文章编号：1001-3555(2012)03-0246-06

# 硅胶负载磷钼杂多酸催化氧化糠醛制顺丁烯二酸酐

冷一欣，高再玲，苏继光
（常州大学 石油化工学院，江苏 常州 213164）

**摘　要：**采用浸渍法制备负载型磷钼杂多酸催化剂，分析了催化剂的比表面积、分散性、结构特征、稳定性以及再生温度等性质. 通过固定床微反应器考察杂多酸催化剂催化氧化糠醛生成顺丁烯二酸酐的催化性能. 研究了焙烧温度、负载量对催化剂性能的影响，以及反应温度对顺丁烯二酸酐收率的影响. 结果表明：通过浸渍制备的杂多酸催化剂具有杂多酸催化剂的 Keggin 结构，具有较好的稳定性和酸性；活性组分能较好的分布于载体 $SiO_2$ 上；催化剂的再生温度和活化温度均为 400 ℃；在钼磷原子比为 0.85，负载量为 48.6% 时催化性能较好，催化剂的表面酸量为 0.646 mmol/g；反应温度控制在 365 ℃ 附近时，顺丁烯二酸酐收率可达到 57.2%，选择性为 62.7%.

**关　键　词：**磷钼杂多酸；催化剂；硅胶；糠醛；顺丁烯二酸酐
**中图分类号：**O643　　**文献标识码：**A

随着人们对环境和自然资源保护的日益重视，寻找可再生资源替代石油化工原料的研究引起了人们广泛关注. 目前，工业上顺丁烯二酸酐(简称顺酐)生产方法主要有苯氧化法、正丁烷氧化法、C4 烯烃法和苯酐副产法 4 种[1]. 苯氧化法是制备顺酐传统方法，但该法对环境污染比较严重，且原子利用率较低，有被取代的趋势；正丁烷氧化法和 C4 烯烃法是目前国际上生产顺酐的主要方法. 上述 4 种方法的原料均来自于石油、煤炭、天然气等不可再生资源，从环境保护和能源战略角度出发，世界各国都在积极探寻石油化工原料的替代品. 糠醛可从稻壳、玉米芯、棉籽壳、秸秆等农业废弃物为原料水解精制而得，是可再生资源. 因此，以糠醛为原料制备顺酐工艺路线的研究极具意义.

杂多酸作为一类环境友好型催化剂，具有结构稳定、再生速度快、活性高、污染小等优点，在催化领域已得到广泛的认可和应用. 杂多酸既有强酸性和氧化还原性，又有配合物和金属氧化物的结构特征. 此外，杂多酸催化剂拥有沸石一样的笼形结构，体相内的杂多酸阴离子有一定的空隙，有些较小的极性分子(如水、醇、氨、呋喃等)可以进入杂多酸体相内，在其表面发生变化，并且迅速地扩及体相内各处，从而在体内形成假液相，具有均相催化反应的特点. 因此，杂多酸的这种结构特征和体相催化作用的存在，使其催化反应不仅发生在催化剂的表面上，而且发生在整个催化剂的体相，因而具有更高的催化活性和选择性.

在阿拉丁试剂购买的磷钼酸浸渍后制备的催化剂对糠醛没有催化作用，而按照一定磷钼原子比制备的磷钼杂多酸催化剂能有效地将糠醛氧化为顺酐. 以磷钼杂多酸为活性组分、$SiO_2$ 为载体制备磷钼杂多酸催化剂，研究了催化剂的结构特征，并通过固定床微反应装置考察其催化性能以及反应温度对顺酐收率的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

催化剂采用等体积浸渍法制备. 称取一定质量的钼酸铵，常温下溶于去离子水中，按照化学计量比称取一定质量的磷酸，并在快速搅拌下滴加到钼酸铵溶液中，待完全反应后，称取一定质量经过干燥处理的硅胶浸入到反应液中，迅速搅拌至反应液完全吸收，并移置反应皿中自然晾干，分别经过 60 ℃和 105 ℃干燥 2 h，在预设一定温度的管式电阻炉中焙烧 20 h，得到钼磷杂多酸催化剂.

