

# Mo-Bi-Co-Fe 基复合氧化物催化剂上叔丁醇部分氧化制甲基丙烯酸

庞海舰<sup>1,2</sup>, 李增喜<sup>3</sup>, 王蕾<sup>1</sup>, 王正平<sup>2</sup>, 成卫国<sup>1</sup>, 张锁江<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 哈尔滨工程大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 在固定床反应器中系统地考察了叔丁醇部分氧化制甲基丙烯酸催化剂的反应性能. 研究表明, 反应温度、原料配比、空速等对催化剂反应性能有显著影响, 最佳反应条件为反应温度 380 °C, O<sub>2</sub>:IB=3 和空速 1800 h<sup>-1</sup>. 在最佳反应条件下进行了 1500 h 连续实验, 叔丁醇转化率保持在 83%~87%之间, 甲基丙烯酸的选择性保持在 73%左右, 表明该催化剂具有良好的稳定性.

**关键词:** 叔丁醇; 异丁烯; 甲基丙烯酸; 催化剂; 反应性能

**中图分类号:** TQ426      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2006)03-0423-04

## 1 前言

甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate, MMA)是重要的有机化工中间体<sup>[1]</sup>, 主要用于生产有机玻璃, 还可用于生产涂料、粘合剂、润滑剂、浸透剂和 PVC 改性剂等, 市场前景十分广阔<sup>[2,3]</sup>. 在各种工艺方法中, 由于叔丁醇(*tert*-Butanol, TBA)氧化法副产物为水, 无污染, 原子利用率高, 因此被公认为是典型的清洁工艺技术<sup>[4]</sup>. 叔丁醇选择性氧化制甲基丙烯酸(Methacrolein, MAL)是氧化法制备 MMA 的关键步骤之一<sup>[5]</sup>, 主要用含分子氧的空气与叔丁醇在固定床反应器中进行反应<sup>[6,7]</sup>, 其核心是催化剂, 获得良好的催化性能是极具挑战性的课题<sup>[8]</sup>. 目前用于这一步反应的催化剂多为钨铋<sup>[9]</sup>、钨铋<sup>[10,11]</sup>等金属复合氧化物体系, 且主要以钨铋体系为主, 并添加铁、钴、碱金属等助剂, 以提高催化剂的选择性和稳定性<sup>[12]</sup>. 本工作在放大反应装置中对 Mo-Bi-Co-Fe 基复合氧化物催化剂的催化性能进行了初步考察.

## 2 实验

### 2.1 催化剂的制备

在约 50 °C 的水中溶解一定量的钨酸铵, 制得溶液 A; 在一定体积的 15% (w) 硝酸水溶液中, 溶解一定量的硝酸铋、硝酸铈、硝酸铁、硝酸钽、硝酸钾、硝酸钴, 制得溶液 B; 在 50 °C 及搅拌条件下, 将溶液 B 滴加到溶液 A 中得到淤浆. 将所得淤浆 (pH≈1) 用氨水调节 pH 值后, 搅拌蒸发干燥, 然后在 110 °C 下干燥 12 h, 200 °C 下干燥 3 h, 将干燥过的催化剂研磨后, 筛选 60~80 目 (180~250 μm) 的颗粒掺入一定量的石墨粉, 在 ZP-19 型压片机上制成 4 mm×4 mm 柱状颗粒, 最后在一定温度

下焙烧 3 h 成型. 成型后催化剂具有一定的强度. 按原子比表示的催化剂组成为 Mo<sub>12</sub>Bi<sub>1.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Fe<sub>1.0</sub>Co<sub>8.0</sub>Cs<sub>0.4</sub>K<sub>0.4</sub>. 全部试剂均为分析纯.

### 2.2 催化剂评价装置

催化剂评价装置如图 1 所示, 反应器为 φ25 mm×2000 mm 不锈钢管固定床反应器, 催化剂和填料(拉西环)按 1:1 混合填充于反应器中部, 填充量为 0.6 L, 上下用填料(拉西环)填充. 为了保持反应稳定, 本装置采用熔盐加热循环控制温度. 产物用 Agilent6820 型气相色谱仪进行在线分析, 色谱条件为 G.D.X-101 填充柱, 柱长 2 m, 氢火焰检测器和热导池检测器自动切换, 以同时检测有机产物和无机产物.

