

# 醋酸对环己烷气相氧化脱氢产物选择性影响的研究

朱宇君<sup>1,2</sup>, 李 静<sup>1</sup>, 杨向光<sup>1</sup>, 吴 越<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2. 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080)

**摘要** 以  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> 相为催化剂, 在环己烷气相氧化脱氢反应中, 通过在原料中加入醋酸可控制反应产物的分布. 研究了不同醋酸量对目标产物选择性的影响, 醋酸在反应体系中优于环己烷吸附在  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> 催化剂的表面上, 使催化剂表面形成孤立的活性中心, 避免了产物环己烯的深度氧化. 反应温度为 450 °C, 醋酸与环己烷的摩尔比为 12.9:1 时, 环己烷的转化率为 6.9%, 环己烯的选择性为 100%.

**关键词**  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> 催化剂; 环己烷; 环己烯; 醋酸; 气相氧化脱氢

**中图分类号** O643

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)06-1118-03

烃类化合物的氧化脱氢在石油化工过程中占有重要地位, 如何有效控制目标产物的选择性一直是催化领域的研究重点. 自 Noyori 等<sup>[1]</sup> 由环己烯直接氧化合成己二酸以来, 环己烯被认为是更适合合成环己酮、环己醇和己二酸的原料<sup>[2,3]</sup>. 目前, 环己烯主要是由苯加氢获得, 不仅转化率低(约 50%), 选择性也低(60%), 同时还有大量的环己烷生成. 因此, 环己烷经气相氧化脱氢制取环己烯可能成为生产己二酸新的途径. 但由于在热力学上环己烯易继续脱氢生成苯. 在常规的条件下, 环己烷经氧化脱氢到环己烯的选择性还很低<sup>[4]</sup>. 磷酸钒(VPO)是一类重要的选择氧化催化剂<sup>[5]</sup>. 在低碳烷烃选择氧化中, 由于 V<sup>5+</sup> 物种在脱氢过程中显示出极高的催化活性. 但是将 VOPO<sub>4</sub> (V<sup>5+</sup>) 用于烷烃氧化脱氢的报道还较少<sup>[6,7]</sup>. 本文以  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> 为催化剂, 用于环己烷氧化脱氢, 发现在反应体系中加入醋酸对反应产物分布产生较大的影响. 通过控制醋酸的加入量可以控制中间产物环己烯的选择性达到 100%.

## 1 实验部分

按照文献[8]方法, 以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和质量分数为 85% 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为原料在水溶液中合成 VOPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. 以 VOPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 为前体, 在空气气氛下于 500 °C 焙烧 8 h 得催化剂  $\alpha_1$ -磷酸钒. XRD 实验在日本理学 D/Max-II B 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, K $\alpha$  射线源, Ni 滤波片, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA. 激光拉曼光谱用 Renishaw Raman 2000 型光谱仪(Ar 离子激光器, 波长 514.5 nm, 激发能量 25 mW)测得.

称取 40 ~ 80 目催化剂 0.20 g, 在固定床石英管反应器中进行活性测试. 原料环己烷和醋酸分别用柱塞微量泵进样, 进样速度环己烷为  $9.25 \times 10^{-3}$  mol/h, 空气为 40 mL/min. 产物用液氮冷阱收集, 反应 30 min 后, 开始收集样品. 产物环己烷、环己烯、1,3-环己二烯和苯经  $\beta, \beta'$ -氧二丙酮柱分离后, 用配备氢火焰检测器的气相色谱分析. 马来酸酐(MA)用配备 XE-60(13.5 m × 0.25 mm)柱的气相色谱分析. CO<sub>2</sub> 和 CO 分别用  $\beta, \beta'$ -氧二丙酮柱和 5A 分子筛柱分离后, 用配备热导池检测器的气相色谱分析. 用 GDX401 柱, 配备热导池检测器的气相色谱分析 HOAc 量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂分析

图 1 谱线 a 为新鲜催化剂的 XRD 结果, 可见 VOPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 在空气气氛下于 500 °C 焙烧 8 h 后可

收稿日期: 2005-05-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29973041)、国家“九七三”计划项目(批准号: 2003CB615800)和黑龙江省教育厅科学技术研究项目(批准号: 10551251)资助.

联系人简介: 杨向光(1962 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事催化化学研究. E-mail: xgyang@ciac.jl.cn

转变成  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub>相<sup>[9]</sup>. 图2谱线 *a* 为新鲜催化剂的激光 Raman 谱图, 800 ~ 1 200 cm<sup>-1</sup> 间是 V—O, P—O 的振动谱带, 与文献[9]报道的  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub>相拉曼光谱谱图一致. 图1谱线 *b* 和图2谱线 *b* 分别为催化剂在环己烷氧化脱氢反应后的 XRD 和 Raman 谱图. 由图1谱线 *b* 可见, 结晶度较低, 除  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> 相衍射峰外, 还含有 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> 相. 从图2谱线 *b* 可看出与新鲜催化剂相比, 使用后的催化剂出现了几个不同的谱带. 930 和 987 cm<sup>-1</sup> 处的谱带可分别归属于  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> 和  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> 的 P—O 键的特征振动, 而 887 和 1 061 cm<sup>-1</sup> 处的谱带可能归属于在反应过程中形成很不完整的 (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> 晶相. 由于存在两种 P—O—P 键键角不同的磷酸根, 可能导致谱带分裂的结果<sup>[9]</sup>.