### 1.2 催化剂的性能评价

糠醛氧化反应在常压固定床微型反应装置上进行，反应产物经去离子水吸收处理后并将尾气排空. 收集液用 0.1 mol/L 标准 NaOH 溶液进行滴定，计算顺丁烯二酸含量，并用 LC－100 型高效液相色

收稿日期：2012-02-14；修回日期：2012-04-28.
作者简介：冷一欣，女，生于 1961 年，教授，博士，0519－86330356；rxslyx@yahoo.com.cn.

谱仪(苏州伍丰科学仪器有限公司)外标法分析其糠醛含量[2]，从而计算顺酐收率与选择性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构表征

红外光谱是表征杂多化合物阴离子结构(一级结构)的有效手段[3,4]. 杂多酸 Keggin 结构在700 ~ 1 100 $cm^{-1}$指纹峰区内会出现 4 个结构的特征峰：由图 1 可知，1 081 $cm^{-1}$附近的峰为杂多阴离子中 P-O 键不对称伸缩振动峰，943 $cm^{-1}$处为 Mo = O 端氧振动吸收峰，872 $cm^{-1}$处的吸收峰为 Mo – O – Mo 键共角氧桥共振，760 $cm^{-1}$处的吸收峰为 Mo – O – Mo 共氧桥振动. 1 633 $cm^{-1}$附近出现了水的 O – H 对称和反对称伸缩振动吸收峰，3 433 $cm^{-1}$附近的峰为 H-O-H 的弯曲振动吸收峰. 说明所合成的磷钼杂多化合物具有杂多酸的 Keggin 结构，具有该型杂多酸的特点即较强的热稳定性和酸性.

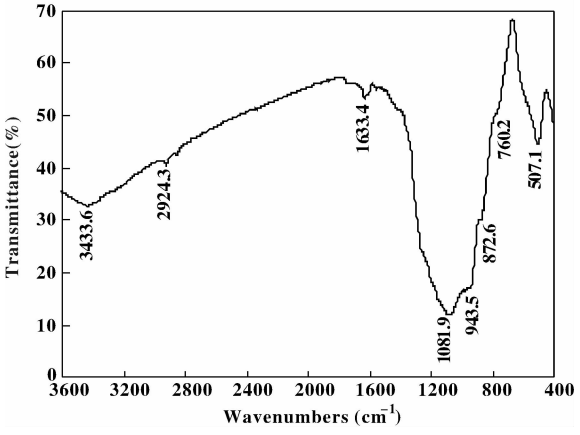



图 1 磷钼杂多酸的 IR 谱

Fig. 1 Infrared spectrum of PMA

### 2.2 热重分析

由于结晶水和铵根参与了固体杂多酸酸位的形成，因此结晶水和铵根的含量会影响杂多酸表面质子的流动性、酸性，进而影响催化剂的催化性能[5-6]. 杂多酸催化剂的热重分析如图 2.

经热重分析，可看出杂多酸催化剂有 3 个失重过程，失重百分数分别为 2. 857%、4. 144% 和 3.073%，加热过程中失重为 2. 857% 为结晶水，4.144% 为部分结晶水和铵根，3. 073% 为结构水. 杂多酸及其盐的氧化能力不直接取决于钼得到电子的难易程度，而是由 Mo – O – Mo 或 Mo = O 键中氧被结合的牢固程度决定. 催化剂经不同温度焙烧后具有不同的水含量，焙烧温度对杂多酸催化剂催化

