

助剂的引入对多组分 V-Cs-Cu-Tl 催化剂反应性能的影响

陈敏* 郑小明

(浙江大学化学系, 杭州 310028)

在钒基催化剂上考察了助剂铈、铜、铊的引入对制取对叔丁基苯甲醛的反应性能的影响,并用扫描电镜、ICP 等技术对其进行了表征。实验结果表明添加助剂铈后,目的产物对叔丁基苯甲醛的选择性提高,而对叔丁基甲苯的转化率影响不大;添加铜后对反应活性和选择性提高都有利;添加铊后的催化剂反应性能更优于添加其它助剂,获得了转化率大于 12mol%、选择性大于 80mol% 的好结果,该催化剂稳定运转 365 小时后催化性能保持不变,是一种很有工业应用前景的催化剂。

关键词: 助剂 对叔丁基苯甲醛 反应性能

分类号: O625.41

对叔丁基苯甲醛是重要的化工原料,精细化工以及食品行业对其需求量很大。传统的制取对叔丁基苯甲醛的主要方法是通过甲苯同系物的卤化水解、电解氧化、以及液相催化等生产工艺来取得。这些方法的弊端主要有:(1)废水难以处理,对环境造成极大污染,(2)设备腐蚀严重,(3)产物难分离,产率低^[1-3]。迄今为止国内外已有一些关于甲苯气相催化氧化制苯甲醛的报导,而用气相催化氧化制对叔丁基苯甲醛的报导还未见到,这主要由于其目的产物的选择性较低而难以实现^[4,5]。本文通过在钒基催化剂中添加不同阳离子来调变催化剂的反应性能,结果发现合适的助剂对催化剂的组成与催化活性以及选择性之间有良好的顺变关系,最后筛选出活性、选择性均佳的 VC₅CuTl/TiO₂·SiC 催化剂,并采用 SEM、ICP 等实验技术对催化剂进行了表征,初步分析了添加不同助剂的作用机理。

1 实验

1.1 催化剂制备

催化剂采用浸渍法制备。称取一定量 TiO₂·SiC 载体(浙江省明矾利用研究所提供,其中 TiO₂ 为金红石型),加入到一定浓度的草酸氧钒溶液中,使之充分浸渍后炒干,然后置于马福炉中 250℃ 保温 2 小时,最后在 600℃ 气氛中焙烧 5 小时,由此制得单组分 V₂O₅/TiO₂·SiC 催化剂。在此基础上以 V 摩尔数为基准,添加一定量的 Cs、Cu、Tl 金属离子。

1.2 活性评价

反应活性评价采用直径为 7mm 的固定床不锈钢反应管,催化剂装量 3mL,原料对叔丁基甲苯由微量注射泵注入预热管内汽化与空气混合后进入催化反应床,反应产物用丙酮吸收并采用 SQ-206 型气相色谱仪(FID)分析,以蔡为内标物。

1.3 催化剂表征

SEM 分析:利用日本 X-570 型扫描电镜观察催化剂表面形貌,并由 EDAX9900 能谱仪进

收稿日期:2000-12-11。收修改稿日期:2001-03-12。

* 通讯联系人。

第一作者:陈敏,女,42岁,副教授;研究方向:多相催化基础研究。

行催化剂上各活性组分的分布情况测试并拍照记录。

ICP 分析: 在美国 Leman 公司的 PLASMA-SEEC 型电感耦合单道扫描式等离子体发射光谱仪上进行, 仪器工作参数为: 入射功率 1.0kW, 载气压力 $2.8 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

2 结果和讨论

2.1 助剂铈、铜的添加对反应性能的影响

表 1 是在单组分 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ 催化剂上添加助剂铈、铜后的反应性能情况比较。从表 1 可见, 单组分 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ 催化剂上对叔丁基苯甲醛摩尔选择性虽可达 50.2%, 但反应物对叔丁基苯的转化率很低, 而添加铈后的 $\text{VCs}_{0.2}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ 催化剂上, 目的产物选择性上升幅度很大, 可达 84.8mol%, 但转化率仍很小。而添加第三组分铜后较大地改善了催化剂性能, 既能提高反应活性, 又使催化剂具有相当高的选择性, 与 $\text{VCs}_{0.2}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ 催化剂相比, 一次产率由 4.1% 上升到 15.4%。

