

学校编码: 10384

分类号:

密级:

学 号: 200225079

UDC:

厦门大学理学硕士学位论文

甲、乙苯选择氧化钒基催化剂的研究
Selective Oxidation of Toluene and Ethylbenzene over
Vanadium-Based Catalysts

汪 小 强

指导老师: 袁友珠 教授

申请学位级别: 硕 士

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2005.7

论文答辩日期: 2005.7

学位授予单位: 厦门大学

答辩委员会主席:

评阅人:

厦门大学化学系

2005 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究结果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	I
Abstract	III

第一章 绪言

1.1 研究背景及意义	1
1.2 甲苯气相氧化的国内外研究概况	3
1.2.1 钒基催化剂体系	4
1.2.2 钼基催化剂体系	12
1.3 甲、乙苯液相氧化的研究概况	14
1.3.1 空气（氧气）作氧化剂	14
1.3.2 过氧化物作氧化剂	17
1.4 本文的思路与设计	20
参考文献	22

第二章 实验部分

2.1 原料和试剂	28
2.2 表征方法	29
2.2.1 BET 表征	29
2.2.2 XRD 表征	29
2.2.3 <i>In situ</i> XRD 表征	29
2.2.4 H ₂ -TPR 表征	30
2.2.5 NH ₃ -TPD 表征	30
2.2.6 Raman 表征	30

2.2.7 HRTEM 表征	31
2.2.8 FT-IR 表征	31
2.3 催化剂的制备	31
2.3.1 MCM-41 载体的合成	31
2.3.2 SBA-15 载体的合成	32
2.3.3 负载型钒氧化物 VO _x /SBA-15 催化剂的制备	33
2.3.4 掺杂碱金属助剂催化剂的制备	33
2.3.5 VPO 催化剂的制备	33
2.4 催化反应	34
2.4.1 液相氧化反应	34
2.4.2 气相氧化反应	35
2.5 产物计算分析方法	36
2.5.1 液相氧化反应	36
2.5.2 气相氧化反应	37
参考文献	39

第三章 钒基催化剂在双氧水存在下对甲、乙苯液相选择氧化的研究

3.1 催化反应性能	40
3.1.1 不同催化剂对甲、乙苯选择性氧化的影响	42
3.1.2 双氧水用量对反应活性的影响	42
3.1.3 反应温度对 VPO 催化剂甲苯选择氧化反应活性的影响	44
3.1.4 不同反应介质下 VPO 催化剂对甲苯选择氧化的反应活性	45
3.2 催化剂的表征研究	45
3.2.1 XRD 表征	45
3.2.2 <i>In situ</i> XRD 表征	46

3.2.3 FT-IR 表征	48
3.2.4 H ₂ -TPR 表征	48
3.3 反应机理初探	50
3.4 结论	51
参考文献	52

第四章 钒氧化物负载型催化剂的甲苯气相选择氧化催化性能

4.1 V ₂ O ₅ 、VPO 与负载型 VO _x /SBA-15 催化性能的比较	54
4.2 钒源的影响	56
4.3 钒负载量对反应活性的影响	56
4.4 掺杂不同碱金属对催化剂催化性能的影响	58
4.5 钾盐的影响	58
4.6 硫酸钾含量的变化对 VO _x /SBA-15 催化剂催化性能的影响	59
4.7 载体对催化剂催化性能的影响	59
4.8 温度的影响	61
4.9 小结	62
参考文献	63

第五章 负载型钒氧化物催化剂的表征研究

5.1 前言	65
5.2 N ₂ 吸脱附表征	65
5.3 XRD 表征	69
5.3.1 VO _x /SBA-15 催化剂	69
5.3.2 K-VO _x /SBA-15 催化剂	70
5.3.3 反应后催化剂的表征	72