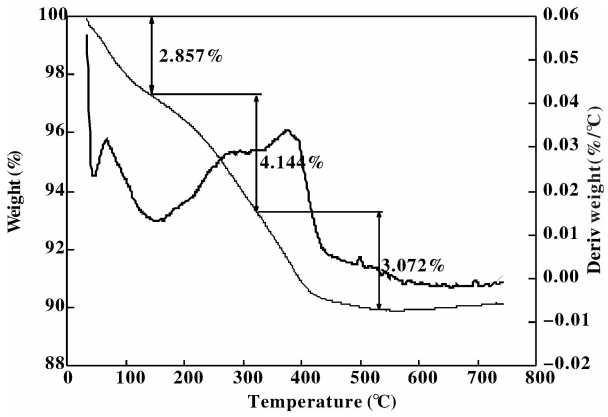



图 2 磷钼杂多酸催化剂的 TG 谱

Fig. 2 TG-DTG curves of PMA catalyst without calcination

性能的影响如图 3 所示. 焙烧温度达到 400 ℃后，杂多酸催化剂的分子中几乎不存在结构水，顺酐的收率和选择性都达到至高点.

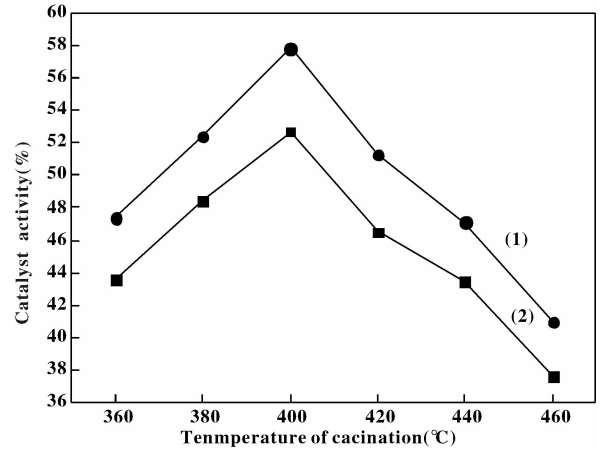



图 3 焙烧温度对磷钼杂多酸催化剂的性能的影响

Fig. 3 Catalystic properties of the PMA catalyst calcined at different temperatures

(1) selectivity, (2) yield

### 2.3 催化剂的 X 射线衍射(XRD)

图 4 是不同负载量磷钼杂多酸催化剂的 XRD 谱图. 不同负载量催化剂的 XRD 均未出现磷钼杂多酸的晶体衍射峰，且与图 4(1)载体 $SiO_2$ 谱图相似，说明磷钼杂多酸在 $SiO_2$ 表面上是以单分子层铺展，能很好的分散到载体上，以无定型的形式存在. 图 4(5)是催化剂活性组分磷钼杂多酸的晶相特征衍射峰. 图 4(2)(3)(4)中观察不到磷钼杂多酸的特征衍射峰，此结果表明，磷钼杂多酸在载体上高度分散并部分进入 $SiO_2$ 孔道和骨架内，活性组分与 $SiO_2$ 载体之间有强烈的相互作用，使得催化剂

表面的 $P_2O_5$ 和 $MoO_3$ 晶体不容易被发现，因此，催化剂上没有堆积的磷钼杂多酸颗粒，这种结构有利于活性组分在载体上的分布，从而扩大催化剂的比表面积，有利于催化剂活性的发挥.

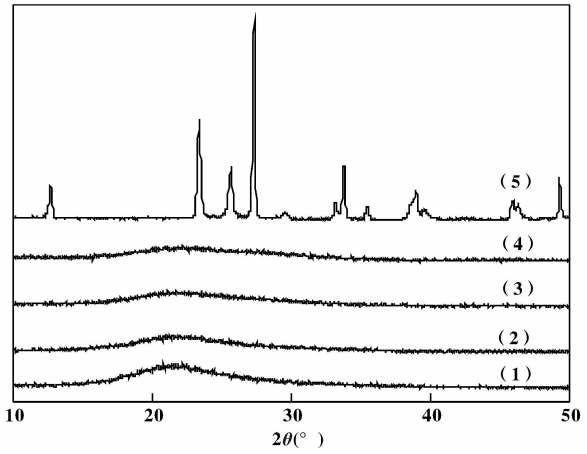



图 4 不同负载量磷钼杂多酸催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of catalyst with different PMA loading

