \text{h}^{-1}$. 催化剂床层高度为 40 mm, 用 25 目石英砂将催化剂分五层稀释, 催化剂/石英砂的质量比分别为 1/5, 2/5, 3/5, 4/5 和 5/5, 控制床层温差小于 $20\text{ }^\circ\text{C}$. 产物经以 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的乙醇作冷凝剂的四级蛇形冷凝管冷凝. 色谱分析结果表明, 尾气中甲苯和苯甲腈含量少于 0.1%. 液体产物用 102G 型色谱仪分析, SE-30 毛细管色谱柱, 热导池检测.

1.3 催化剂表征

XRD 表征在岛津 D/max-III B 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 辐射. XPS 测试在美国 PHI 5300 型光电子能谱仪上进行, ESCA 系统, Mg 靶. IR 分析在 Nicolet 205 FT-IR 型红外光谱仪上进行, 波数范围 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, KBr 压片制样, 测试温度 $22\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 50%. 催化剂比表面积在 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪上测定.

2 结果与讨论

2.1 载体对催化剂性能的影响

表 1 列出了不同 VPO 催化剂样品的催化性能. 可以看出, 随着温度升高, 催化剂上甲苯转化率均上升, 其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的催化剂活性最高, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 即表现出很好的活性和选择性. 文献[12]认为, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在可以稳定中间体苯甲酸根离子, 因而反应生成腈的选择性较高. 但是, 随着温度的升高, 生成腈的选择性下降较快, 说明反应过程中所形成的活性中间体并不稳定. Overbeek 等^[13]考察了共沉淀法制备的 VPO/TiO₂ 催化剂上丁烷的氧化反应, 认为 TiO₂ 与 VPO 相发生了强相互作用, 形成了 Ti-O-V 键, 大大提高了晶格氧的活动性, 催化剂在

表 1 不同 VPO 催化剂样品的物化性质及催化性能

Table 1 Physico-chemical properties and catalytic performance of different catalyst samples for toluene ammoxidation

Catalyst	A/(m ² /g)	n(P)/n(V)	Crystal structure of support	$\theta/^\circ\text{C}$	t/h	Toluene conversion (%)	Selectivity for benzonitrile (%)
VPO/SiO ₂	554.0	1.2	amorphous	400	12	81.2	83.6
				440	12	87.0	94.5
				480	12	99.5	79.6
VPO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	216.0	1.2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	400	12	93.4	91.2
				440	12	95.5	72.7
				480	12	98.8	65.4
VPO/TiO ₂	6.5	1.2	anatase	400	12	70.3	46.9
				440	12	75.5	65.6
				480	12	84.6	61.3

w(V_2O_5) of VPO is 12.5%, and the reductant used in catalyst preparation is $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Crystal structure was determined by XRD.

The same below, except noted specially.

200 °C 下即表现出很高的活性,但同时生成腈的选择性下降. 本实验制得的 VPO/TiO₂ 催化剂活性不高,这可能是由于 TiO₂ 载体比表面积较低, TiO₂ 与 VPO 相没有充分接触. VPO/TiO₂ 的 IR 谱上未发现 Ti—O—V 键的存在, XRD 结果表明催化剂仍然呈锐钛矿型晶相,在表面起催化作用的应为体相的晶态 V₂O₅. 在 480 °C 时, VPO/SiO₂ 上苯甲腈的选择性为 79.6%,说明在高温下 VPO/SiO₂ 的催化性能也很稳定.

比较不同催化剂样品的催化性能,我们认为催化剂的起始活性与载体的酸碱性和还原性有关,如 γ -Al₂O₃ 载体由于 L 酸的存在,加快了甲基芳香烃的吸附和活化;而载体 TiO₂ 可与 V 形成 V—O—Ti 键,提高了氧的活动性. Overbeek 等^[14] 比较了 VPO/SiO₂ 和 VPO/TiO₂ 的催化性能,发现 VPO/SiO₂ 催化剂活性比 VPO/TiO₂ 低,但生成腈的选择性高.