5.4 Raman 表征	74
5.5 H ₂ -TPR 表征	76
5.6 NH ₃ -TPD 表征	77
5.7 HRTEM 表征	78
5.8 小结	78
参考文献	82
硕士在学期间发表的论文	85
致谢	86

摘要

本论文以研究甲、乙苯的液相氧化和甲苯的气相选择氧化为目标反应，研究了钒基催化剂的合成、表征和催化性能，论文共分为两大部分。

第一部分研究了在双氧水存在下若干钒基催化剂对甲、乙苯液相氧化的催化性能。结果表明，在乙腈为溶剂的反应体系中，所研究的钒基催化剂包括 VPO、VOPO₄、V₂O₅、VO(acac)₂ 和 NH₄VO₃ 等均表现出以苯甲醛为甲苯选择性氧化主产物和以苯乙酮为乙苯选择性氧化主产物的反应结果；从反应活性和主产物选择性来看，按以下顺序递减：VPO > V₂O₅ > VOPO₄ ~ VO(acac)₂ > NH₄VO₃。对于具有 (VO)₂P₂O₇ 晶相的 VPO 催化剂，对甲苯选择性氧化主产物苯甲醛的最高选择性为 58.8%，乙苯选择性氧化主产物苯乙酮的最高选择性为 67.8%；其催化性能与 P/V 比、焙烧条件、双氧水用量、反应溶剂等有关。从已有的实验结果推测，钒基催化剂在双氧水存在下的甲、乙苯选择氧化反应与 V⁵⁺/V⁴⁺ 的“氧化-还原”作用密切相关。

论文的第二部分考察了浸渍法制备的负载型 VO_x 催化剂上甲苯气相选择氧化反应性能，并采用 N₂ 吸脱附、XRD、Raman、H₂-TPR、NH₃-TPD、HRTEM 等表征手段对催化剂结构、氧化还原性和酸碱性等进行了研究。结果表明，以 SBA-15 为载体的催化剂表现出较高的催化活性和苯甲醛选择性。在较低的钒负载量时，主要以单核钒物种存在，钒氧化物变得易于还原，有助于苯甲醛选择性的提高；随着钒负载量的增加，可能伴随 VO_x 小簇的生成和长大，催化剂活性增加，但苯甲醛选择性下降。添加钾盐可改变催化剂表面钒氧化物的性质，部分钒氧化物以 KVO₃ 形式存在于催化剂表面，降低了催化剂的可还原性，使催化剂活性降低，但苯甲醛的选择性得以提高。

关键词： 甲苯，乙苯，选择氧化，VPO，H₂O₂，SBA-15，负载型 VO_x 催化剂

Abstract

This dissertation sets the selective oxidation of toluene and ethylbenzene as the objective of study, focusing on the synthesis, characterization and catalytic performance of vanadium-based catalysts, and is composed of two parts.

In the first part, the selective oxidation of toluene and ethylbenzene using hydrogen peroxide over vanadium-based catalysts such as VPO, VOPO₄, V₂O₅, VO(acac)₂, NH₄VO₃ have been studied. These catalysts were found to be active for the oxidation of toluene and ethylbenzene to benzaldehyde and acetophenone as the main products in acetonitrile solvent, respectively. The activity and selectivity, however, in a sequence of decrease order, was found to be followed as: VPO > V₂O₅ > VOPO₄ ~ VO(acac)₂ > NH₄VO₃. The highest selectivities for benzaldehyde from toluene and acetophenone from ethylbenzene were 58.8% and 67.8% over VPO catalyst with P/V=1.1 (molar ratio) in acetonitrile solvent, respectively. The catalytic performance of VPO with (VO)₂P₂O₇ phase was affected by the molar ratio of P/V, hydrogen peroxide amount, solvent property and temperature. The active center for the oxidation was believed to be (VO)₂P₂O₇ sites (V⁴⁺) in the combination with dynamic V⁵⁺ sites involving a reversible redox cycle.

In the second part, the catalytic performance of a series of supported VO_x catalysts prepared by conventional impregnation method has been studied for gas-phase selective oxidation of toluene. The structure properties of the catalysts have been characterized by means of N₂-adsorption/desorption, XRD, Raman, H₂-TPR, NH₃-TPD and HRTEM. The results showed that the vanadium

oxide species supported on SBA-15 exhibited higher catalytic activity and benzaldehyde selectivity. The surface VO_x species which mainly existed in monomeric formation in the case of lower vanadium loading showed a lower reduction temperature and better selectivity to benzaldehyde. The low-oligomeric VO_x domains might be formed at higher vanadium loading, presenting higher activity but lower selectivity to benzaldehyde. The addition of potassium salts changed the properties of VO_x species, resulting in the formation of KVO_3 species at the surfaces. The $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ catalyst modified by potassium salt K_2SO_4 showed decreases in reducibility, acidity and catalytic activity but was beneficial for the benzaldehyde selectivity.