表 1 助剂铈、铜的添加对催化剂反应性能的影响

Table 1 Effect of Adding Cs and Cu on the Reaction Properties

catalyst	temp. of reaction/℃	concentration/(mol · m ⁻³)	conv. /mol%	sel. /mol%
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	480	0.9	2.4	50.2
$\text{VCs}_{0.2}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	480	0.9	4.8	84.8
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.05}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	480	0.9	20.5	75.2
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	480	0.9	16.9	80.6
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	480	0.9	22.1	74.8
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	480	0.9	16.9	80.0

这表明与双组分 V-Cs 催化剂相比, 第三组分铜的引入提高了反应性能, 由表 1 同时可以发现, 铜的添加量在 V:Cu 比为 1:0.05 ~ 0.2mol 范围内, 对于对叔丁基苯气相选择氧化的活性与选择性影响并不十分敏感。

2.2 助剂铊的添加对反应性能的影响

性能相对较好的 V-Cs-Cu 催化剂体系上通过添加第四组分铊, 得到了更为明显的效果。表 2 结果表明, 在 440℃ 相对较低的反应温度条件下, V-Cs-Cu 催化剂上明显表现出供氧和脱氢比例协同不够, 反应转化率明显下降, 同时选择性也仅 40% 左右; 添加 Tl 组分后, 产物对叔丁基苯甲醛的摩尔选择性从 40.8% 增加到 92.1%, 增加幅度显著。同时随 Tl 添加量的增大, 一次产率提高。从表 2 中同时可以看出 480℃ 反应条件下, 添加 Tl 的催化剂, 转化率增大, 选择性仍保持在较高水平, 但从经济角度来考虑, 440℃ 反应温度下已能很好地达到目的。由此可以清

表 2 助剂铊的添加对催化剂反应性能的影响

Table 2 Effect of Adding Tl on the Reaction Properties

catalyst	temp. of reaction/℃	concentration/(mol · m ⁻³)	conv. /mol%	sel. /mol%
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	440	1.0	8.0	40.8
	480	1.0	10.2	74.8
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Tl}_{0.01}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	440	1.0	8.6	92.1
	480	1.0	11.8	90.2
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Tl}_{0.02}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	440	0.9	10.8	86.0
	480	1.0	14.8	78.9
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Tl}_{0.03}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$	440	1.1	12.0	85.0
	480	1.0	13.6	83.4

楚地看出,多组分 V-Cs-Cu-Tl 催化剂具有较好的选择氧化反应性能。

2.3 催化剂的分析和表征

图 1 是性能较好的 $\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Tl}_{0.05}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ 催化剂的表面元素分布照片。由图可见,各活性组分 V、Cs、Cu、Tl 的表面分布情况不同。

