

用于顺酐常压气相加氢制 γ -丁内酯的 $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

王雨勃 郭杨龙 郭 耘 王筠松 卢冠忠*

(华东理工大学工业催化研究所 上海 200237)

摘 要 研究了不同制备方法(分步浸渍法, 共浸渍法, 溶胶凝胶法和共沉淀法)和还原方式对用于顺酐常压气相加氢制 γ -丁内酯 $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响, 并对影响因素进行了初步探讨。结果表明, 用共沉淀法制备的催化剂具有较好的催化性能, 当反应温度在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 范围内, 催化剂的活性和选择性分别为 100% 和 93.2%~99.3%。

关键词 顺酐 气相加氢 γ -丁内酯 $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

Preparation of $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Vapor-Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride to γ -Butyrolactone at Atmospheric Pressure

Wang Yubo, Guo Yanglong, Guo Yun, Wang Yunsong, Lu Guanzhong*

(Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The effects of different preparation methods for $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, such as stepwise impregnation method, co-impregnation method, sol-gel method, and co-precipitation method, and activation modes on vapor-phase hydrogenation of maleic anhydride (MA) to γ -butyrolactone (GBL) at atmospheric pressure were investigated in this paper. The catalyst prepared by co-precipitation method exhibited higher performance over the temperature range of $180\sim 270^\circ\text{C}$, in which the conversion of MA and selectivity of GBL was nearly 100% and 93.2%~99.3%, respectively.

Key words Maleic anhydride, Vapor-phase hydrogenation, γ -Butyrolactone, $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

γ -丁内酯(GBL)是一种性能优良的有机溶剂和应用广泛的精细化工中间体, 其下游产品具有很高的经济附加值, 开发前景十分广阔。随着丁烷氧化制顺酐(MA)的大规模工业化生产, 顺酐气相加氢制 γ -丁内酯这一技术路线开始受到日益关注^[1,2]。本文将在已有的研究基础上^[3]考察了用不同方法制备的 $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化性能, 并对影响催化性能的因素进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂基本组成为: $\text{CuO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=20.0:26.7:53.3$ 。分别用分步浸渍法、共浸渍法、溶胶凝胶法和共沉淀法制备催化剂, 然后将制得的催化剂压片、粉碎、筛分, 取 $20\sim 40$ 目的颗粒待用。催化剂在反应前用浓度为 10% 的 H_2 还原活化, 还原时间为 8h。

王雨勃 男, 29 岁, 硕士生, 现从事加氢催化剂的研究。 *联系人 E-mail: gzhlul@ecust.edu.cn
上海市纳米科技专项基金(0212nm007)资助

分步浸渍法是先用水溶液搅拌分散 γ - Al_2O_3 粉末 1h, 然后蒸干, 经干燥焙烧后, 研细用水分散, 向其中缓慢滴加以适量无水乙醇稀释过的钛酸正丁酯。滴加完毕后, 用超声波振荡器进一步分散 30min, 然后水浴蒸干, 再在 110°C 干燥 10h, 550°C 焙烧 8h。

共浸渍法是将硝酸铜和氧化铝粉末混合后用水搅拌分散 1h, 然后向混合液中缓慢滴加钛酸丁酯的无水乙醇溶液。滴加完毕后, 超声分散 30min, 然后水浴蒸干, 再于 110°C 干燥 10h, 550°C 焙烧 8h。

共沉淀法是在剧烈搅拌条件下, 采用并流滴加方式将硫酸钛、硝酸铜与硝酸铝的混合水溶液和过量的碳酸钠饱和水溶液缓慢滴加到三口烧瓶中。滴加完毕后, 超声分散 30min。经陈化 12h 后, 抽滤并洗涤至中性, 然后于 110°C 干燥 10h, 550°C 焙烧 8h。

溶胶-凝胶法是先用水乙醇溶解硝酸铜并分散氧化铝粉末, 然后向混合液中加入钛酸丁酯, 搅拌 1h 使其混合均匀, 继而在剧烈搅拌条件下缓慢滴加过量去离子水, 由于钛酸丁酯水解产生极细的沉淀形成胶体, 抽滤并真空干燥, 最后 550°C 焙烧 8h。

