

文章编号: 1003-9015(2002)05-0509-05

甲苯氨氧化合成苯甲腈 VPO 催化剂研究

卢晗锋, 黄海凤, 陈银飞, 韩文锋, 刘华彦

(浙江省多相催化重点实验室, 浙江工业大学催化新材料研究室, 浙江 杭州 310014)

摘要: 用浸渍法制备了不同磷钒比(P/V)的 VPO 和 VPO/硅胶催化剂, 并用 XRD、FTIR、TPR 进行了表征, 在甲苯氨氧化制苯甲腈反应中考察了其催化性能。发现 P 的引入破坏了 V_2O_5 的晶态结构, 有效阻止活性晶粒生长。V=O 与 V-O-V 键在 P 作用下向催化剂内层移动, 并被高度扭曲, 催化剂表面生成磷酸盐物质, 晶格氧数量明显减少, 钒平均氧化态下降, 催化剂供氧能力减弱。活性测试表明, 催化剂 P/V 越高, 它对苯甲腈选择性也越好, 其中 V^{3+} 离子和 O^2- 空位扮演了重要的角色。认为 VPO 催化剂中内层 V=O 氧化-还原中心与 P-OH 的 B 酸中心共同形成了一个复合活性中心, P/V 比在 1 到 2 之间的 VPO/硅胶催化剂都具有较好催化性能。在 440 °C 时甲苯转化率达到 97%, 对苯甲腈的选择性达到 94%, 故在此温度时苯甲腈产率约为 91.2%。

关键词: VPO 催化剂; 氨氧化; 甲苯; 苯甲腈

中图分类号: O643.361; TQ246.7

文献标识码: A

1 引言

苯甲腈是合成农药、苯甲醛、苯甲酸、聚氨酯的原料, 以及是染料和涂料的中间体。甲苯氨氧化合成苯甲腈是目前最为有效的方法。由于现今对苯甲腈需求日益增大, 对合成生产工艺中催化剂催化性能要求越来越高。VPO 是一类重要的氧化和氨氧化催化剂, 最早使用于 C_4 烷烃氧化制马来酸酐反应中^[1-3], 随后便开始应用于各类烷基芳香烃氨氧化制腈反应中^[4-6]。目前对 VPO 催化剂在甲苯氨氧化制苯甲腈反应的应用研究报道较少, 且前人缺乏 P 引入后对催化剂影响作用的分析。现通过实验证明了 VPO 催化剂在甲苯氨氧化制苯甲腈反应中仍然具有很好的催化活性, 同时对不同 P/V 比制备的 VPO 催化剂进行了 XRD、FTIR、TPR 表征和分析, 解释了 VPO 催化剂具有较好活性的原因。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

按比例称取一定量 V_2O_5 、 H_3PO_3 , 水作溶剂, 盐酸羟胺作为还原剂, 加热回流, 得到深兰色溶液。加热蒸干溶剂, 放置在 100 °C 下干燥 10 小时, 然后在 500 °C 空气下焙烧, 制得 VPO 催化剂。负载 VPO 催化剂制备: 使用自制的硅胶(比表面积 $500m^2 \cdot g^{-1}$, 强度 $200kg \cdot cm^{-2}$, 孔径 $40 \sim 60 \text{ \AA}$)作为载体, 通过浸渍法把 VPO 负载到硅胶上。

2.2 催化剂表征

焙烧后 VPO 催化剂相态组成使用 XRD 表征, 采用岛津 b/max-III BX 射线衍射仪, Cu 靶 Ka。红外分析用 Nicolet 205FT-IR 光谱仪分析, 波数范围 $400 \sim 4000cm^{-1}$, 用 KBr 片压制样品, 测试温度 22°C, 相对湿度 50%。

TPR 分析实验装置由上海分析厂 1104G 色谱改装而成, 实验用气体为 6% H_2 +94% N_2 , 经 4 Å 分子筛和 402 脱氧剂脱水、脱氧。升温速率为 $10K \cdot min^{-1}$, 流出气体用热导池检测器检测。

2.3 催化剂活性测试

氨氧化甲苯反应在一个内径为 20mm 石英固定床反应器中进行, 反应原料气按一定摩尔比例(甲苯:

收稿日期: 2001-11-14; 修订日期: 2002-03-25。

作者简介: 卢晗锋(1978-), 男, 浙江东阳人, 硕士生。联系人: 陈银飞。

NH_3 : Air=1:10:40)混合后经预热进入反应器,进料空速为 1500h^{-1} ,反应进行 2h,产物经-10 的 4 级冷凝管冷凝后得到。产物含量用 102G 色谱分析,色谱固定液为 SN-30。检测器为热导池。

3 实验结果

3.1 XRD 表征

从图 1 中我们看到,当 $P/V=0$ 时 V_2O_5 的衍射峰很强。引入 P 以后,其衍射峰逐渐减弱, $P/V=1$ 时,出现少量 $\alpha\text{-VOPO}_4(\text{V}^{5+})$ 和 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{V}^{4+})$ 晶型,但大部分物质处于无定型态;当 $P/V=2, 3$ 时,出现少量较弱的磷酸盐衍射峰,没有发现有 VPO 相态的存在。说明 P 的引入,很快地破坏了大部分 V_2O_5 晶态结构,高 P/V 下没有形成新 VPO 的相态,在催化剂表面形成了磷酸盐物质。

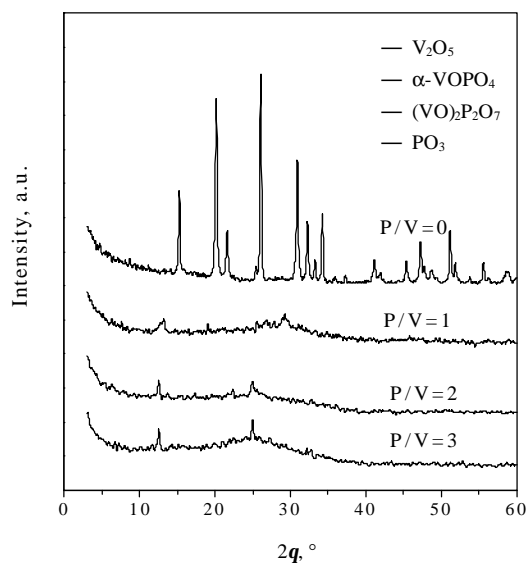


图 1 VPO 催化剂 XRD 图
Fig.1 XRD of VPO catalysts

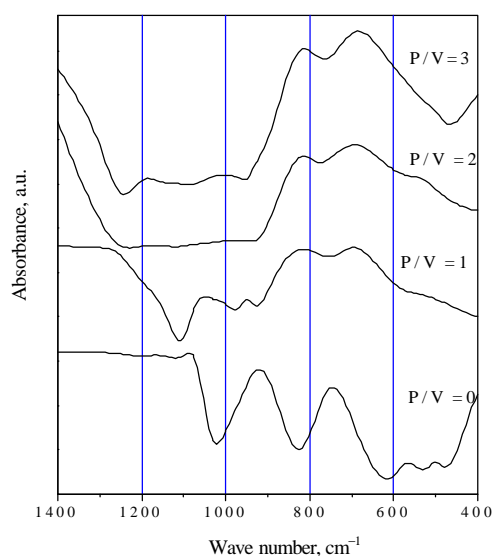


图 2 VPO 催化剂红外图
Fig.2 IR spectra of VPO catalysts

3.2 FTIR 表征

图 2 为不同 P/V 比 VPO 催化剂红外谱图。 $P/V=0$ 催化剂在 1025cm^{-1} 和 825cm^{-1} 处有两个强吸收峰,它们分别对应于 $\text{V}=\text{O}$ 键和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键振动。无定型样品中, $P/V=1$ 催化剂的 $\text{V}=\text{O}$ 吸收峰从 1020cm^{-1} 移到 980cm^{-1} , $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 吸收峰从 825cm^{-1} 移到 920cm^{-1} ,且峰强度显著下降。这两个吸收峰互相靠近,说明 P 的存在使 $\text{V}=\text{O}$ 和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键都发生了扭曲,两个键振动方式和能级接近。我们还看到在 790 处出现了一个新峰,这个峰为 $(\text{V}(\text{V}-\text{O}=\text{V}))$ 的振动峰。同时在 1100cm^{-1} 处出现一个强吸收峰,这个峰归属为焦磷酸盐 $\text{P}-\text{O}$ 键振动。 $P/V=2$ 的 VPO 催化剂上, $\text{V}=\text{O}$ 与 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 振动峰全部消失,只在 $1300\sim 950\text{cm}^{-1}$ 出现一个很大,很宽的吸收峰。其中 $950\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 处的峰为 $\text{V}-\text{O}$ 和 $\text{V}=\text{O}$ 共同作用的吸收峰,此时 $\text{V}=\text{O}$ 和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键已在同一处出峰。而 $1000\sim 1060\text{cm}^{-1}$ 峰为正磷酸盐 $\text{P}-\text{O}$ 振动, $1060\sim 1170\text{cm}^{-1}$ 则

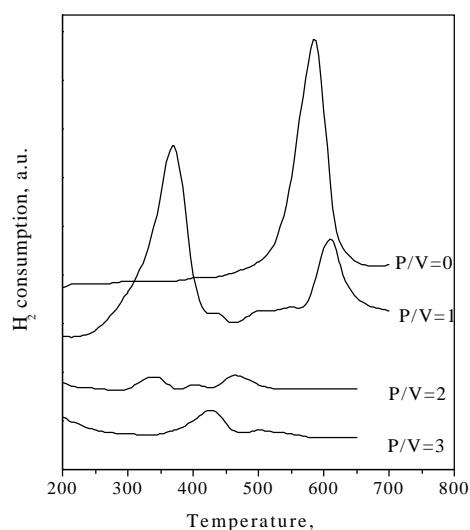


图 3 VPO 催化剂 TPR 图
Fig.3 TPR profile of VPO catalysts

是焦磷酸盐 P-O 振动, $1170\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 是三磷酸盐 P-O 振动, 金属磷酸盐 P-O 震动在 $1260\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 处。当 P/V 为 3 时, 磷酸盐密度进一步增加, 出现较大的金属磷酸盐吸收峰, 金属磷酸盐 P-O 键多于其它磷酸盐。

3.3 催化剂 TPR 还原性表征

图 3 为无负载 VPO 催化剂的 TPR 图, 其中纯 V_2O_5 只在 580 出现一个很大的还原峰, 说明在 V_2O_5 上只一种钒氧化态即 V^{5+} , 其相态单一, 这与 XRD 表征符合。当引入 P 后, P/V=1 时出现两个大还原峰, 分别在 370 和 610, 说明这种无定型催化剂存在两种数量较多的晶格氧物种, 且有两种氧化钒价态。而 P/V=2 时, 还原峰变得很小, 晶格氧数量明显减少, 但它却在 320、450 出现了二个还原峰, V 价态数有二个, 由于晶格氧数目的减少, 因此这二个价态应比较低。同时, 从图谱中还能看到, P/V=3 的催化剂其还原峰又变为一个, 在 415 处出峰, 说明大量 P 加入, 使催化剂晶格氧数量进一步减少, 其 V 的平均氧化态逐渐趋向于 V^{3+} 。

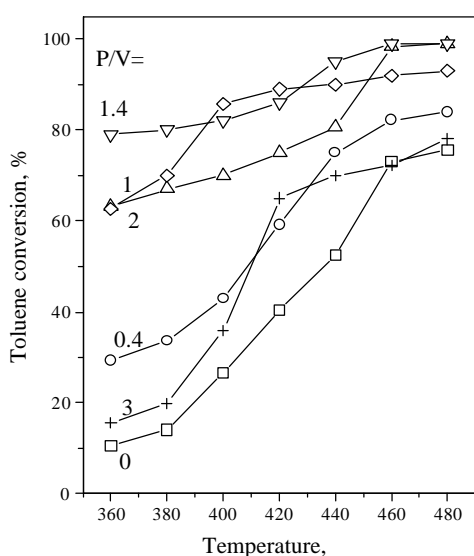


图 4 温度对 VPO/硅胶催化剂上甲苯转化率影响
Fig.4 Conversion at different temperature on VPO/silico-gel catalysts