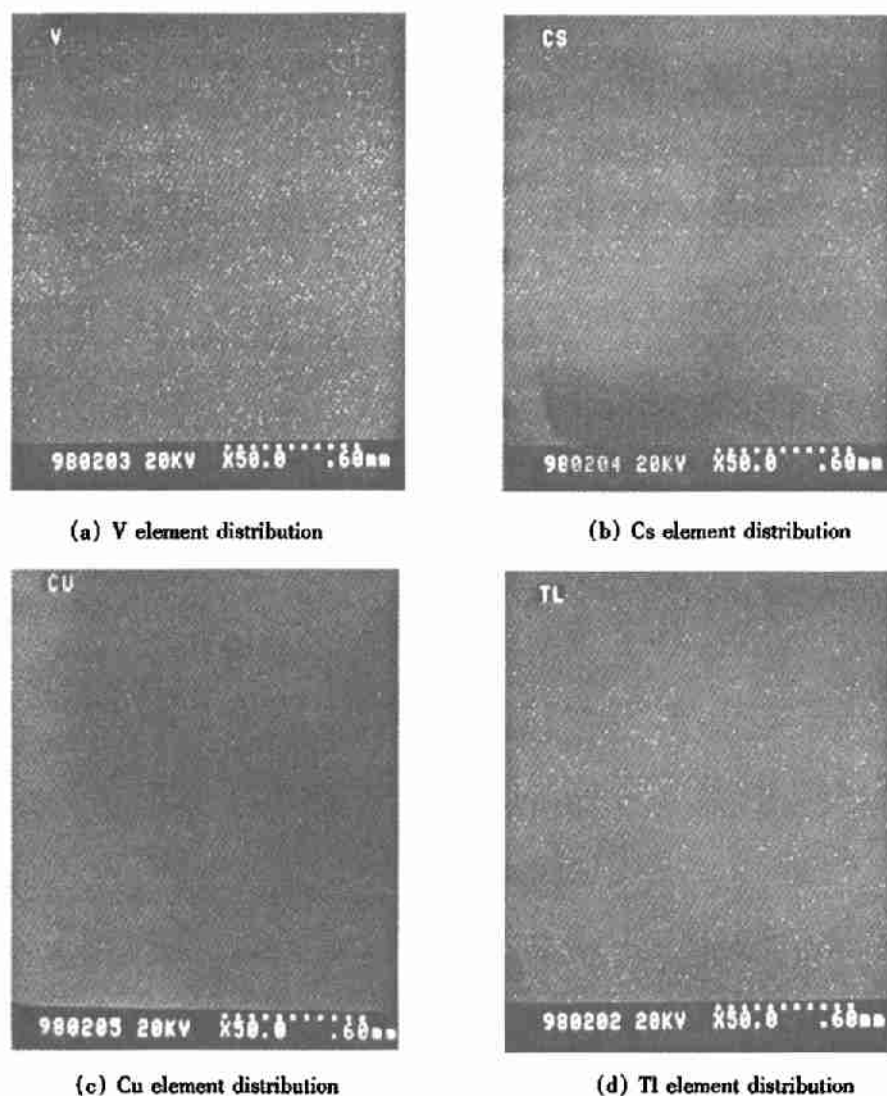


图 1 催化剂的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of catalysts

为了更细致地观察各活性组分在催化剂表面的分布情况,我们分别进行了各元素的 X 射线能谱线扫描。由这些照片结合图 2 的各元素的分布情况扫描图谱可见,V 组分在催化剂表面分布量最多,相对比较均匀,在催化剂表面上暴露的活性中心数目也最多。而助剂 Cs、Cu、Tl 在载体上的分布密集程度分别为: $\text{Tl} > \text{Cs} > \text{Cu}$,表明 Tl 在催化剂表面也是相对富集的。V、Tl 组分是该催化剂中的主要活性集团,助剂 Cu、Cs 在反应中起共助催化作用。这与催化剂反应性能相关联。

在控制反应温度 440℃、空速 10000 h^{-1} 、进料浓度 $1\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右的反应条件下, $\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Tl}_{0.03}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ 催化剂经 365 小时寿命试验, 仍保持转化率大于 12mol%、选择性大于 80mol% 的好结果。表 3 是反应前后该催化剂活性组分定量分析结果, 从表 3 可见, 催化剂经 365 小时长时间反应后, 其活性仍保持较好水平, 各活性组分含量基本保持不变, ICP 的分析结果表明了该催化剂具有较强的稳定性与该催化剂反应前后活性组分含量变化不大有关。

表 3 反应前后催化剂中各组分元素含量比较

Table 3 Contents of Active Constituent in Fresh and Spent Catalyst

catalyst	Tl	V	Cs	Cu
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Tl}_{0.03}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ (before. reac.)	0.37	1.82	0.67	0.52
$\text{VCs}_{0.2}\text{Cu}_{0.15}\text{Tl}_{0.03}/\text{TiO}_2 \cdot \text{SiC}$ (after reac.)	0.34	1.77	0.64	0.50