1.2 催化剂性能评价

反应器为常压固定床反应器, 内径为 10mm, 催化剂装填量为 10ml, 催化剂床层上覆盖约 10cm 高的细石英砂, 用 γ -丁内酯溶解顺酐(10(wt%))作为原料, 控制顺酐空速为 0.1h^{-1} , H_2 空速为 270h^{-1} , 分别考察每个催化剂在不同反应温度下的催化性能。产物分析用 GC9790J 气相色谱仪, 分析条件如下: 毛细管色谱柱: PE-2(25m \times 0.32mm \times 1.0 μm); 柱温: 160°C; 进样器温度: 220°C; 检测器温度: 220°C; 载气: 纯氮, 0.04MPa; 检测器: FID(H_2 : 30mL/min; 空气: 300mL/min)。

2 结果与讨论

2.1 制备方法对催化性能的影响

表 1 制备方法对催化剂比表面积的影响

Tab.1 Effect of preparation methods on surface area of catalysts

No.	制备方法	$S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	备注
1	分步浸渍	116.91	先钛酸正丁酯再硝酸铜
2	分步浸渍	59.78	先硝酸铜再钛酸正丁酯
3	共浸渍	97.41	用水分散
4	共浸渍	110.21	用 Na_2CO_3 沉淀
5	溶胶-凝胶	164.56	真空炉干燥

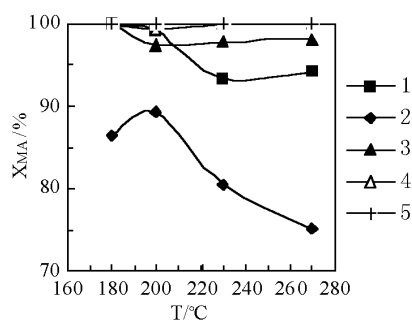


图 1 制备方法对顺酐转化率的影响

Fig.1 Effects of preparation methods on the conversion of MA

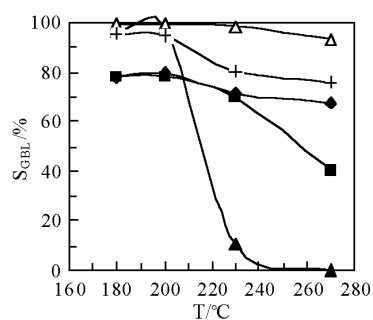


图 2 制备方法对 γ -丁内酯选择性的影响

Fig.2 Effects of preparation methods on the selectivity to GBL

在表 1 中所列的催化剂中, Cu 是活性组分, Al_2O_3 是载体, TiO_2 是结构性助剂, 本身没有催化活性, 其主要作用是提高 Cu 组分的分散度和结构稳定性, 防止烧结。

分步浸渍法中, 先浸渍铜后浸渍钛的方法使, TiO_2 的结构性助剂作用没有发挥出来, 而且使 Cu 活性中心部分被覆盖, 铜活性组分经过两次焙烧后严重烧结, 制得的催化剂比表面积大大减少, 以致催化剂的活性和选择性都比较差; 而先浸渍钛后再浸渍铜, 实质是先形成一种混合载体, 然后再负载铜组分, TiO_2 的结构性助剂作用也没有充分发挥, 虽然催化剂具有较高的活性, 但催化剂选择性随着反应温度升高下降较快。

用溶胶-凝胶法和共浸渍法制得的催化剂均具有较高的铜分散度和稳定性, 在研究的反应温度范围内也都具有良好的催化性能, 由于溶胶-凝胶法制备的催化剂具有更高的活性比表面积, 所以其整体性能优于用共浸渍法制得的催化剂。然而这两种制备方法存在着同样的弊端, 就是在催化剂制备过程中硝酸铜容易被包裹在钛酸丁酯水解产生的沉淀颗粒中间, 焙烧过程中很难被完全分解成氧化铜, 焙烧后的催化剂中存在着多种价态的铜氧化物, 从而在 TPR 谱图上出现多个还原峰(如图 4 所示)。相对而言, 用共沉淀法制得的催化剂, 能够较好的发挥 TiO_2 的结构性助剂作用在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 范围内, 催化剂的活性和选择性分别为 100% 和 93.2%~99.3%。在共沉淀法制备催化剂过程中, 形成的氢氧化物沉淀可能是简单的混合物, 焙烧时互不影响各自的分解过程使前驱物容易被完全分解。这一点可以从用共沉淀法制得的催化剂颜色为墨黑色, 而用共浸渍法和溶胶-凝胶法制得的催化剂为灰绿色得到证明。