Keywords: VPO, H_2O_2 , toluene, ethylbenzene, liquid oxidation, gas oxidation, SBA-15

第一章 绪言

1.1 研究背景及意义

烃类选择氧化在石油化工中占有极其重要的地位。通过催化过程生产的各类有机化学品中，催化选择氧化生产的产品约占 25%。虽然目前已有不少烃类的催化氧化成功实现了工业化，但不容忽视的是其中仍有许多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。使用清洁的氧源，高选择性地催化氧化制取目的产物成为当今研究的热点。

芳烃选择氧化制含氧化物如甲苯选择氧化制苯甲醛，理论上是研究芳烃选择氧化反应的典型，应用上是制造苯甲醛的重要工艺途径，从反应工艺上可分为气相选择氧化和液相选择氧化。甲苯的气相氧化，就反应机理而言，符合经典的 Mars-Van Krevelen 氧化还原机理^[1,2]，它包括两个主要的过程，即：(1) 气相的烃分子与高价态金属氧化物催化剂表面上的晶格氧（或吸附氧）作用，烃分子被氧化成目的产物，晶格氧参与反应，催化剂上的金属氧化物被还原成较低价态；(2) 气相氧将低价态的金属氧化物氧化到初始高价态，补充晶格氧，完成氧化-还原循环。

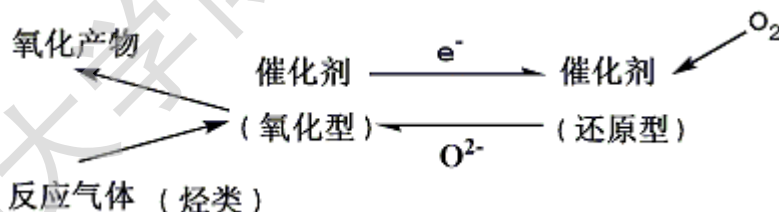


图 1.1 Mars-Van Krevelen 氧化还原机理

Figure 1.1 Mars-Van Krevelen redox mechanism

甲苯的催化氧化伴随着 3 个平行的反应路线：(1) 进攻甲基并随之将其氧化；(2) 进攻甲基并随之形成双偶合物，然后再进一步氧化；(3) 直接氧化芳环。其中路线 (1) 是甲苯催化氧化的主要途径。

S. L. T. Andersson^[3]在仔细研究甲苯空气氧化“反应网络”的基础上，从有机化学和多相催化的角度提出了代表性的两种反应机理：氢转移机理和电子转移机理。在以上两个反应机理中，第一步都是苯环与金属氧化物催化剂表面形成 π 络合物，第二步是转移一个质子而后形成 σ 络合物，而最终 σ 键的断裂位置决定了产物的组成，当然还伴随着路线 2 和路线 3 的副反应。