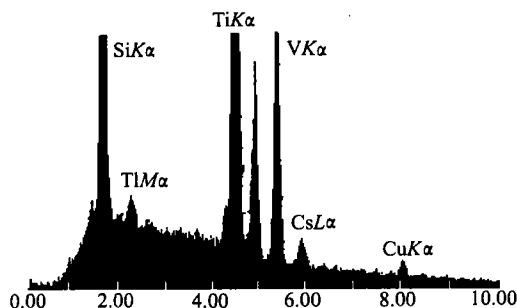


图 2 催化剂的面分布扫描谱图

Fig. 2 EDAK analysis of catalysts

3 引入助剂的作用机理初探

根据对叔丁基甲苯选择氧化制取对叔丁基苯甲醛的反应机理, 主反应由脱氢、供 [O]、再脱氢步骤组成, 结合以上实验数据和表征结果, 我们初步认为催化剂上各活性组分的作用机理如下: 钒是催化剂表面强的脱氢供 [O] 中心, 主催化剂钒由于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 价态变化形成 Redox 循环, 但靠单组分钒催化剂不能满足反应的氧化脱氢协同进行, 添加助剂铈、铈后调变了催化剂表面酸碱性, 有利于产物选择性的提高; 而铜的引入可以提高供 [O] 中心, 增加活性。所以在钒基催化剂基体上添加助剂铈、铜、铈后, 使之有一定的供 [O] 中心又有适度的酸碱性, 更有相当数量的脱氢中心, 形成合适的集团中心, 才保证了催化剂具有相当好的效果。特别要强调的是助剂铈的引入起到了两方面的作用: 一是促进 V^{4+} 与 V^{5+} 的 Redox 转化, 保证反应的进行; 二是调节催化剂的酸碱性; 由于铈是弱碱中心, 它能温和地中和酸中心, 使 V_2O_5 催化剂的碱度增加, 抑制了过度氧化, 因此取得了较好的效果, 对于催化剂上各组分添加的确切作用及其影响机理还需进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Bajzer M. M. *J. Appl. Electro. Chem.*, **1980**, **10**, 285.
- [2] Ai M. *J. Catal.*, **1975**, **40**, 318.
- [3] CHEN Song-Mao(陈松茂) *Organic Electrochemistry and its Industry Application*(有机电化学及其工业应用), Shanghai: Science and Technology Literature Press, **1992**.
- [4] Sokolovskii V. D. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **1990**, **32**, 1.
- [5] Moro-Oka Y., Ueda W. *Adv. Catal.*, **1991**, **40**, 233.

The Effect of Adding Promoters on the Reaction Properties of V-Cs-Cu-Tl Catalyst

CHEN Min ZHENG Xiao-Ming

(Zhejiang University, Hangzhou 310028)

In this paper, the effect of different promoters on the vapor phase selective reaction of *p*-tert-butyl toluene to *p*-tert-butyl benzaldelyde has been studied. The catalytic properties of the V-Cs-Cu-Tl Catalyst are also tested. The SEM, ICP technology is applied in the study to investigate the surface composition of the catalysts. In the results it is found that the selectivity of *p*-tert-butyl benzaldelyde increases with the Cs adding but the conversion of *p*-tert-butyl toluene effects stightly. However the additive Cu is advantage to both the conversion and the selectivity. On V-Cs-Cu-Tl Catalyst the excellent result that conversion of *p*-tert-butyl toluene and the selectivity of *p*-tert-butyl benzaldelyde reach above 12mol% and 80mol% respectively is gained. After runing 365 hours, the catalyst still possesses good catalytic ability. So this research has achieved some novelty and originality.

Keyword: promoter *p*-tert-butyl benzaldelyde reaction property