

添加 Tm 对 VPO 催化剂性能的影响*

李铭岫 宋天乐 杨述韬

(河北师范学院化学系, 石家庄 050091)

王心葵 张志新 周敬来

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

关键词: 铈, VPO 催化剂, 顺酐, 正丁烷

八十年代以来, 以正丁烷为原料生产顺酐的磷钒系催化剂研究非常活跃. 为改进催化剂的性能, 可添加 Zn、Co、Zr、Ti 等过渡元素^[1-3], 但有关催化剂的组成、结构及作用机理方面的报导较少. 我们在 VPO 催化剂中分别加入十五种稀土元素并将其应用于正丁烷选择氧化制备顺酐的反应中^[4]. 实验结果表明, 以添加 Tm 的催化剂活性及选择性均为最高. 本文用 IR、XRD、XPS、和 NH₃-TPD 等方法研究了 VPO 和添加 Tm 后样品的晶相结构、表面组成和酸性, 用固定床反应器考察了正丁烷转化率和生成顺酐选择性的变化并探讨了引起这些变化的机理.

1 实验

(1) 催化剂的制备及活化 VPO 催化剂: 按 P/V=1.1(原子比) 将 85%(质量分数) 的 H₃PO₄ 加入 V₂O₅ 浆状物中, 以盐酸羟氨为还原剂, 溶液经浓缩后于 393K 左右烘干, 破碎为 20-40 目的颗粒^[5]. 添加 Tm 的 VPO 催化剂: 按 Tm/V(原子比)=0.025、0.05、0.075、0.10、0.15 和 0.20 在 VPO 催化剂中加入 Tm₂O₃ 的盐酸溶液, 其它同前. 两类催化剂于 823K 在氮气中活化 2h.

(2) 使用仪器及试剂 比表面积测定采用 ASAP2000 型比表面仪, He 载气, N₂ 为吸附质, 在液氮温度下测定. XRD 在理学 D/maxIB 型衍射仪上进行, 用 CuK_α 辐射, Ni 滤波. XPS 在 PHI-5300 型电子能谱仪上完成, 以 C_{1s} 为 285.0eV 作样品内标, 以 MgK_{α1,2}(1253.6eV), X 射线为激发源. NH₃-TPD 以高纯氦为载气, 脱附物用 TCD 为鉴定器室温下检测. 0.4g 样品于 773K 抽空脱气 2h, 在 Ar 气流中降至 387K 导入 NH₃, 冷至室温后再以 10K·min⁻¹ 的速率升至 1073K. IR 使用 PE 684 IR 仪, 723K 于 1.33×10⁻³Pa 下抽空处理催化剂表面 2h, 吸附吡啶后于 473K 抽空 1h 以脱去物理吸附的吡啶, 降至室温录谱. 所用试剂除 Tm₂O₃ 纯度为 99.99%(质量分数) 外其余为分析纯.

1994-07-12 收到初稿, 1994-11-28 收到修改稿. 联系人: 李铭岫. * 河北省自然科学基金资助项目, XPS 测试得到北京中关村地区测试中心资助.

表 1 催化剂的反应性能和表面性质

Table 1 Catalytic performance and surface characterization of catalysts

Tm/V (in atomic ratio)	A m ² ·g ⁻¹	Conversion of n-butane mol, %	Selectivity for MA* mol, %	Atomic concentration on surface, %		
				P	V	Tm
0	6.4	88.1	69.8	13.03	12.85	0
0.025	6.8	90.1	70.8	14.27	12.78	0.35
0.050	6.0	92.1	73.5	15.43	12.64	0.86
0.075	7.0	89.0	70.3	13.86	12.79	1.03
0.10	6.3	84.9	65.2	12.62	12.47	1.28
0.15	7.2	76.3	60.4	12.18	12.09	1.86
0.20	6.5	70.4	56.9	11.65	11.53	2.31

T=758K, GHSV=1550h⁻¹, Concentration of C₄H₁₀: 1.5%(V), * MA-Maleic anhydride

2 结果与讨论

2.1 催化剂评价结果

表 1 是 VPO 及添加 Tm 后催化剂的表面特征及反应性能. 从表中可以看出: VPO 催化剂加入 Tm 后比表面积 A 未变. Tm 的添加对正丁烷转化率和生成顺酐的选择性都有较大的影响. 当 Tm/V ≤ 0.05 时, 随 Tm 含量的增加, 催化剂活性和选择性都呈上升趋势, 至 Tm/V = 0.05 时达到最大值, 但当 Tm/V > 0.10 时, Tm 的加入反而使催化剂的活性和选择性同步下降.

