

组合催化剂上丙烷选择氧化制丙烯酸

方雯^{1,2}, 葛庆杰^{1,a}, 俞佳枫^{1,2}, 徐恒泳^{1,b}¹中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 考察了在 C₃H₈ 氧化脱氢的 NiZrO 催化剂和 C₃H₆ 选择氧化的 Mo 基催化剂组成的组合催化剂上 C₃H₈ 选择氧化制取丙烯酸的反应性能。结果表明, 两个催化剂比例适当时, 反应的丙烯酸收率可达最大。优化温度、烷氧比、空速以及 N₂ 含量等反应条件的结果发现, 反应体系中 O₂ 的匮乏会严重影响反应性能。在有氧分布器的反应装置中对所选组合催化剂在优化的反应条件下进行了 30 h 稳定性测试, 结果表明, 在 340 °C, 反应性能基本稳定, C₃H₈ 转化率和丙烯酸选择性可分别维持在 ~20% 和 ~74%。

关键词: 丙烷; 选择性氧化; 丙烯酸; 组合催化剂; 氧分布器

中图分类号: O643

文献标识码: A

收稿日期: 2011-01-19. 接受日期: 2011-02-28.

^a 通讯联系人. 电话: (0411)84379229; 传真: (0411)84379152; 电子信箱: geqj@dicp.ac.cn

^b 通讯联系人. 电话/传真: (0411)84581234; 电子信箱: xuhy@dicp.ac.cn

Propane Selective Oxidation to Acrylic Acid over Combined Catalysts

FANG Wen^{1,2}, GE Qingjie^{1,a}, YU Jiafeng^{1,2}, XU Hengyong^{1,b}¹Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: A double-layer catalyst, containing a NiZrO catalyst for propane oxidative dehydrogenation and a Mo-based mixed metal oxide catalyst for propylene selective oxidation, was applied to propane selective oxidation to acrylic acid. The composition of the combined catalyst was first adjusted. When the mass ratio of the two components was 1:1, a maximum acrylic acid yield was achieved. The effects of reaction conditions were studied, including temperature, space velocity, $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ ratio, and N₂ content. Based on the use of an O₂-distributor, the stability test was carried out. During 30 h operation at 340 °C, propane conversion and acrylic acid selectivity remained at ~20% and ~74%, respectively.

Key words: propane; selective oxidation; acrylic acid; combined catalyst; O₂-distributor

Received 19 January 2011. Accepted 28 February 2011.

^a Corresponding author. Tel: +86-411-84379229; Fax: +86-411-84379152; E-mail: geqj@dicp.ac.cn

^b Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84581234; E-mail: xuhy@dicp.ac.cn

当今世界低碳烷烃储量丰富, 随着经济发展的需要, 利用低碳烷烃制备附加值更高的石油化工原料逐渐成为了研究热点。其中低碳烷烃的选择氧化过程引起了国内外学者的广泛关注^[1~6]。C₃H₈ 储量丰富, 广泛存在于天然气、石油气及炼厂气中, 但它因不易活化而尚未得到合理的开发和利用。丙烯酸是重要的化工原料, 目前主要采用 C₃H₆ 两步氧化法生产, 其反应方程式为:



尽管该过程丙烯酸的收率很高, 但原料 C₃H₆ 价格比较昂贵, 二步法造成设备和能源的浪费较大。所以以 C₃H₈ 代替 C₃H₆ 直接进行选择氧化制备丙烯酸引起了研究者的广泛关注。该反应主要采用钼磷氧催化剂、杂多酸催化剂和复合金属氧化物催化剂等^[7~12], 但丙烯酸选择性和收率仍不高。

目前, 普遍认为 C_3H_8 选择氧化过程首先发生 C_3H_8 氧化脱氢生成 C_3H_6 , 后者再氧化生成丙烯酸^[13,14]. Sinev 等^[15]将 C_3H_8 氧化脱氢催化剂和 C_3H_6 选择氧化催化剂组合起来用于 C_3H_8 选择氧化制取丙烯酸反应中, 考察催化剂床层结构对反应性能的影响, 发现两种催化剂分层填装最有利于丙烯酸的生成, 其收率高于模拟条件下两个反应器中的收率. 因而他们推测这个过程不仅仅是两个反应的简单加成, 其中可能生成某种中间产物. 目前, 尚未见采用组合催化剂用于 C_3H_8 选择氧化制丙烯酸的报道.