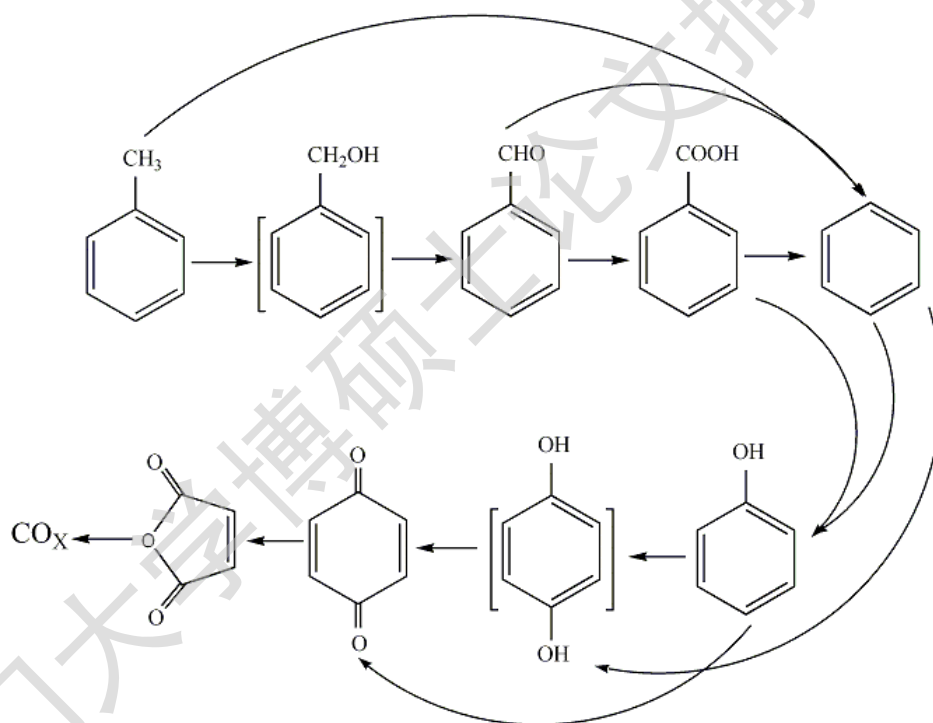


图 1.2 甲苯催化氧化的主要反应路线

Figure 1.2 The most important reaction path in the catalytic oxidation of toluene

液相氧化法的特点在于反应条件温和、醛的选择性好、生产效率高。与甲苯的气相氧化法相比，在温和条件下如何高效地使液相甲苯直接氧化成醛也是非常有意义和具有竞争性的方法之一。

苯甲醛是最简单、也是工业上最重要的芳香醛^[4]。苯甲醛因其醛基非常活泼，可进行加氢、缩合、歧化等多种反应，而作为多种精细化工的中间体，广泛应用于食品、医药、日化及有机合成等领域。国内的苯甲醛生产以亚苄基二氯水解法为主，但从产品的使用要求、设备腐蚀、环境污染和规模效应来考虑，需要改进和更新换代。

1.2 甲苯气相氧化的国内外研究概况

甲苯气相选择氧化制苯甲醛是烃类气相氧化研究当中最为广泛的反应之一，对于研究一个复杂反应系统所包含的氧化动力学、最适宜反应器和操作条件来说，甲苯气相氧化是一个典型的反应^[5]。迄今为止，对于甲苯气相氧化制苯甲醛的研究已经作了大量工作，所涉及的催化剂绝大多数是金属氧化物，按其组成和在周期表中的位置，大致上可以分为简单氧化物、过渡金属复合氧化物和含稀土元素复合氧化物以及含其它元素的复合氧化物等。综合起来，金属氧化物对甲苯氧化的催化活性依次是 $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{U}_3\text{O}_8 > \text{NiO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2 > \text{ThO}_2 > \text{WO}_3 > \text{ZnO} > \text{SnO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Ta}_2\text{O}_5 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2 > \text{Sb}_2\text{O}_3$ ，但从前人的研究结果来看，仅使用简单氧化物作催化剂，得到的苯甲醛产率一般是很低的。

已报道的性能较好的甲苯气相选择氧化制苯甲醛催化剂大多为复合氧化物。氧化物之间的相互作用，生成新的晶格，成为活性中心，或者通过相互作用成为多功能催化剂。相比之下，钒基和钼基的复合氧化物对甲苯的选择氧化展现了较好的催化性能。

1.2.1 钒基催化剂体系

钒基催化剂被广泛应用于甲苯选择氧化制苯甲醛的反应体系中, 选用合适的载体和添加适当的助剂, 都可能有利于苯甲醛的选择性。

众多研究表明^[6,7], 选择氧化产物或完全氧化产物的趋向取决于催化剂表面上不同形式的活性氧物种。而氧物种(吸附氧或晶格氧)与钒基催化剂表面上活性金属钒的类别是密切相关的, 一般认为, 钒基催化剂上晶格氧在烃类气相氧化反应中扮演了活性氧或选择性氧物种的角色。