(1) $SiO_2$, (2) 36.5%, (3) 48.6%, (4) 62.1%, (5) PMA

## 2.4 杂多酸负载量的影响

载体作为催化组分的基底或骨架，能使活性试剂有较大的暴露表面，使其具有较大的催化活性；保持活性组分的晶体隔离增大稳定性；改善活性组分的活性、选择性和对毒性的抵抗能力；还能满足必需的结构特性，使传热均匀并且导出部分热量，使反应过程波动较小. 我们选用 $SiO_2$ 为载体，活性组分的多少及其在载体上的物理性质是负载型催化剂催化活性的主要影响因素. 表 1 是采用等温物理吸附的静态容量法和毛细孔凝聚理论测试催化剂的物理性质. 从表中可看出，随着磷钼杂多酸负载量的增加，催化剂的比表面积和孔容都有明显地减小，孔径的变化不大. 相较于负载量为 36.5% 的催化剂，负载量为 48.6% 的催化剂比表面积和孔容较低，但催化活性较好，活性组分的多少是这一现象的主导因素；而负载量为 61.2% 和 77.3% 的催化剂催化活性相对较低，则主要是受到催化剂物理性质的影响.

**表 1 不同负载量催化剂的比表面积、孔容和孔径数据**

Table 1 Specific surface area and pore structure data of samples

| PMA Capacity | $A_{BET}$ ($m^2/g$) | Pore volume ($cm^3/g$) | Pore diameter (nm) | Yield (%) | Selectivity (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 197.77 | 0.6846 | 138.46 | 0.0 | 0.0 |
| 36.5% | 125.96 | 0.4433 | 140.79 | 53.7 | 59.3 |
| 48.6% | 117.70 | 0.4221 | 143.45 | 57.2 | 62.7 |
| 62.1% | 112.90 | 0.3899 | 138.13 | 51.6 | 58.8 |
| 77.3% | 59.16 | 0.2118 | 143.22 | 50.7 | 57.7 |

Reaction temperature: T = 365 ℃; Capacity: PMA/$SiO_2$ (weight).

## 2.5 催化剂表面酸量

实验表明，在负载型杂多酸催化剂上只存在 B 酸中心，而不存在 L 酸中心，通过 $NH_3$-TPD 对催化剂的表面酸量进行分析. 由图 5 知，磷钼杂多酸催化剂只有一个酸中心，$NH_3$ 的最大脱附峰温度为 300 ℃，为中强酸. 通过对峰积分计算负载量为 48.6% 的催化剂表面酸量为 0.646 mmol/g.

## 2.6 钼磷原子比对催化剂活性的影响

图 6 可看出，Mo/P 原子比对顺酐收率和选择性的影响十分显著. 当 Mo/P 原子比比值在 0.7 ~ 0.9 之间的范围内，收率和选择性都比较高，在比值为 0.85 处收率达到最大值 57.2%，选择性 66.3%. 杂多酸催化剂的氧化能力不直接取决于钼得到电子的难易程度，而是 Mo = O 或 Mo − O − Mo 键中氧被结合的牢固程度决定. 不同的钼磷原子比决定了催化剂的晶型，从而决定了晶型中氧被结合的牢固程度，以及电子转移到氧分子的有效途径.