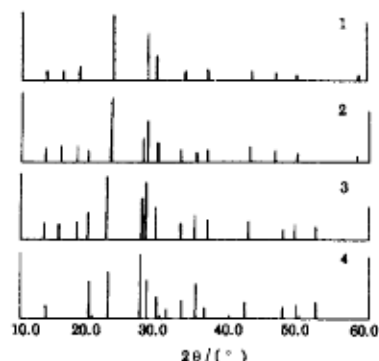
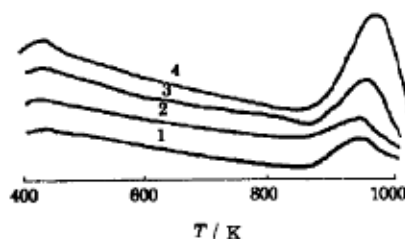


图 1 催化剂的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of the catalysts

- (1) P_{1.1}V_{1.0},
- (2) P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.05},
- (3) P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.10},
- (4) P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.20}

图 2 催化剂的 NH₃-TPD 谱Fig.2 NH₃-TPD spectra of the catalysts

- (1) P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.20},
- (2) P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.10},
- (3) P_{1.1}V_{1.0}, (4) P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.05}

2.2 催化剂的表征

(1) XRD 物相分析 图 1 是 VPO 催化剂及添加 Tm 后的 X 射线粉末衍射谱. 从图中可以看出, VPO 催化剂的主相是 (VO)₂P₂O₇. Tm/V ≤ 0.05 时, 原衍射峰的位置基本未变, 衍射强度略有变化, 仅在 2θ = 19.7°、26.2° 和 35.3° 三处出现很弱的 TmPO₄ 的衍射峰, 未改变 VPO 催化剂的物相. 以后随 Tm 含量的增加, (VO)₂P₂O₇ 的主要衍射峰强度下降, TmPO₄ 衍射峰的强度逐渐增加, 至 Tm/V = 0.20 时, 位于 2θ = 26.2° 的 TmPO₄ 衍射峰强度超过了 (VO)₂P₂O₇ 的最强峰. 同时在 2θ = 31.1° 处出现了 Tm₂O₃ 的弱峰, 有 Tm₂O₃ 离析

的迹象, VPO 催化剂物相结构已变.

(2) XPS 表征 VPO 催化剂及添加 Tm 后表面原子浓度列于表 1. 当 $Tm/V < 0.10$ 时, 负载 Tm 的催化剂的 P/V(原子比) 超过 VPO 催化剂, Tm 的添加使磷富集于表面. VPO 催化剂加入 Tm 后, P_{2p} 、 V_{2p} 和 O_{1s} 的电子结合能基本未变, 说明加入的 Tm 没改变钒的氧化态及 VPO 催化剂的结构骨架.

(3) NH_3 -TPD 实验 图 2 中 VPO 催化剂脱附 NH_3 有两个峰, 一是在 400–450K 的面积较小的低温脱附峰, 另一是位于 900–950K 的面积较大的高温脱附峰. VPO 催化剂添加 Tm 后, 氨脱附曲线的形状基本未变. $Tm/V=0.05$ 时, 高温峰和低温峰的峰温都有所提高, 高温峰面积有较大增加. $Tm/V=0.10$ 时, 高温峰面积已回落至 VPO 催化剂之下. 与表 1 中催化剂评价结果相对照, VPO 催化剂添加 Tm 后, 当 $Tm/V < 0.10$ 时, 催化剂表面酸量增大, 催化剂活性增强; 当 $Tm/V \geq 0.10$ 时, 催化剂表面酸量减小, 催化剂活性降低.