因此, 本文采用组合催化剂床层, 并在两层催化剂之间装有少量石英砂进行 C_3H_8 选择氧化制丙烯酸反应^[16], 考察反应条件对催化剂性能的影响. 另外, 反应所用原料气中一般含有水蒸气, 它在催化剂表面与反应气形成竞争吸附, 使得催化剂活性降低; 同时可加速产物的脱附, 从而提高丙烯酸选择性^[10,17,18]. 本文所用原料气中不含水蒸气, 且设备相对简单.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

为了匹配两个反应过程的反应温度, 选择低温性能较好的镍钴氧化物作为 C_3H_8 氧化脱氢催化剂^[19,20], 记为 Cat.1, 由溶胶凝胶法制得. 即将硝酸镍和硝酸钴的混合溶液逐滴加到过量的柠檬酸溶液中 (10% 过量), 搅拌, 在 70 °C 缓慢蒸干, 直到溶液出现粘稠状的绿色胶体. 在 120 °C 干燥 20 h, 在 400 °C 焙烧 5 h, 即制得 Cat.1, 其中 $n(Ni)/n(Zr) = 9:1$. C_3H_6 选择氧化催化剂购自海力科技有限公司, 记为 Cat.2, 其组成由 Philips 公司生产的 Magix 601 型 X 射线荧光光谱仪测定.

1.2 C_3H_8 选择氧化反应

C_3H_8 选择氧化反应在连续流动的管式固定床反应器 ($\phi = 7.8$ mm) 中常压下进行. 将 0.2 g Cat.1 和 0.3 g Cat.2 分层填装在反应器中部, 两层间装有少量石英砂 (少于 0.2 g). 热偶放置在催化剂床层中部. 原料气中 $V(C_3H_8)/V(O_2) = 0.5 \sim 3.0$, N_2 为 40%~80%, 空速为 1800~4800 ml/(g·h), 反应在 260~380 °C 进行. 反应尾气由气相色谱仪在线分析. C_3H_8 转化率和产物选择性根据碳平衡计算如下:

$$X(C_3H_8) = n(C_1 + 2C_2 + 3C_3 + CO_2) /$$

$$n(C_1 + 2C_2 + 3C_3 + CO_2 + 3C_3H_8(\text{residual}))$$

$$S(C_3) = n(3C_3) / n(C_1 + 2C_2 + 3C_3 + CO_2)$$

其中, X 为转化率, S 为选择性, n 为摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 两个催化剂组合比例的影响

实验测得 C_3H_6 选择氧化催化剂 Cat.2 中 MoO_3 含量达 50% 以上. 其余还有 Co_3O_4 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 和 WO_3 等.

基于前期实验结果^[16], 本文首先考察了催化剂床层中两种催化剂质量比 ($m(\text{Cat.1})/m(\text{Cat.2})$) 对 C_3H_8 选择氧化反应性能的影响, 结果见图 1. 由图可见, 随着 $m(\text{Cat.1})/m(\text{Cat.2})$ 比的增加, C_3H_8 转化率先增加后减小, 至 1.5 时, 达最大; 而丙烯酸的生成速率在该比值为 1 时, 达最大. 当 $m(\text{Cat.1})/m(\text{Cat.2})$ 比小于 1 时, Cat.1 上产生的 C_3H_6 量较少, 因而生成的丙烯酸也较少; 当大于 1 时, 生成的 C_3H_6 未及时转化为丙烯酸, 因而丙烯酸的生成速率下降. 还可以看出, 随着 $m(\text{Cat.1})/m(\text{Cat.2})$ 比的增加, 丙烯酸选择性逐渐下降, C_3H_6 和 CO_x 选择性略有增加. 综合考虑, 适宜的 $m(\text{Cat.1})/m(\text{Cat.2})$ 比为 0.6~1.1.