## 2.7 反应温度对催化剂活性的影响

如图 7 所示，随着反应温度的升高，顺酐的收率趋于稳定，而选择性在温度为 365 ℃时较好. 当温度较低时，反应速率较低使得糠醛不能够完全反应，因而顺酐的收率和选择性均较低；糠醛氧化制备顺酐为放热反应，将反应温度控制在较高的范围内时，反应放出的热量不能有效及时散出，致使反应平衡向不利于顺酐生成的方向进行. 因此，考虑到糠醛利用率和顺酐收率，应将反应温度控制在

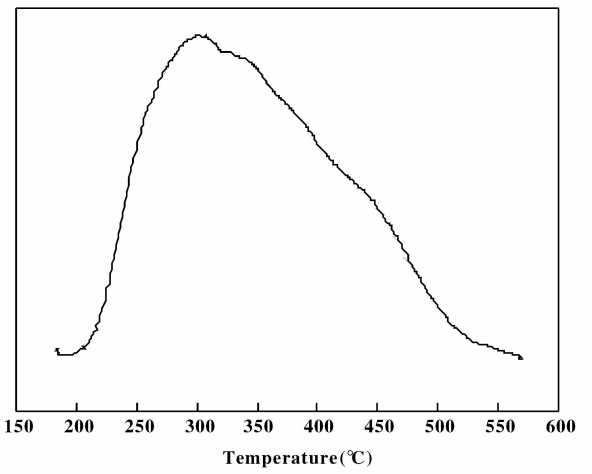



图 5 负载量为 48.6% 的磷钼杂多酸催化剂的 $NH_3$-TPD 谱图

Fig. 5 $NH_3$-TPD profile of the catalyst prepared with 48.6% loading

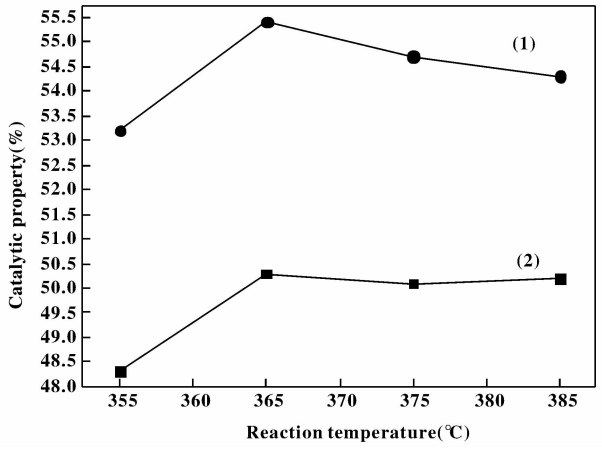



图 7 反应温度对磷钼杂多酸催化剂活性的影响

Fig. 7 The effect of reaction temperature on the PMA catalyst property

(1) selectivity, (2) yield

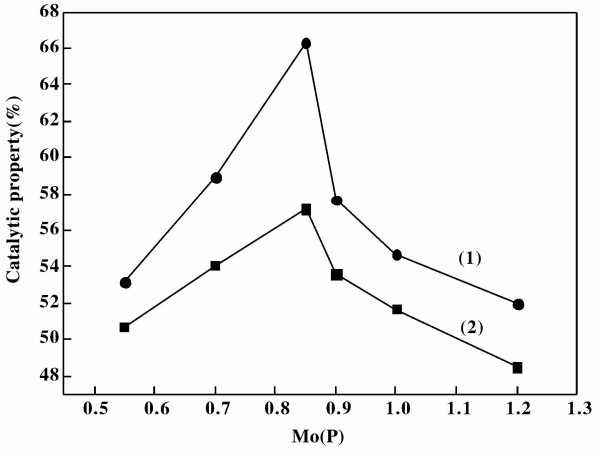



图 6 钼磷原子比对催化剂活性的影响

Fig. 6 Catalytic property of the catalysts prepares with different value of Mo/P

(1) selectivity, (2) yield