氨氧化反应为强放热反应,催化剂床层中极易出现温度不均匀而导致催化剂失活和过度氧化. 因此,需要催化剂在较宽温度范围内保持稳定的活性和选择性. SiO₂ 能够高度分散催化剂活性相,使活性物种充分暴露在催化剂表面,表面单分子层 VO_x 相自由能比体相 VO_x 自由能低,结构更稳定^[15]. 本实验中以高比表面积 SiO₂ 为载体制备的 VPO 催化剂在高温下表现出了很好的催化性能,是一种较合适的氨氧化催化剂.

2.2 还原剂对催化剂性能的影响

制备 VPO 催化剂时所用的还原剂有盐酸、草酸、苹果酸、酒石酸和盐酸羟胺等,采用不同还原剂时 V 的还原程度也不一样,催化剂前驱体中 V 平均氧化态(AV)取决于所用还原剂的强度. 根据文献^[2]报道,盐酸还原能力最强,催化剂前驱体在活化之前即被深度还原;草酸的还原能力较弱,但可以提高 VPO 催化剂的比表面积;盐酸羟胺则为中等还原剂. 采用不同还原剂制备的催化剂性能如表 2 所示. 可以看出,催化剂样品在反应气氛中处理 2 h 后,活性均上升;反应 10 h 后,其活性和选择性都较高,并趋向一致. 因而可以认为,催化剂的活性位是在反应过程中形成的,反应气氛给活性位的形成提供了一个平台. 这与 Hutchings 等^[16] 的结论一致,作者认为催化剂重构形成表面活性位需要有机物的参与,而不能单纯依靠催化剂的自身相.

反应前后 VPO 催化剂的 XRD 谱和 IR 谱示于

表 2 采用不同还原剂制得的 VPO/SiO₂ 催化剂的催化性能
Table 2 Catalytic performance of different VPO/SiO₂ catalyst samples prepared by using different reductants for toluene ammoxidation

Reductant	$\frac{n(\text{P})}{n(\text{V})}$	$\frac{\theta}{^\circ\text{C}}$	$\frac{t}{\text{h}}$	Toluene conversion (%)	Selectivity for benzonitrile (%)
HCl	1.2	420	0~2	60.5	70.6
			4~6	90.5	83.2
			10~12	95.6	88.7
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	1.2	420	0~2	72.8	75.0
			4~6	85.5	84.5
			10~12	94.4	85.7
NH ₂ OH·HCl	1.2	420	0~2	80.3	89.6
			4~6	98.2	87.5
			10~12	95.3	90.2

图 1. 由图 1(a)可以看出,新鲜催化剂主要处于无定形态,只含有少量的 (VO)₂P₂O₇, α -VOPO₄ 和磷酸盐. 反应 2 h 后 α -VOPO₄ 消失, (VO)₂P₂O₇ 衍射峰减弱,同时出现了少量的 α -(NH₄)₂[(VO)₃(P₂O₇)₂]晶相. 由图 1(b)可以看出,反应后催化剂在 820 cm⁻¹处出现新的 V—O—V 吸收峰. 以上结果表明,催化剂的结构在反应气氛中发生了变化,催化剂的活性相可能是 α -(NH₄)₂[(VO)₃(P₂O₇)₂].

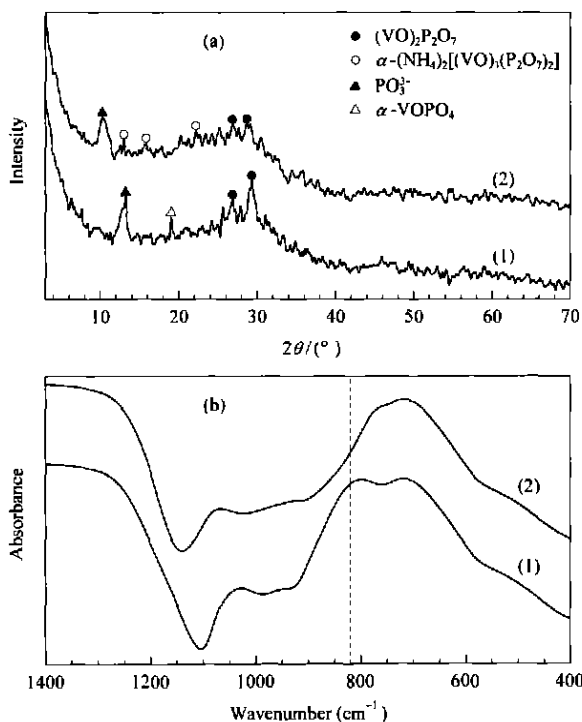


图 1 反应前后 VPO 催化剂的 XRD 谱和 IR 谱

Fig 1 XRD patterns (a) and IR spectra (b) of VPO catalyst before (1) and after toluene ammoxidation (2)