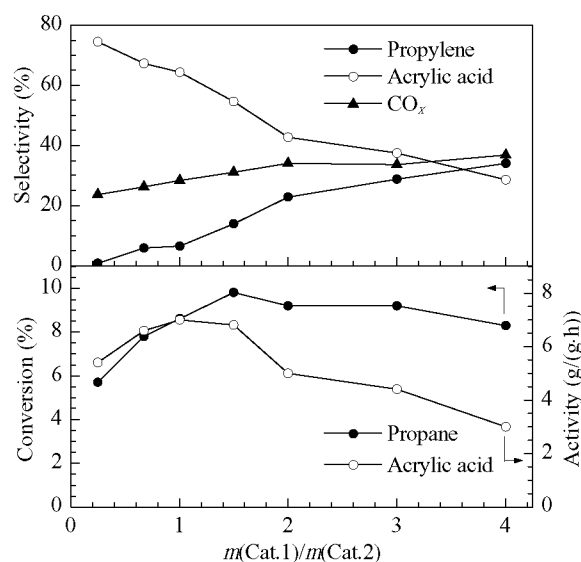


图 1 床层中两种催化剂的质量比对 C_3H_8 选择氧化反应性能的影响

Fig. 1. Influence of $m(\text{Cat.1})/m(\text{Cat.2})$ ratio on the performance of propane selective oxidation. Reaction conditions: 340 °C, $C_3H_8:O_2:N_2 = 3.3:2.7:24$, $SV = 3600$ ml/(g·h).

2.2 反应条件的影响

由于 C_3H_8 氧化脱氢和 C_3H_6 选择氧化所需反应

条件不尽相同,因此本文优化了反应条件,以获得更好的反应结果.

2.2.1 反应温度

图2为反应温度对组合催化剂性能的影响.在所考察的温度范围内,除了380℃时出现了裂解产物以外,其它温度下主要产物是丙烯酸、C₃H₆和CO₂.由图可见,随着反应温度的升高,C₃H₈转化率逐渐增加,在340℃以上增加幅度趋于平缓.C₃H₆和丙烯酸生成速率分别在340和360℃达最大;同时C₃H₆和丙烯酸选择性均先增加后减小.另外,360℃时,C₃H₆生成速率的上升并未引起丙烯酸生成速率的进一步提高,这是由于此时O₂几乎完全转化而导致体系中O₂的缺乏,使得生成的C₃H₆没有进一步转化为丙烯酸,故C₃H₆生成速率达最大.由于在380℃时有裂解产物的生成,因而C₃H₆和丙烯酸的生成速率均下降.综合考虑,适宜的反应温度为320~340℃.

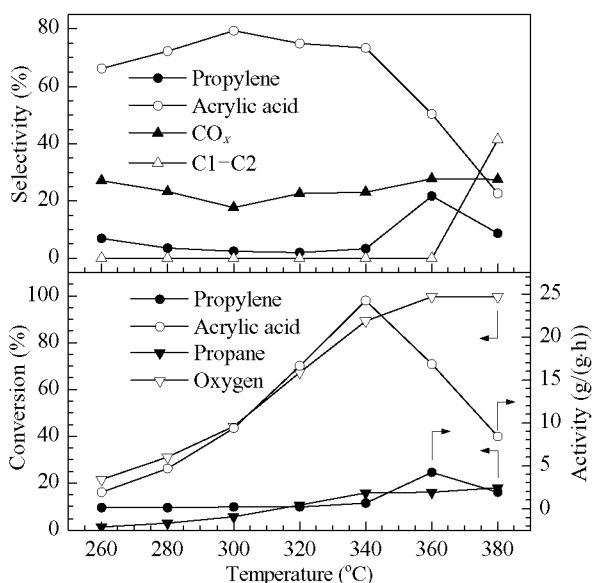


图2 温度对C₃H₈选择氧化反应性能的影响

Fig. 2. Influence of temperature on the performance of propane selective oxidation. Reaction conditions: C₃H₈:O₂:N₂ = 5.4:3.6:21, Cat.1 0.2 g, Cat.2 0.3 g.