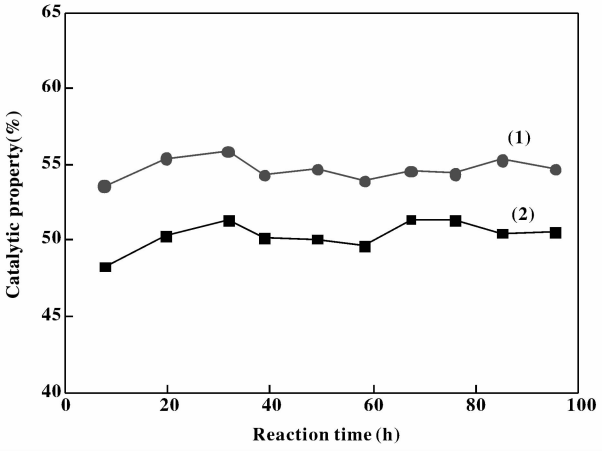



图 8 催化剂在 100 h 内的活性变化

Fig. 8 Stability of the catalyst during long-term operation

(1) selectivity, (2) yield

360 ~ 370 ℃范围内.

### 2.8 催化剂稳定性

对磷钼杂多酸催化剂进行 100 h 活性实验考察其稳定性，催化剂的活性变化如图 8 所示. 可以看出，催化剂在考察时间范围内比较稳定，顺酐收率在 50% 左右，选择性在 55% 左右.

### 2.9 催化剂再生

催化剂进过一段时间考察后，发现反应器内有累积性结炭，并随着运转时间的延长，催化剂活性会有一定的降低，因此需要分析催化剂的结炭及再生问题. 图 9 对催化剂在未考察和考察 150 h 后分别进行的热重分析.

从图 9 化剂的热重分析中知，在 200 ~ 400 ℃升温过程是结炭脱出的过程. 在这区间，考察之后的催化剂失重 1.59% 高于未考察催化剂的 1.25%，说明了催化剂表面上有结炭的存在. 从 400 ℃后的继续升温，催化剂的重量不再变化，在催化剂的再生应在 400 ℃下进行焙烧.

## 3 反应机理探讨

根据文献[7]糠醛催化氧化制备顺酐分为两步，如图式 1 所示，首先是糠醛经过氧化形成糠酸再脱羧基形成中间产物呋喃化合物的过程，然后是

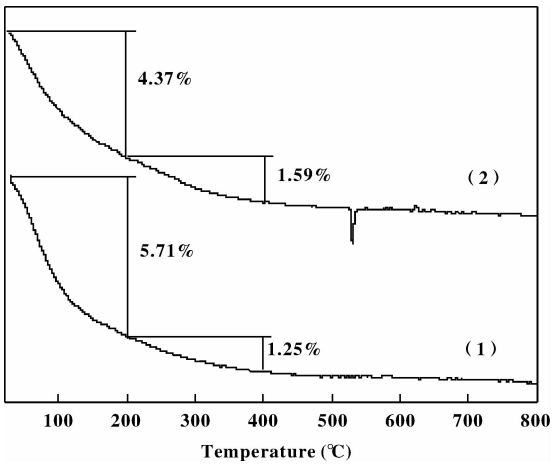
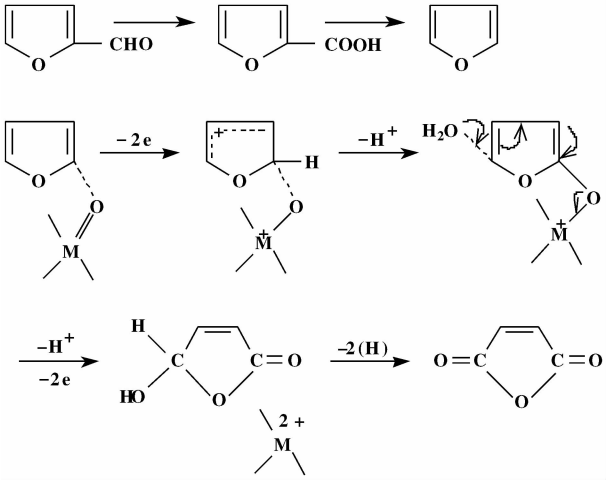