表 1.1 钒基催化剂上烃类氧化反应的可能氧物种类别^[8-19]

Table 1.1 Proposed selective forms of oxygen in hydrocarbon oxidation over vanadium-containing catalysts

反应	催化剂	氧物种	方法
甲烷-甲醛	V ₂ O ₅ /SiO ₂	晶格氧	
甲烷-甲醛	V-Carbosil	吸附氧+晶格氧	TAP
甲烷-甲醛	V ₂ O ₅ /TiO ₂ /SiO ₂	气相氧	Kinetics/TPR
乙烷-乙酸	VPO _x /TiO ₂	晶格氧	Kinetics
丙烷-丙稀	V/MgO	吸附氧+晶格氧	TAP
丙烷-丙稀	(VO) ₂ P ₂ O ₇	吸附氧+晶格氧	TAP
丙烷-丙稀氧	VSb _x O _y	晶格氧, 不同位点	TAP
丁烷-马来酐	(VO) ₂ P ₂ O ₇	晶格氧	TAP
		吸附氧+晶格氧	TAP
		吸附O ₂	Kinetics

1986年, 瑞典的 B. Jonson 等^[20, 21]使用不同负载量的 V₂O₅/Al₂O₃-C

催化剂,发现甲苯氧化的活性(按每克钒计算)随钒负载量的增加而增大,小于 0.5 wt%的钒时,没有苯甲醛生成,钒含量为 10 wt%时,苯甲醛的选择性陡增至 29%。负载量的不同,引起金属氧化物在载体上分散度和分散形态的不同,从而使得反应速率有所变化。

日本学者 K. Mori 等^[22]研究了 V_2O_5 和负载型 V_2O_5/TiO_2 和 V_2O_5/Al_2O_3 催化剂上甲苯气相氧化反应的催化性能。不同接触时间下的结果显示,在钒氧化物催化剂上甲苯选择氧化为苯甲醛、苯甲酸、马来酸酐和完全氧化为碳氧化物的反应步骤是平行进行的。催化剂表面上的 $V=O$ 起着活性氧的作用,其数量决定了催化剂的活性;尽管氧化产物的选择性不受钒氧化物氧化态的影响,但对选择氧化反应,催化剂的表面氧化产物的选择性有很大的影响。

B. I. Whittington 等^[23]制备并表征了一系列的钒基催化剂(V-Si; V-ZSM5; V-Aerosil 90; VAPO-5; $V_2O_5/AlPO_4-5$; $V_2O_5/石英$)。 $N_2/O_2=69/31$,反应温度在 573 K-823 K 之间。发现使用钒基催化剂得到的主要是完全氧化产物,甲苯转化率小于 20%,苯甲醛的选择性均低于 9%。甲苯气相氧化的产物分布如表 1.2 所示。

V/Ti 催化剂是近年来国内外研究较热的体系,美国、欧洲、日本等各国都在进行基础理论研究,为甲苯气相氧化制苯甲醛的工业化提供了广泛的理论支持。L. Kiwi-Minsker 课题组在这方面进行了大量且深入的研究^[24-30]。譬如利用原位拉曼光谱观察了球磨的 V_2O_5 和 TiO_2 混合物在焙烧条件下钒物种的形成过程,表明在空气气氛下焙烧,钒物种在 TiO_2 表面快速分散(1-3 h),接着经历较慢的过程(30-45 h)逐步形成了单层分布的钒物种。又如,还利用原位拉曼、HRTEM 和 XPS 等手段研究了 V/Ti 催化剂在制备过程中 V_2O_5 和 TiO_2 的相互作用,研究结果表明, V_2O_5 和 TiO_2 的相互作用导致了四面体配位的单核钒物种的生成,V-O-Ti 键中的桥

表 1.2 含钒催化剂上甲苯气相氧化的产物分布

Table 1.2 Products from gas-phase oxidation of toluene over vanadium-containing catalysts