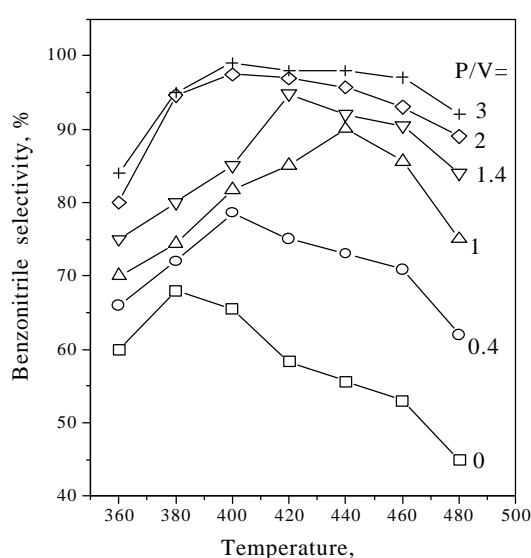


图 5 温度对 VPO/硅胶催化剂上苯甲腈选择性影响
Fig.5 Selectivity at different temperature on VPO/silico-gel catalysts

3.4 催化剂活性测试

图 4、5 分别是在不同 P/V 比 VPO/硅胶催化剂上甲苯转化率和苯甲腈选择性随温度变化的曲线。从图 4 可知, 随着温度升高, 甲苯转化率都明显上升, 在 460 时甲苯转化率都能达到 65% 以上, 但在低温下, 甲苯转化率较低, 如 V_2O_5 /硅胶在 360 下转化率只有 12%。P 在催化剂中的作用是非常明显的, 当 P/V=1 时, 其 360 转化率就达到了 63%, 而 P/V 比为 1.4 的 VPO/硅胶催化剂 360 达到了 80%, 440 时甲苯转化率就接近 97%。但是在 P/V 超过 2 时其甲苯转化率就开始显著下降, 高 P/V 催化剂在低温区对温度很敏感, 如当 P/V=3 反应温度由 360 升到 420, 转化率从 15% 升到 60%, 变化很快, 随后就趋向于平缓。从图 5 中看到催化剂选择性随着 P 增加而增加, 催化剂中磷酸盐物质对苯甲腈有很好的选择性。苯甲腈选择性在低温区选择性较差, 随温度上升其选择性增加后下降, 存在一个极大值。P 含量较多的催化剂在高温段均能维持较高的选择性。

4 讨论

VPO 催化剂的 XRD 图证明, P 加入使 V_2O_5 晶态结构破坏, 催化剂表面形成无定型磷酸盐物质, 本

来暴露在外层的 $V=O$ 向内层移动。P/V 越高, 催化剂中无定型物质越多, 表面 B-酸位增多。催化剂表面 $V=O$ 物种的活动性主要依靠催化剂结构无序性, 无定型物种的增多, 增强了 $V=O$ 的活动性。同时在红外光谱中也发现, P/V 为 1 时出现一个较大的焦磷酸 P-O 峰, 而 $V=O$ 与 $V-O-V$ 键由于被 P 覆盖后向催化剂体相移动, 并且两个键发现被极大地扭曲, $V=O$ 向低位移动, $V-O$ 键向高位移动, 这两个振动能级开始接近。当 P/V=2 时, 这两个键都在 $950\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 处出峰。说明了在高 P/V 下, $V=O$ 没有暴露在催化剂表面, 在催化过程中 VPO 催化剂中内层的 $V=O$ 扮演着重要角色。Manohar^[7]认为在高 P/V 下, 催化剂表面会形成层状结构的磷酸盐物质, 这些物质可以激活反应物分子进行脱氢反应。