图 9 催化剂结炭分析

Fig. 9 Coking analysis of the PMA Catalyst

(1) before the reaction, (2) after the reaction

中间产物呋喃作为电子给予体在催化剂活性中心吸附并失去 2e，形成阳离子金属氧化物与类似呋喃化合物的配位体，接着失去 $H^+$ 形成阳离子金属氧化物与呋喃化合物的配位体，然后水分子进攻此配位体的 5 位碳原子并失去 2e、$H^+$、2H 形成产物顺酐. 由于 Keggin 结构的磷钼杂多酸催化剂具有很强的氧化性，配位原子 Mo 以最高的氧化态存在，它可以不连续的从呋喃分子上获得 1 – 6 个电子，且催化剂本身结构不被破坏，在氧化其它物质的同时自身恢复为还原状态. 杂多酸催化剂的氧化性与它的中心原子 P 和配位原子 Mo 的本性有关，且催化剂的氧化还原状态是可逆的，极易再生. 催化剂上存在不同金属氧桥(如 Mo – O、Mo – O – Mo 等)[8]，获得的电子可通过不同途径转移到氧气分子上.




图式 1 糠醛氧化制顺酐机理

Scheme 1 Mechanism of oxidation of furfural to MA

## 4 结　　论

制备的杂多酸催化剂能够有效地将糠醛催化氧化生成顺酐. 磷钼杂多酸能够较好的负载于 $SiO_2$ 载体上，且具有较大的比表面积；经红外光谱分析，催化剂具有杂多酸催化剂的 Keggin 结构，因此具有很好的稳定性和酸性；催化剂的最佳焙烧温度和再生温度均为 400 ℃；在负载量为 48.6%，钼磷原子比为 0.85，反应温度在 360 ~ 370 ℃时，顺酐收率可达 57.2%，选择性为 62.7%.

**参考文献：**

[1] Lu Xuan(卢 暄), Xi Duo(米 多). Recent progress of maleic anhydride(顺酐市场现状及技术发展趋势)[J]. *Fine and Specialty Chemicals*(精细与专用化学品), 2010, **18**(2): 39 – 44

[2] Kang Chun-li(康春莉), Tang Xiao-jiao(唐晓剑), *et al.* Determination of furfural content in furfural waste water by highly efficient liquid chromatography(高效液相色谱法测定糠醛废水中的糠醛含量)[J]. *Indu. W. Tre.* (工业水处理), 2007, **27**(6): 67 – 68

[3] Fan Zong-liang(范宗良), Zhang Cai-xia(张彩霞), Li Gui-xian(李贵贤). Synthesis of 1. 1-diacetates under solvent-free by the Keggin Type Polyoxometlate(Keggin 型多金属氧酸盐催化醛与乙酸酐合成 1,1 – 二乙酸酯)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(1): 49 – 54

[4] Rcchiccioli-Deltcheff C, Fournier M, Franck R. F OU RN IER M. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. evidence for anion-anion interaction in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the keggin structure [J]. *Inorg. Chem.*, 1983, **22**(2): 207 – 216

[5] Ruan Yu-hong(阮宇红), Liu Yao-fang(刘耀芳), Liu Zhi-chang(刘植昌). Catalytic properties of $SiO_2$-supported heteropolyacids for alkylation of isobutane with butene(二氧化硅负载杂多酸对异丁烷与丁烯烷基化的催化作用)[J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2004, **25**(12): 948 – 954

[6] Yan Xue-min, Lei Jia-heng, Liu Dan, *et al.* Synthesis and catalytic properties of mesoporous phosphotungstic acis/$SiO_2$ in a self-generated acidic environment by evaporation-induced self-assembly [J]. *Mater. Res. Bull*, 2006, **42**(2007): 1 905 – 1 913

[7] K. Rajamanl, P. Subramanlan, M. S. Murthy. Kinetics and mechanism of vapor phase oxidation of furfural over

tin vanadate catalyst [J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1976, **15**(2): 232 – 234