2.3 P/V 比对催化剂性能的影响

P/V 比是对 VPO 活性影响较大的催化剂制备条件^[17,18],它主要影响催化剂的如下性能:(1)氧化还原特性和表面吸附物种;(2)组成的结构形态;(3)破坏催化剂的晶态结构和影响 V 的氧化态.

表 3 列出了不同 P/V 比的 VPO 催化剂的物理化学性质和 XPS 结果.可以看出,随 P 含量增大,V 离子的 AV 值逐渐减小,出现 V³⁺ 并破坏了 V₂O₅ 晶态结构,催化剂表面的 V—O—V 键消失,催化剂表面出现较多的 V—O—P 和 P—O—P 键.在大量 P 存在的情况下,催化剂表面出现较多的磷酸盐物种,表

面暴露的 V=O 键减少,当 P/V 为 2 或 3 时,则只出现焦磷酸盐、三磷酸盐和金属磷酸盐 P—O 键的弯曲振动,表明催化剂表面大部分被层状磷酸盐所覆盖. XPS 结果表明,不同 P/V 比催化剂表面的 V 均为 +5 价,并没有因为 AV 值减小而减小,但是催化剂表面氧的结合能却随 P/V 比的增大而增大,在 P/V 比为 3 时,其结合能为 530.0 eV,而纯 P₂O₅ 的 E_b(O 1s)=532.2 eV^[21]. 因此在 P/V 比大于 2.0 时,氧大部分以 P—O—P 形式存在于表面,表面 P/V 比高于体相的 P/V 比.说明高 P/V 比的催化剂表面在大量 P—O 键的作用下发生了磷酸盐聚集,这与 XRD 结果一致.

表 3 不同 P/V 比的 VPO 催化剂的物理化学性质和 XPS 结果

Table 3 Physico-chemical properties and XPS results of VPO catalysts with different P/V molar ratios

$\frac{n(P)}{n(V)}$	Color	Crystal structure	Bond on surface	XPS result				
				E _b (O 1s)/eV	E _b (P 2p)/eV	E _b (V 2p)/eV	n(P)/n(V)	AV
0	orange	V ₂ O ₅	V=O and V—O—V	530.4	—	517.5	0	+4.97
0.4	black green	β-V ₂ O ₅ (minor), α-V ₂ O ₅ and (VO) ₂ P ₂ O ₇	V—O—P and P—O—P	531.1	133.5	517.8	0.61	+4.33
1.0	light blue	α-V ₂ O ₅ (minor) and (VO) ₂ P ₂ O ₇	orthophosphate P—O	531.5	133.7	517.3	2.11	+3.97
1.4	deep blue	amorphous	pyrophosphate P—O	—	—	—	—	+3.85
2.0	green	amorphous	triphosphate P—O	531.9	134.2	517.4	3.36	+3.65
3.0	grass green	amorphous	metal phosphate P—O	532.0	134.4	517.1	6.95	+3.40

Vanadium valence in VOPO₄ is +5, and that in (VO)₂P₂O₇ is +4. Vanadium ion on the catalyst surface is V⁵⁺. The bond on the surface was determined by IR. AV—Average oxidation numbers of vanadium ions.

我们对不同 P/V 比的 VPO/SiO₂ 催化剂进行了考察^[19],发现加入 P 后可以明显提高催化剂活性,但当 P/V 比大于 2.0 时其催化甲苯的转化率下降,而生成苯甲腈的选择性随 P 含量的增加而增大,P 含量较大的 VPO/SiO₂ 催化剂在高温区间也能保持较高的选择性.