TPR 图显示催化剂还原峰强度由于 P 加入而减少, 平均氧化态下降。当 P/V=2、3, 其还原峰强度很小, 可被还原的晶格氧很少, 其平均氧化态很低, 这与 Nakamura^[1]等人研究结果一致。同时 P 含量的增多, 催化剂还原温度下降, 从而说明了无定型的 V_xO_y 比晶态的 V_xO_y 更易被还原^[8], 但还原峰变得很小, 因此在高 P/V 比的 VPO 催化剂中, 可自由移动晶格氧非常有限, 同时拥有较多的 O^{2-} 空位, 有效地限制了其在氨氧化中的过度氧化, 催化剂供氧能力减弱, 活性下降, 但氧的活动性同时增加。当 P/V=1 时, 还原峰出现两个, 可以肯定它存在着两种形式的晶格氧。据 Nakamura^[1]对 VPO 催化剂在不同 P/V 比下价态的分析得到, P/V=1 的两种 V 价态在 $V^{5+}\sim V^{4+}$ 之间。P/V=2 时, 出现二个还原峰, 它的两种 V 平均氧化价态在 $V^{3+}\sim V^{4+}$, 产生较多的 V^{3+} 离子。P/V=3 时还原峰只出现一个, 说明在高 P/V 下, V 平均氧化态开始接近于 V^{3+} , 可移动的晶格氧很少, V^{3+} 离子在催化剂中占主导作用, 而 V^{3+} 离子提高催化剂选择性具有很好的作用^[9]。Ferreira^[10]等人认为 V^{4+} 是催化剂完全氧化活性中心, 而不进行选择性氧化。Hutchings^[11]则认为 V^{4+}/V^{5+} 协同作用才是催化剂的活性中心, 这种 V^{4+}/V^{5+} 的活性晶态结构是在反应过程中形成的, 反应具体条件创造了不同的催化活性位。从 TPR 图中, P/V=1 的催化剂钒价态在 $V^{4+}\sim V^{5+}$ 之间, 同时 XRD 图也证明了生成了 $(VO)_2P_2O_7(V^{4+})$ 和 $\alpha\text{-VOPO}_4(V^{5+})$ 的晶型, 用 Hutchings 的理论可以解释这一催化剂有较好催化性能的原因。但是 P/V=2、3 的催化剂的钒价态小于 V^{4+} 同样有活性, 就无法说明 V^{4+}/V^{5+} 活性中心起作用。

结合表征和催化剂催化性能, 可以看到磷酸盐的存在明显提高了反应对苯甲腈选择性, 适量的 P/V 比可以大大的提高反应转化率。我们认为 P 加入首先使催化剂表面 B 酸位增多, 易于吸附反应物料, 并成功地进行氨氧化第一步反应脱氢, 加快反应速率。同时 P 加入使得产生较多 V^{3+} 离子和 O^{2-} 空位, O^{2-} 空位与 L 酸位功能相似, 可以加快 O_2 吸附和活化生产 O^- 离子, 其对氧化反应有特殊活性, 有利于提高反应对苯甲腈的选择性。在高 P/V 催化剂中, 低温段活性对温度敏感, 说明催化剂中晶格氧数量减少后其再氧化能力下降, 当反应温度升高, 加快了催化剂再氧化和供氧能力, 因此活性在低温段增加快, 但是毕竟催化剂晶格氧数量有限, 因而在高温段, 活性变化不大。苯甲腈选择性和甲苯转化率都较好的为 P/V=1.4 催化剂。

苯甲腈反应中较关键的步骤是甲基上 C-H 键断裂, 它是整个反应的速率控制步骤, 而这一步反应是发生在催化剂酸性位的。VPO 催化剂之所以比 V_2O_5 有较好的催化性能, 是因为于 V-OH 酸性没有 P-OH 强, 且 P 只是一个脱氢中心, 不充当其它角色, 而 V_2O_5 催化剂脱氢和氧化-还原都在 $V=O$ 上完成。因此我们认为 VPO 催化剂中内层 $V=O$ 活性氧中心和 P-OH 的 B 酸中心组成了一个复合活性中心, 进行 Redox 循环。

5 结 论

P 引入, 使 VPO 催化剂晶态结构破坏, 呈现无定型态。硅胶载体使得 VPO 催化剂内层活性位充分暴露; 过量 P 存在, 使催化剂表面形成磷酸盐物质, $V-O$ 键向内层移动, 供氧能力减弱, 对苯甲腈的选择性起到很好作用, 但同时限制了催化剂活性。合适的 P/V 有较好的催化性能是因为内层的 $V=O$ 氧化活性中心与 P-OH 的 B 酸中心共同组成了氨氧化反应的一个复合催化活性中心。P/V=1~2 之间的 VPO/硅胶催化剂均具有较好的催化性能, 其苯甲腈最好产率在 440 时达到 91.2%。