2.2 还原方式对催化性能的影响

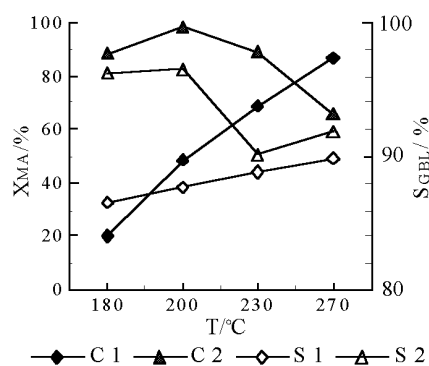


图 3 催化剂还原方式对催化性能的影响

Fig.3 Effects of activation modes on performance of catalysts

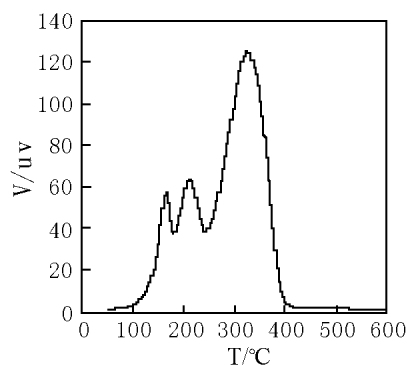


图 4 催化剂的 TPR 图

Fig.4 TPR patterns of catalyst

图 3 中 C1 和 S1 是用分段恒温方式还原得到的催化剂的转化率和选择性, 而 C2 和 S2 是用 TPR 方式还原得到的催化剂的性能。分段恒温还原方式是按固定升温程序进行还原, 而 TPR 方式是指先对催化剂样品进行 TPR 测试, 找出最佳还原温度, 然后在此温度下进行恒温还原。从图 3 可知, 用 TPR 还原方式得到的催化剂的性能要好于用分段恒温还原方式得到的催化剂。不同的催化剂制备方法会导致不同的 Cu 活性组分化合价、分散度、晶相结构或者聚集态, 影响活性组分与载体之间的相互作用, 因为要根据不同的催化剂, 设计适宜的还原方式。分段恒温还原方式由于针对性不强, 可能使活性组分没有被充分还原活化, 所以导致催化剂的性能不理想。

2.3 琥珀酸酐对催化性能的影响

实验过程中发现, 每个催化剂都具有很高的初始活性和选择性, 随着反应时间的延长, 催化活性和选择性大幅度下降, 尤其是当原料浓度较高时, 这种现象更明显, 只有在继续升高反应温度后才能恢复一定的活性。造成这种现象的原因可能是: 一般认为顺酐加氢制 γ -丁内酯的机理是分步加氢, 即第一步先加氢生成琥珀酸酐, 然后琥珀酸酐进一步加氢脱水生成 γ -丁内酯^[4], 由于琥珀酸酐沸点比较高, 在温度比较低的时候会吸附在活性中心上, 导致催化剂严重失活, 随着反应温度的升高, 活性中心上覆盖的琥珀酸酐逐渐脱附下来, 同时其进一步加氢转化为 γ -丁内酯的速度也随温度升高而提高, 从而使催化剂的活性得以部分恢复。但是随着温度的升高, 琥珀酸酐的生成速率也迅速提高, 这就抵消了一部分升温对活性恢复的作用, 于是产生了在 180~200°C 下催化活性低下的现象。而随着温度继续升高, 催化活性才明显恢复。

在活性考察中发现, 琥珀酸酐随着反应温度升高, 其选择性呈明显升高趋势, 这可能是琥珀酸酐进一步加氢速度比较慢, 温度升高时迅速从催化剂表面脱附下来, 扩散到产物主体中, 从而丧失了加氢机会。由此可见, 进一步提高催化剂性能的关键是使琥珀酸酐的生成速度与其进一步加氢速度保持一个最佳值。

参考文献

- [1] N Harris, M W Tuck. Hydr. Proc., 1990, (5): 79~85.
- [2] 沈 伟, 徐华龙, 甄胜艳 等. 催化学报, 1995, 16(2): 150~153.
- [3] 卢伟京, 卢冠忠, 郭杨龙 等. 催化学报, 2002, 23(5): 408~412.
- [4] 李 君, 蒋 毅, 程极源 等. 天然气化工: C1 化学与化工, 1999, 24(4): 14~17.