将催化剂的活性与表征结果相关联,可以发现,P 的引入破坏了 V₂O₅ 原有的晶态结构,使催化剂处于无定形态,催化剂中的 V 离子更容易被还原和再氧化,晶格氧活性提高^[19].适当提高反应温度有利于提高催化剂的活性和选择性,这是由于催化剂上晶格氧(O²⁻)数量增多的缘故,形成晶格氧(O²⁻)需要吸热,升高温度会加快其在催化剂表面的形成.文献^[20]报道,O₂⁻和 O⁻为亲电性氧化物种,易参与过度氧化和完全氧化;O²⁻为亲核氧化物种,主要起选择性氧化作用.实验证明,P 的加入可以较大提高催化生成腈的选择性,这一方面是由于磷酸盐物种在催化剂表面聚集导致吸附氧化物种(O⁻和 O₂⁻等)减少,亲核氧化物种(O²⁻)在反应中起到主要供氧

作用的结果.另一方面,由于 NH₃ 强吸附在 (VO)₂P₂O₇ 上,生成活性 NH₄⁺,有助于其插入苄基生成活性中间体以及增强表面氧化物种的亲核性. Centi 等^[22]通过实验证明 NH₃ 吸附在催化剂表面的 L 酸位上与 P 按 1:1 的比例配位形成配位化合物,P 含量越大,形成配位的活性中心 α-(NH₄)₂[(VO)₃(P₂O₇)₂]越多.但在过量 P 存在的情况下,催化剂平均氧化态下降,起氧化作用的晶格氧减少,其氧化-还原循环受到限制,活性下降.

2.4 V₂O₅ 负载量对催化剂性能的影响

图 2 示出了 V₂O₅ 负载量对 VPO/SiO₂ 催化剂性能的影响.可以看出,催化剂的活性随着 V₂O₅ 负载量的增大而增大.而低 V₂O₅ 负载量的催化剂上生成腈的选择性更高,在 420 °C 即达 92%,表明催化剂中起选择性催化作用的主要为表面 VO_x 物种,这与前面催化剂载体的结果基本一致. Narayana 等^[23]报道,V₂O₅/TiO₂ 的活性与 V₂O₅ 的(010)晶面密切相关,当 V₂O₅ 负载量增大到一定值后,90%的 V₂O₅ 表面暴露(010)晶面,大大提高了催化活性.

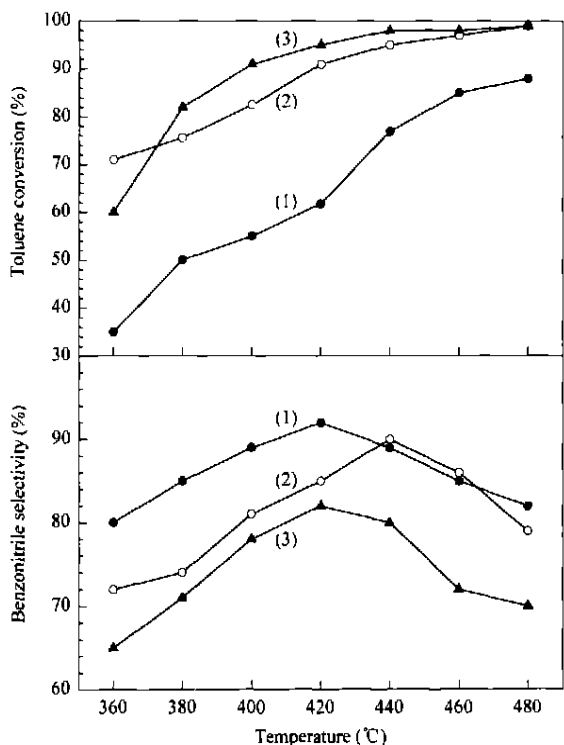


图 2 不同温度下 V_2O_5 负载量对 VPO/SiO₂ 催化剂性能的影响

Fig 2 Effect of V_2O_5 loading on catalytic performance of VPO/SiO₂ with $n(P)/n(V) = 1.2$ at different temperatures
 $w(V_2O_5)/\%$: (1) 4, (2) 12, (3) 20