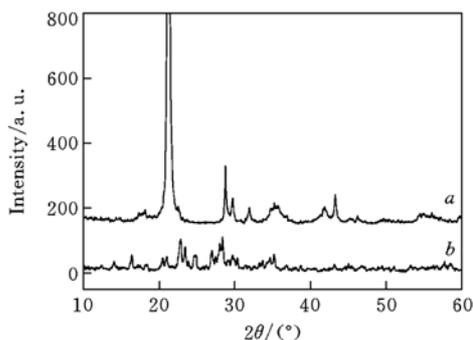


Fig. 1 XRD patterns of the fresh (*a*) and used VPO catalyst (*b*)

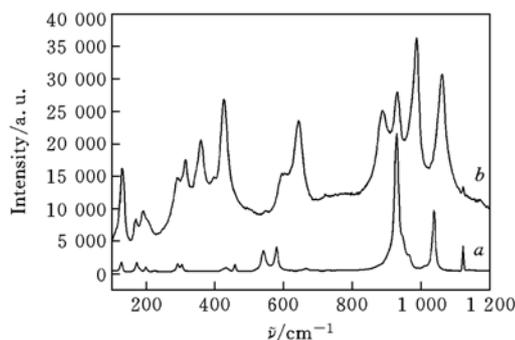


Fig. 2 Raman spectra of the fresh (*a*) and used VPO catalyst (*b*)

## 2.2 醋酸对环己烷氧化脱氢的影响

磷酸钒 (VPO) 催化剂在低碳烷烃选择氧化中具有强的脱氢性能. 在通常情况下, 以磷酸钒为催化剂, 在环己烷气相氧化反应中, 主要产物是苯、马来酸酐 (MA)、醋酸和 CO<sub>x</sub>, 即使转化率很低, 也没有环己烯产生. 图3 为以  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> 相为催化剂在不同反应温度时环己烷氧化的结果. 从图3 可以看出, 在反应温度为 400 °C 时, 环己烷转化率为 6%, 仍然得不到环己烯. 这是因为在热力学上, 与环己烷、苯相比环己烯很不稳定, 易于进一步脱氢生成苯. 当在反应体系中加入醋酸时, 发现产物的分布发生了较大的变化, 随着醋酸与环己烷摩尔比的增加, 产物从马来酸酐 (MA)、苯到环己烯, 此时环己烷转化率降低. 从表1 可看出, 在反应温度为 450 °C, 当加入少量醋酸时, 苯选择性增加, 开始有微量环己烯生成; 当醋酸与环己烷摩尔比大于 5.3:1 时, 环己烯为主要产物的, 苯含量逐渐下降, 这时, 还得到少量环己二烯 (主要为 1,3-环己二烯). 当醋酸与环己烷摩尔比为 12.9:1 时, 环己烷转化率为 6.9%, 环己烯的选择性几乎为 100%. 这一结果表明, 加入适量的醋酸可有效地调整催化剂性能, 控制环己烷气相氧化反应产物的分布, 高选择性地获得不稳定的氧化脱氢中间产物环己烯.

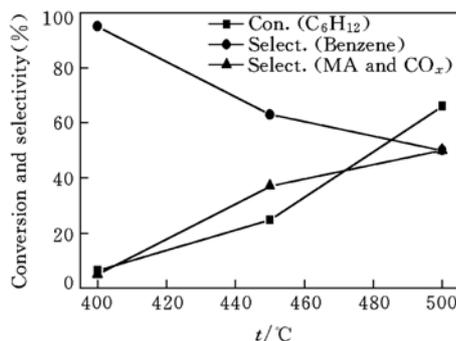


Fig. 3 The results of cyclohexane oxidation at different temperature without acetate acid addition

Table 1 The oxidation-dehydrogenation results of cyclohexane with adding different quantities of HOAc

$n(\text{HOAc})/n(\text{C}_6\text{H}_{12})$	Conversion (%)	Selectivity (%)			
		Cyclohexene	Cyclohexadiene	Benzene	MA and CO <sub>x</sub>
0.0	24.7	0.0	0.0	63.0	37.0
2.4	16.9	0.7	0.0	68.1	31.2
5.3	14.5	50.0	8.1	23.7	18.2
7.7	11.8	83.4	2.0	13.7	0.9
10.3	7.5	95.5	0.5	4.0	0.0
12.9	6.9	100.0	0.0	0.0	0.0