催化剂	反应温度 (K)	WHSV /h ⁻¹	选择性 (mol%) ^{a,f}			
			碳氧化物 ^d	苯甲醛	苯甲醛+ 苯甲酸	烷基二苯基甲烷
V-Si	573	1.53 ^b	94	6.1		
	667	1.53 ^b	95	4.5	0.1	
V-Aerosil 90	623	1.8 ^b	96	3.3		0.5
	673	1.79 ^b	94	6.0		0.1
V-ZSM5	623	2.16 ^b	93	3.6	2.5	0.7
	672	2.32 ^b	99		1.0	
0VAPO-5	621	1.73 ^b	99	0.3		
	674	2.12 ^b	99	0.4	1.0	
	670	8.34 ^c	99	0.4	0.7	
V ₂ O ₅ /AlPO ₄ -5	621	2.48 ^b	98	1.2	0.4	
V ₂ O ₅ /石英	673	1.98 ^b	90	7.9		
	674	7.75 ^c	91	8.5	0.7	

^aC₁-C₃烃不存在; ^bO₂/toluene=7/1; ^cO₂/toluene=2/1; ^d≥80 mol% CO₂; ^f甲苯转化率 ≤20%

氧物种决定了催化剂的催化活性，而单核钒物种则有助于苯甲醛和苯甲酸的选择性的提高。干燥的焙烧气氛利于单核钒物种的快速生成，潮湿的焙烧气氛则会使得 V₂O₅ 无定形化。焙烧过的催化剂活性明显高于未焙烧过的催化剂，但对于苯甲醛和苯甲酸的选择性没有影响，而催化剂的活性主要取决于单层分布的钒物种。上述研究者在稳态和瞬态条件下分别研究了

甲苯氧化的平行-连续反应细节, 获得的主要结果包括: 不同的氧物种参与了甲苯的完全和选择氧化; 反应中观察到了结碳的产生, 平均化学成分为 $C_{2n}H_{1.1n}$; 结碳的产生量与焙烧过程及钒含量无关, 但其产生将导致催化剂的失活。进一步深入研究 V/Ti 氧化物催化剂的酸碱中心、钒表面结构对催化剂活性和失活的影响后发现, 甲苯在氧化态催化剂上(无气相氧)的亲核氧有利于苯甲醛的生成, 钒表面钾的加入有助于氧亲核性的增加, 从而提高苯甲醛的选择性。简而言之, 催化剂表面碱性的增加, 不仅使得催化剂活性降低, 而且催化剂易失活, 因此需要优化反应条件。作者等并且对接枝和浸渍法制备的 V/Ti 催化剂的甲苯氧化瞬态动力学进行了比较: 认为 V^{4+} 是形成亲电氧物种的中心, 而亲电氧物种会引起甲苯的深度氧化; 催化剂表面上的亲核氧物种有利于苯甲醛的形成, 其中接枝法制备的催化剂在瞬态条件下反应初始时对苯甲醛的选择性接近 100%。

S. Larrondo 等^[31,32] 用五价钒氧化物、三价铈氧化物、四价钛氧化物制备了 $VSb_{1-x}Ti_xO_4$ 复氧化物 ($x=0, 0.1, 0.2$ 和 0.4), 并以甲苯气相氧化成苯甲醛的反应来研究催化剂结构和催化性能的关联。样品中有 10% ($x=0.1$) 和 20% ($x=0.2$) 钛时具有最高的催化活性, 当钛含量达到 40% ($x=0.4$) 时催化活性迅速下降。XRD 结果表明样品中钒氧化物成为单独的一相, 可能是导致催化剂的活性较差的原因之一。TPR 结果表明, 催化剂中的钛取代铈从而改变了钒铈相的氧化还原性能。含 10% 和 20% 钛的样品中钒铈比大于理论计算值。在此基础上, 作者等研究了催化剂 $VSb_{0.8}Ti_{0.2}O_4$ 上甲苯的氧化动力学, 推测反应包含了三个步骤: 甲苯部分氧化成苯甲醛、苯甲醛连续氧化为二氧化碳、甲苯平行氧化为二氧化碳。根据由反应机理估算的氧化还原反应动力学参数推测, 反应温度将在很大程度上影响产物的分布。

德国学者 F. Konietzki^[33] 通过溶胶-凝胶法制备了负载隔离钒中心的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库