3 结论

通过考察催化剂制备条件对 VPO 催化甲苯氨氧化反应性能的影响,发现催化剂载体、P/V 比和 V_2O_5 负载量是影响催化剂性能的主要因素。其中, P/V 比的影响最大, P 可以破坏 V_2O_5 的晶态结构, 磷酸盐在催化剂表面聚集抑制了参与过度氧化的晶格物种 O_2^- 和 O^- 的生成, 并使催化剂表面吸附的 NH_4^+ 插入氧化反应中间体的速度加快, 从而稳定了甲苯氨氧化生成的中间体(可能是极不稳定的苯甲醛)。另外, 当载体的比表面积较大, 催化剂的 V_2O_5 负载量较低时, 会促使其表面形成单分子层 VO_x , 单分子层的 VO_x 与体相的晶态氧化钒区别很大, 它可以在表面暴露大部分(010)晶面, 这是催化剂能在高温下保持高选择性的主要原因之一。

参 考 文 献

1 Nakamura M, Kawai K, Fujiwara Y. *J Catal*, 1974, **34** (3): 345

2 Hodnett B K. *Catal Rev-Sci Eng*, 1985, **27**(3): 373

3 Martin A, Narayana Kalevaru V, Luecke B. *Catal Today*, 2003, **78**(1-4): 311

4 Martin A, Luecke B. *Catal Today*, 1996, **32**(1-4): 279

5 Berndt H, Bueker K, Martin A, Rabe S, Zhang Y, Meisel M. *Catal Today*, 1996, **32**(1-4): 285

6 黄驰, 郑穹, 谢光勇, 许崇文, 韩其勇, 陈远萌. 催化学报(Huang Ch, Zheng Q, Xie G Y, Xu Ch W, Han Q Y, Chen Y M. *Chin J Catal*), 1999, **20**(6): 679

7 王晓书, 聂维艳, 季伟捷, 颜其洁, 陈懿. 高等学校化学学报(Wang X Sh, Nie W Y, Ji W J, Yan Q J, Chen Y. *Chem J Chin Univ*), 2002, **23**(4): 620

8 周凌, 李然家, 李剑锋, 沈师孔. 催化学报(Zhou L, Li R J, Li J F, Shen Sh K. *Chin J Catal*), 2002, **23**(1): 72

9 陈胜利, 邵汉成. 催化学报(Chen Sh L, Shao H Ch. *Chin J Catal*), 1999, **20**(5): 553

10 Martin A, Luecke B. *Chem Eng Technol*, 1999, **21**(4): 294

11 Bruckner A, Martin A, Kubias B, Luecke B. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1998, **94**(15): 2221

12 Rapolu C S R, Panja K R. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, (14): 1175

13 Overbeek R A, Warringa P A, Crombag M J D, Visser L M, van Dillen A J, Geus J W. *Appl Catal A*, 1996, **135** (2): 209

14 Overbeek R A, Pekelharing A R C J, van Dillen A J, Geus J W. *Appl Catal A*, 1996, **135**(2): 231

15 Wachs I E, Weckhuysen B M. *Appl Catal A*, 1997, **157** (1-2): 67

16 Hutchings G J, Desmartin-Chomel A, Oller R, Volta J-C. *Nature*, 1994, **368**(6466): 41

17 Parekh B S, Weller S W. *J Catal*, 1977, **47**(1): 100

18 Manohar B, Reddy B M. *J Chem Technol Biotechnol*, 1998, **71**(2): 141

19 卢晗锋, 黄海凤, 陈银飞, 韩文锋, 刘华彦. 高校化学工程学报(Lu H F, Huang H F, Chen Y F, Han W F, Liu H Y. *J Chem Eng Chin Univ*), 2002, **16**(5): 509

20 Bielanski A, Harber J. *Catal Rev-Sci Eng*, 1979, **19** (1): 1

21 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论. 北京: 国防工业出版社(Wang J Q, Wu W H, Feng D M. *Introduction to Electron Energy Spectroscopy (XPS/XAES/UPS)*. Beijing: National Defence Ind Press), 1992. 544

22 Centi G, Perathoner S. *Catal Rev-Sci Eng*, 1998, **40**(1-2): 175

23 Narayana K V, Venugopal A, Rama Rao K S, Venkat Rao V, Khaja Masthan S, Kanta Rao P. *Appl Catal A*, 1997, **150**(2): 269