## 2.3 醋酸的作用

醋酸的加入并没有检测到痕量的含氧产物 (如环己醇、环己酮), 所以, 可以认为醋酸在上面反应

过程中并未与氧形成过氧醋酸. 为了研究醋酸在环己烷氧化脱氢反应中的作用, 进行了一系列不同空速的实验. 实验结果表明, 当空速增加到 32 倍时, 虽然可使环己烯的选择性为 100%, 但此时环己烷的转化率仅为 0.9% 左右. 另外, 把  $N_2$  作为稀释剂引入反应体系, 流速为 20 ~ 120 mL/min, 发现产物的分布没有明显改变. 说明醋酸作为吸附物种与催化剂表面活性中心存在一定的相互作用, 而不是简单地起稀释剂作用. 醋酸应该优于环己烷吸附在 VPO 催化剂表面活性位, 这样, 反应物吸附活性位几乎没有相邻的活性中心. 即加入醋酸使催化剂表面形成了孤立的活性位, 有利于选择氧化中间物种的生成, 这与酶的催化活性中心形成非常相似<sup>[10]</sup>. 图 4 给出醋酸与催化剂  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> (001) 表面活性中心相互作用形成孤立活性位的模型. 醋酸通过—OH 与 V=O 形成氢键吸附在催化剂表面上. 醋酸与催化剂表面活性中心的强烈相互作用抑制了目标产物的继续氧化, 使其快速脱附, 从而提高了目标产物的选择性.

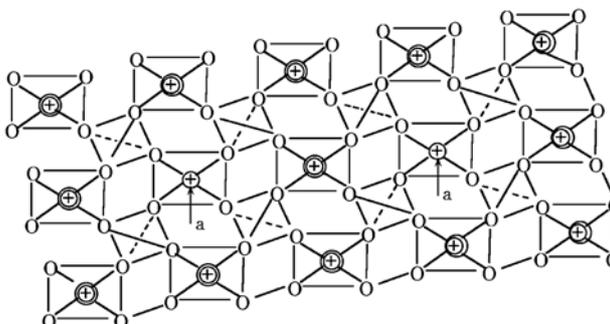


Fig. 4 The model of acetic acid adsorption on the  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub>(001) surface

Double circles correspond to HOAc adsorption to V=O (V=O...H—OAc); a: isolated active sites for oxidative dehydrogenation of cyclohexane ODH.

### 参 考 文 献

- [1] Sato K., Aoki M., Noyori R. Science[J], 1998, **281**: 1646—1648
- [2] Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R. *et al.* Appl. Catal. A: Gen. [J], 2001, **211**: 1—17
- [3] GONG Hong(宫 红), JIANG Heng(姜 恒), LÜ Zhen-Bo(吕振波). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(7): 1121—1123
- [4] WANG Xiao-Shu(王晓书), NIE Wei-Yan(聂维艳), JI Wei-Jie(季伟捷) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(4): 620—623
- [5] Centi G., Trifirò F. Chem. Rev. [J], 1988, **88**(1): 55—80
- [6] Chen B., Munson E. J. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 1638—1652
- [7] Ciambelli P., Galli P., Massucci M. A. *et al.* Appl. Catal., A: Gen. [J], 2000, **203**(1): 133—142
- [8] Ladwig G. V. Z. Anorg. Chem. [J], 1965, **338**: 266—278
- [9] Abdelouahab F. B., Olier R., Guilhaume N., Lefebvre F. *et al.* J. Catal. [J], 1992, **134**: 151—167
- [11] Albonetti S., Cavani F., Trifirò F. Catal. Rev. Sci. Eng. [J], 1996, **38**: 413—438

## Effects of Acetic Acid on Product Selectivity in Gas Phase Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane

ZHU Yu-Jun<sup>1,2</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, YANG Xiang-Guang<sup>1\*</sup>, WU Yue<sup>1</sup>

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

**Abstract** The effect of adding acetic acid on the product distribution in gas phase oxidative dehydrogenation of cyclohexane over  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> catalyst was investigated. The role of acetic acid in the reaction process was put forward. The proposed mechanism is that acetic acid take precedence of cyclohexane adsorbing on the active sites of  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> catalyst to form isolated active site. Thus, cyclohexene species can desorb quickly from the active sites, avoiding its deep oxidation dehydrogenation. Almost 100% selectivity to cyclohexene could be obtained when the molar ratio of acetic acid to cyclohexane was 12.9:1 at 450 °C, the conversion of cyclohexane was 6.9%.

**Keywords**  $\alpha_1$ -VOPO<sub>4</sub> catalyst; Cyclohexane; Cyclohexene; Acetic acid; Gas phase oxidative dehydrogenation (Ed.: D, I)