2.2.2 烷氧比 ($V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$)

由于 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比对C₃H₈选择氧化反应性能影响很大,因此本文考察了 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比的影响,结果见图3.由图可见,C₃H₈转化率随着 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比的增加而逐渐下降,但降幅逐渐减小;同时,丙烯酸选择性增加,CO_x选择性逐渐下降,C₃H₆选择性基本不变.这表明 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比的增

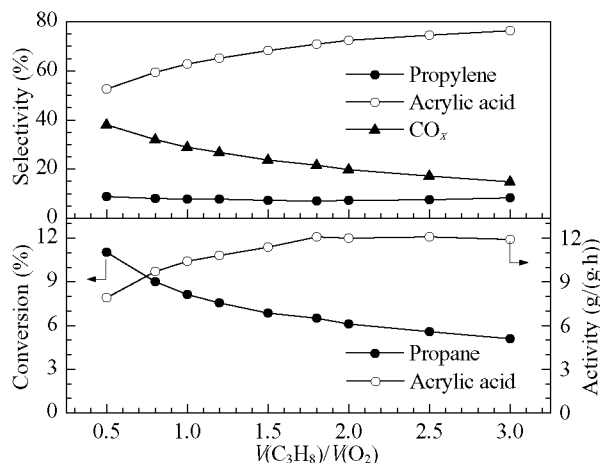


图3 烷氧比对C₃H₈选择氧化反应性能的影响

Fig. 3. Influence of $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ ratio on the performance of propane selective oxidation. Reaction conditions: 320 °C, ($V(\text{C}_3\text{H}_8)+V(\text{O}_2)/V(\text{N}_2)$) = 3/7, SV = 4200 ml/(g·h), Cat.1 0.2 g, Cat.2 0.3 g.

加不利于C₃H₈的转化,但在一定程度上避免了完全氧化反应的发生.另外,丙烯酸生成速率随着 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比的增加而逐渐增加,至1.8时,达最大.由此可见,低 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比有利于C₃H₈的转化,但丙烯酸选择性较低,同时 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比过高不利于C₃H₈的转化,导致丙烯酸生成速率下降.综合考虑,适宜的 $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)$ 比为1.5~2.0.

2.2.3 空速

图4是空速对C₃H₈选择氧化反应性能的影响.可以看出,随着空速的增加,C₃H₈转化率先增加后减小,至4200 ml/(g·h)时达最大,同时丙烯酸选择性上

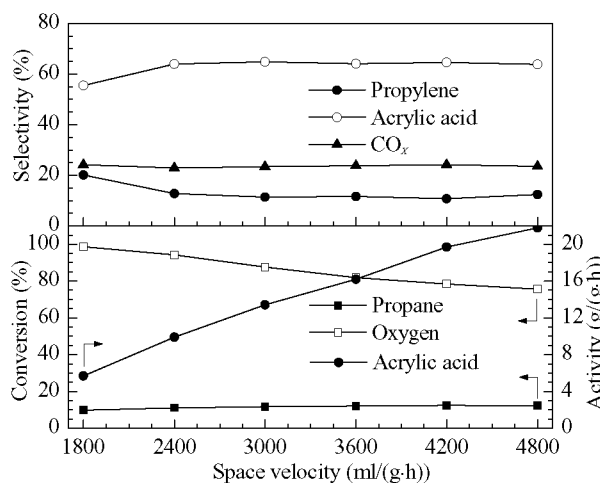


图4 空速对C₃H₈选择氧化反应性能的影响

Fig. 4. Influence of space velocity on the performance of propane selective oxidation. Reaction conditions: 340 °C, C₃H₈:O₂:N₂ = 1.8:1.2:7, Cat.1 0.2 g, Cat.2 0.3 g.

升, C_3H_6 选择性降低, 而 CO_2 选择性变化不大. 这可能是由于在低空速条件下, O_2 转化率达 95% 以上, 导致反应体系中 O_2 的不足, 因而 Cat.1 上生成的 C_3H_6 不能充分转化生成丙烯酸. 还可以看出, 丙烯酸的生成速率随着空速的增加而几乎线性增加. 可见, 适宜的空速为 4200~4800 ml/(g·h).