[8] Li Qian-ding(李谦定), Zhang Liang(张　), Xu Hai – sheng(许海升). Progress in supported P-Mo-W heteropolyacid catalysts(负载型磷钨钼杂多酸催化剂研究进展)[J]. *Petrochemical & Application*(石化技术与应用), 2011, **29**(2): 179 – 185

[9] Li Gui-xian(李贵贤), Wang Guang(王　), Gao Yun-yan(高云艳), *et al.* Catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde over keggin-type heteropolyacid compounds (Keggin 型杂多酸盐催化氧化甲苯制备苯甲醛)[J]. *Fine Chem.*(精细化工), 2010, **28**(1): 85 – 93

[10] Liu Hong(刘 鸿), Deng Yong – jun(邓勇军). Synthesis of 2-styryl-1h-benzo[D]. imidazole catalyzed $SiO_2$-supported phosphotungstic acid(二氧化硅负载磷钨杂多酸催化合成 2 – 苯乙烯基苯并咪唑)[J]. *J. Fine Prechem.*(精细石油化工), 2008, **25**(6): 59 – 61

[11] YUAN Cheng-yuan, CHEN Jing. Preparation of heterogeneous mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst and its catalytic performance for cyclopentene oxidation [J]. *Chin. J. Catal.*, 2011, **32**: 1 191 – 1 198

[12] Chen Xue-ying(陈雪莹), Qiao Ming-hua(乔明华), He He-yong(贺鹤勇). Effects of supports on catalytic properties of the supported Ni-B catalysts for selective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone to $H_2O_2$(载体对负载型 Ni-B 催化剂催化 2-乙基蒽醌加氢制 $H_2O_2$ 反应性能的影响)[J]. *Chin. J. Catal.*(催化学报), 2011, **32**(2): 325 – 332

[13] Guo Ming-xiu(郭明秀), Huang Bin(黄 斌). Synthesis of phosphorus-molybdenum heteropoly acid(磷钼杂多酸的合成研究)[J]. *Yunnan Chem. Tech.*(云南化工), 2008, **35**(6): 9 – 11

[14] An Ying(安 莹), Lu Liang(陆 亮), Li Cai – meng(李才猛), *et al.* Oxidatiove desulfurization catalyzed by molybdophosphate-based Ionic liquid(磷钼杂多酸离子液体催化氧化脱硫)[J]. *Chin. J. Catal.*(催化学报), 2009, **30**(12): 1 222 – 1 226

[15] Song Shi, Huajun Guo, Guochuan Yin. Synthesis of maleic acid from renewable resources: catalytic oxidation of furfural on liquid media with dioxygen [J]. *Catalysis Communications*, 2011, **12**: 731 – 733

# Synthesis of Maleic Anhydride by Oxidizing Furfural over Phosphorusmolybdenumic Acid Supported on Silica Gel

LENG Yi-xin, GAO Zai-ling, SU Ji-guang

(*Changzhou University*, *School of Petrochemical Engineering*, *Changzhou* 213164, *China*)

**Abstract**: Maleic anhydride was prepared through oxidation of the furfural catalyzed by Phosphorusmolybdenumic Acid(PMA). The catalyst was prepared by impregnation method and its physicochemical properties such as the catalyst surface area, dispersion and structural characteristics were investigated. The catalytic performance was studied through a fixed bed micro-reactor. The study also included effect of calcination temperature, catalyst loading, and reaction temperature on the yield of maleic anhydride. The result shows that the prepared catalyst has the Keggin structure of heteropoly acid, and well separated on the carrier $SiO_2$. When activation temperature at 400 ℃, PMA content at 48.6%, the performance of the catalyst is best. At the reaction temperature of 365 ℃, a 57.2% yield of maleic acid is obtained.

**Key words**: phosphorusmolybdenumic acid; catalyst; silica gel; furfural; maleic anhydride