参考文献：

- [1] Michihiro Nakamura, Koichiro Kawai, Yuzuru Fujiwara. The structure and activity of vanadyl phosphate catalyst [J]. **J Catal**, 1974, 34: 345-355.
- [2] Hodnett B K. Vanadium-phosphorus oxide catalysts for the selective oxidation of C₄ hydrocarbons to maleic anhydride [J]. **CATA REV—SCI ENG**, 1985, 27(3): 373-424.
- [3] Gabriele Centi, Ferruccio Trifiro. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C₄ hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide [J]. **Chemical Reviews**, 1988, 87(1).
- [4] Martin A, Lucke B, Seeboth H. Ammoxidation of picoline on vanadium phosphate catalysts [J]. **Appl Catal**, 1989, 49: 205-211.
- [5] Martin A, Lucke B. Ammoxidation and oxidation of substituted methyl aromatics on vanadium-containing catalysts [J]. **Catalysis Today**, 2000, 57: 61-70.
- [6] HUANG Chi(黄驰), ZHENG Qiong(郑穹), XIE Guang-yong, *et al.* (谢光勇等) Ammoxidation of 2,6-dichlorotoluene on silica supported vanadium-phosphorus oxide catalyst(硅胶负载钒磷氧化物催化 2,6-二氯甲苯氨氧化反应)[J]. **Chinese Journal Catalysis** (催化学报), 1999, 20(6): 679-680.
- [7] Manohar B, Reddy B M. Ammoxidation of 3-picoline to nictinonitrile over vanadium phosphorus oxide-based catalysts [J]. **J Chem Tech Biotchnol**, 1998, 71: 141-146.
- [8] Yoshiro Nakagawa, Takehiko Ono, Hisashi Miyata. Infrared and X-ray diffraction investigations of nicotinamide by B-picoline ammoxidation over MoO₃ and CuO oxide catalysts [J]. **J Chem Soc, Faraday Trans**, 1983, 79: 2929-2936.
- [9] Cavani F, Ligi S, Monti T, *et al.* Relationship between structural/surface characteristics and reactivity in *n*-butane oxidation to maleic anhydride. The role of V³⁺ species [J]. **Catalysis Today**, 2000, 61: 203-210.
- [10] Ferrira R G, de Oliverra P G P, Noronha F B. The effect of the nature of vanadium species on benzene total oxidation [J]. **Appl Catal B:Environmental**, 2001, 29: 275-283.
- [11] Graham J, Hutchings, Arnold Desmartin-chomel, Rene Oller. Role of the product in the transformation of a catalyst to its active state [J]. **Nature**, 1994, 368: 41-45.

Ammoxidation of Toluene to Benzonitrile on VPO Catalysts

LU Han-feng, HUANG Hai-feng, CHEN Yin-fei, HAN Wen-feng, LIU Hua-yan

(Heterogeneous Catalysis Key Laboratory of Zhejiang Provinces, Chemical Engineering Institute,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: VPO and VPO/Silica-gel catalysts with a variety of phosphorus content were prepared and characterized by XRD, FTIR and TPR. Ammoxidation of toluene to benzonitrile was also investigated on those prepared VPO/silica-gel catalysts. It was found that V₂O₅ crystal is destroyed sharply with P-adding, V=O and V-O-V bond are distorted and moves to the inside of VPO catalysts, on the surface of catalysts produce some phosphates; The quantity of the lattice oxygen and average oxidation number of vanadium ions decrease, however the activity of the lattice oxygen is enhanced. Correlation of the phase composition and catalytic activity indicated that VPO/silica-gel with P/V=1~2 has better catalytic performance, and the more phosphates content, the higher selectivity in ammoxidation of toluene, which V³⁺ make a important role. It was proposed that the oxidation-reduction center V=O on internal layer of catalysts and the acidic site center P-OH compose a complex activity center. The maximal activity and selectivity in ammoxidation arrive at 97% and 94% respectively at 440 °C, and the yield of benzonitrile can be 91.2%.

Key word: VPO catalysts; ammoxidation; toluene; benzonitrile