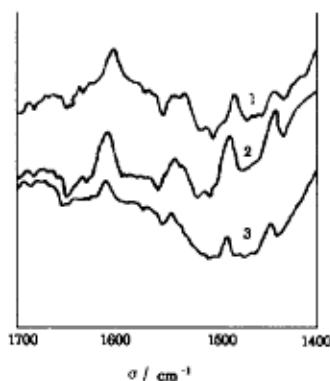


图 3 催化剂的吡啶吸附红外光谱

Fig.3 IR spectra of pyridine absorbed on catalysts

- (1) $P_{1.1}V_{1.0}$ at 297K,
- (2) $P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.05}$ at 297K,
- (3) $P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.10}$ at 297K

(4) 吡啶吸附原位红外光谱 图 3 分别为 VPO 催化剂及添加 Tm 后的吡啶吸附原位红外光谱. 位于 1450 和 1575cm^{-1} 附近的吸收峰表征强的 L 酸中心, 1610cm^{-1} 处的吸收峰表征催化剂的中等强度的 L 酸中心. 1640 和 1545cm^{-1} 的吸收表明在催化剂表面存在强的 B 酸中心. 与 $P_{1.1}V_{1.0}$ 催化剂相比, $P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.05}$ 有更多的 L 酸中心和 B 酸中心, 而 $P_{1.1}V_{1.0}Tm_{0.1}$ 的 L 酸中心数和 B 酸中心数较少.

现在普遍认为, 正丁烷氧化反应的第一步是正丁烷脱氢生成烯烃, 这是该反应的决速步骤 [6]. Hattori 等 [7] 用超强酸实验证实这步反应是在 L 酸上进行的. 在 VPO 催化剂制备中, V_2O_5 与 P_2O_5 结合形成 $(VO)_2P_2O_7$ 时, 结构上缺少一个氧原子形成晶体缺陷, 暴

露于表面的未饱和的钒氧基离子可以形成 L 酸中心. 因 P 比 V 的电负性大, 引起 $V-(O-P)$ 的极化作用及诱导效应发生 $[V^{\delta+} \cdots O^{\delta-} \rightarrow P]$, 提高了钒的 L 酸强度.

在 VPO 催化剂中添加 Tm, 当 $Tm/V < 0.10$ 时有促使磷在催化剂表面富集的作用, 增加了钒的 L 酸中心, 促进正丁烷选择氧化反应决速步骤脱氢的进行, 提高了催化剂的活性.

Centi^[8] 等人用 NH_3 、 SO_2 和 K 使催化剂中毒, 研究了 VPO 催化剂的 B 酸中心. 催化剂表面 B 酸酸度的增大起到促进中间产物吸附及减小其过度氧化的作用, 有利于提高生成顺酐的选择性. 在 VPO 催化剂中 $P/V=1.10$, 磷过量, P-OH 基团有 B 酸性质, 磷的过量使催化剂表面有较多的 B 酸中心. Tm 的少量添加 ($Tm/V < 0.10$) 使 VPO 催化剂表面磷的浓度增大, 增加了催化剂的 B 酸中心, 提高了生成顺酐的选择性.

参 考 文 献

- 1 Hodnett B K, Delmon B. *Appl. Catal.* 1983, 6:245
- 2 Sananes M T, Petunchi J O, Lombardo E A. *Catal. Today*, 1992, 15:527
- 3 Yusaku Takita. *J. Catal.*, 1991, 130:347
- 4 李铭岫, 杨述韬, 稀土. 1993, 14(3): 6
- 5 李铭岫, 杨述韬, 陈佐勤. 燃料化学学报. 1993, 21:363
- 6 Centi G, Trifiro F, Ebner J R, Franchetti V M. *Chem. Rev.*, 1988, 88:55
- 7 Hattori H, Takahassi O, Takagi M, Tanabe K. *J. Catal.*, 1981, 66:132
- 8 Centi G, Golinelli G, Trifiro F. *Appl. Catal.*, 1989, 48:13

Influence of Thulium Doped VPO Catalyst on Characterization of Catalyst

Li Mingxiu Song Tianle Yang Shutao

(Department of Chemistry, Hebei Teachers College, Shijiazhuang 050091)

Wang Xinkui Zhang Zhixin Zhou Jinglai

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract Phase composition, surface characterization and catalytic performance of VPO and thulium doped VPO catalysts were investigated by means of NH_3 -TPD, XPS, XRD and IR. Experimental results showed that when Tm/V (atomic ratio) < 0.10 , both Bronsted and Lewis acidities on the surface of VPO catalysts with the addition of thulium were stronger than those of VPO catalyst, the doped catalyst accelerated the dehydrogenation step of the oxidation reaction of *n*-butane. Conversion of *n*-butane and selectivity to maleic anhydride were enhanced. While $\text{Tm}/\text{V} \geq 0.10$, the surface acidity of the catalysts was decreased and the activity of catalysts was dropped.

Keywords: Thulium, VPO catalyst, *n*-Butane, Maleic anhydride