2.2.4 原料气中的 N_2 含量

图 5 是原料气中 N_2 含量对 C_3H_8 选择氧化反应性能的影响. 可以看出, C_3H_8 的转化率和丙烯酸生成速率在 N_2 含量为 50% 时达最大. 当 N_2 含量下降到 40% 时, C_3H_8 转化率、丙烯酸选择性大幅度下降, 反应体系中出现裂解产物; 当 N_2 含量大于 50%, 随着 N_2 含量的增加, C_3H_8 转化率、 CO_x 选择性和丙烯酸生成速率逐渐下降, 而 C_3H_6 和丙烯酸选择性逐渐上升. N_2 含量过低, 催化剂表面产物不易脱附, 催化剂易积炭失活; 而随着 N_2 含量的逐渐增加, 催化剂表面反应物浓度逐渐下降, 导致 C_3H_8 转化率下降. 为了提高丙烯酸选择性, N_2 含量应控制在 70% 以上.

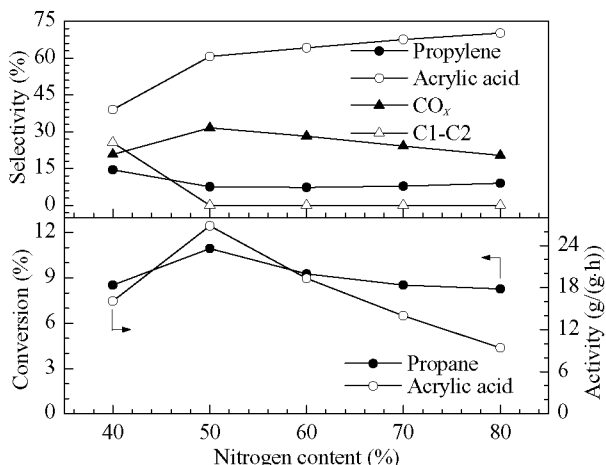


图 5 N_2 含量对 C_3H_8 选择氧化反应性能的影响

Fig. 5. Influence of N_2 content on the performance of propane selective oxidation. Reaction conditions: 320 °C, $C_3H_8/O_2 = 3/2$, SV = 4200 ml/(g·h), Cat.1 0.2 g, Cat.2 0.3 g.

2.3 组合催化剂的稳定性测试

针对两个反应过程烷氧比不匹配的问题, 我们曾提出了氧分布器的概念^[16,21], 即将 O_2 分两路引入反应体系: 一路与 C_3H_8 和 N_2 混合进入, 记为 O_2 -m; 另一路不经过 Cat.1, 单独引入, 记为 O_2 -d. 为了排除反应器因素的影响, 前文实验中没有采用含有氧分布器的反应器. 因此, 本文在含有氧分布器的反应器中考察了上述组合催化剂的稳定性, 结果见图 6. 可以

看出, 30 h 于 340 °C 反应, C_3H_8 转化率维持在 20% 左右, 丙烯酸和 CO_x 选择性分别为 ~74% 和 ~23%, 整个反应过程中丙烯酸的生成速率为 28.6 g/(g·h), 性能基本保持稳定.

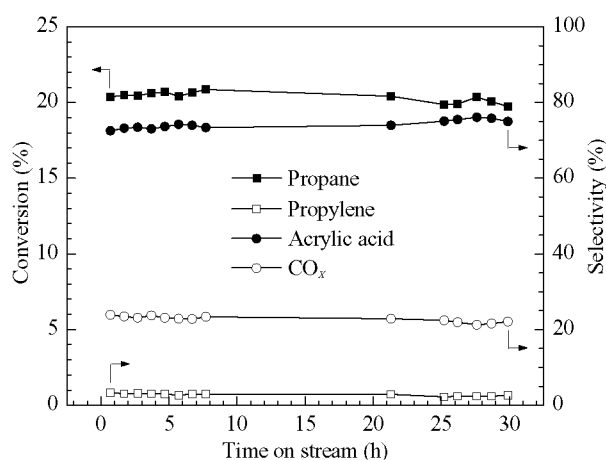


图 6 组合催化剂的稳定性测试

Fig. 6. Stability test of combined catalysts. Reaction conditions: 340 °C, C_3H_8/O_2 -m: N_2/O_2 -d = 4.9:4.1:21:12, Cat.1 0.2 g, Cat.2 0.3 g.

3 结论

将组合催化剂用于 C_3H_8 选择氧化制取丙烯酸反应中, 结果表明, 当组合催化剂中两种组分质量比为 1 时, 丙烯酸收率达最大. 适宜的反应条件为温度 320~340 °C, 烷氧比 1.5~2.0, 空速 4200~4800 ml/(g·h), N_2 含量 70% 以上. 在含有氧分布器的反应器中于 340 °C 对催化剂进行了 30 h 的稳定性测试, C_3H_8 转化率和丙烯酸选择性可以维持在 ~20% 和 ~74%. 尽管 C_3H_8 转化率不高, 但是它在实际应用时可以循环利用. 另外, 通过优化低温 C_3H_8 氧化脱氢催化剂以及反应体系中各操作参数可进一步提高反应性能. 关于水蒸气对催化剂稳定性影响同样值得深入研究.

致谢 感谢中国科学院大连化学物理研究所的陈燕馨研究员在实验中给予的帮助和指导.

参 考 文 献

- Zhang X, Wan H L, Weng W Z, Yi X D. *J Mol Catal A*, 2003, **200**: 291
- 李秀凯, 赵静, 季伟捷, 张志炳. 天然气化工 (Li X K, Zhao J, Ji W J, Zhang Zh B. *Natural Gas Chem Ind*), 2003, **28**(5): 40
- Zhu Y H, Lu W M, Li H, Wan H L. *J Catal*, 2007, **246**: 382
- Ushikubo T, Oshima K, Kayou A, Vaarkamp M, Hatano M. *J Catal*, 1997, **169**: 394

- 5 Deniau B, Millet J M M, Loridant S, Christin N, Dubois J L. *J Catal*, 2008, **260**: 30
- 6 Chen L Q, Liang J, Lin H, Weng W Z, Wan H L, Védrine J C. *Appl Catal A*, 2005, **293**: 49
- 7 Landi G, Lisi L, Volta J C. *J Mol Catal A*, 2004, **222**: 175
- 8 Dimitratos N, Védrine J C. *J Mol Catal A*, 2006, **255**: 184
- 9 Védrine J C, Novakova E K, Derouane E G. *Catal Today*, 2003, **81**: 247
- 10 Zhu B C, Li H B, Yang W Sh, Lin L W. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 229
- 11 王红心, 邓忠华, 楚文玲, 杨维慎. 催化学报 (Wang H X, Deng Zh H, Chu W L, Yang W Sh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 490
- 12 Baca M, Aouine M, Dubois J L, Millet J M M. *J Catal*, 2005, **233**: 234
- 13 Kim Y C, Ueda W, Moro-ok Y. *Catal Today*, 1992, **13**: 673
- 14 Centi G, Tosarelli T, Trifiro F. *J Catal*, 1993, **142**: 70
- 15 Sinev M Y, Udalova O V, Tulenin Y P, Margolis L Y, Vislovskii V P, Valenzuela R X, Corberán V C. *Catal Lett*, 2000, **69**: 203
- 16 Fang W, Ge Q J, Yu J F, Xu H Y. *Ind Eng Chem, Res*, 2011, **50**: 1962
- 17 Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 1996, **145**: 1
- 18 Kaddouri A, Mazzocchia C, Tempesti E. *Appl Catal A*, 1999, **180**: 271
- 19 Wu Y, He Y M, Chen T, Weng W Z, Wan H L. *Appl Surf Sci*, 2006, **252**: 5220
- 20 Liu Y M, Wang L C, Chen M, Xu J, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Catal Lett*, 2009, **130**: 350
- 21 葛庆杰, 方雯, 俞佳枫, 徐恒泳 (Ge Q J, Fang W, Yu J F, Xu H Y). ZL201010215958.4. 2010