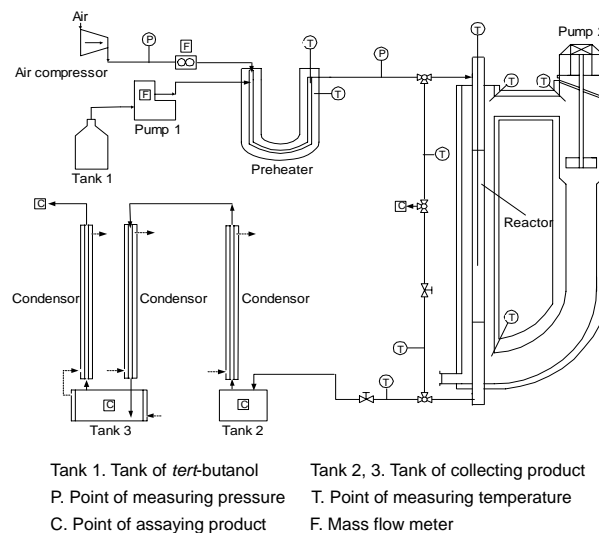


图 1 叔丁醇氧化制甲基丙烯酸催化剂反应性能评价装置示意图

Fig.1 The schematic diagram for evaluation of catalytic activity in oxidation of TBA to MAL

收稿日期: 2005-08-09, 修回日期: 2005-09-02

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 20436050)

作者简介: 庞海舰(1978-), 男, 黑龙江省安达市人, 硕士研究生, 应用化学专业; 张锁江, 通讯联系人, Tel: 010-82627080, E-mail: sjzhang@home.ipe.ac.cn.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 催化剂床层温度分布

在放大的固定床反应器中,床层温度分布均匀与否对反应性能有显著影响.为此,在常压下(本实验为常压反应)考察了添装催化剂后反应器中床层温度的分布情况,结果如图2所示.未加原料、加热温度为360℃时床层温度分布均匀,为(360±2)℃.而后以空速1800 h<sup>-1</sup>和O<sub>2</sub>:TBA=3(摩尔比)进料时,床层温度为(375±5)℃,温度分布基本均匀,但在1200~1400 mm处有一个相对高温区,对应反应活性区域.总之,无论空载或负载物料时床层温度分布都比较均匀,适宜进行催化剂评价.

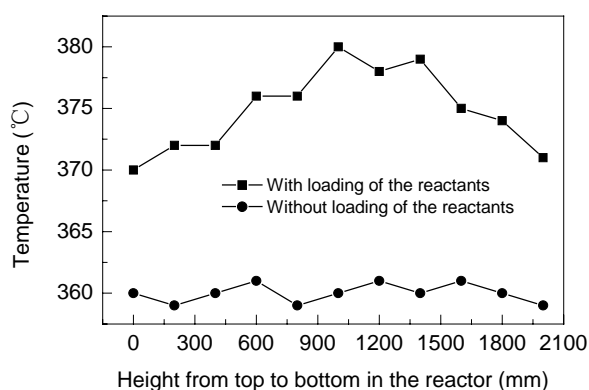
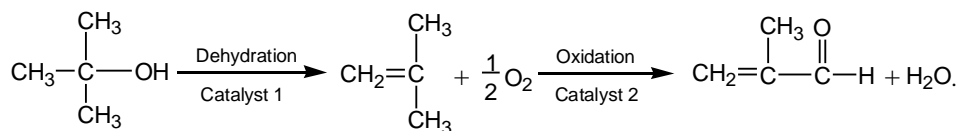


图2 反应器床层温度分布

Fig.2 The temperature distribution in reactor



#### 3.3 反应条件对催化剂性能的影响

##### 3.3.1 空速的影响

图3(a)是在原料O<sub>2</sub>:IB=3:1(摩尔比)、反应温度为380℃条件下,空速对该催化剂反应性能的影响.由图可见,当空速为3000 h<sup>-1</sup>时,IB转化率为65%,MAL选择性为77%.随着空速的减小,转化率迅速提高,当空速为1800 h<sup>-1</sup>时,转化率已提高到83%,此时MAL选择性为73%,随着空速进一步减小到1200 h<sup>-1</sup>,转化率和选择性没有明显变化.故本实验选1800 h<sup>-1</sup>作为评价条件.

##### 3.3.2 反应温度的影响

图3(b)为反应温度对催化剂性能的影响.如图所示,在原料O<sub>2</sub>:IB=3:1(摩尔比)、空速为1800 h<sup>-1</sup>的条件下,随着反应温度的升高,转化率逐步增大,选择性迅速提高.随着反应温度继续升高,转化率和选择性迅速

#### 3.2 反应路径过程分析

表1为空速1800 h<sup>-1</sup>和O<sub>2</sub>:TBA=3(摩尔比)时,反应温度对TBA部分催化氧化产物的影响.

表1 反应温度对TBA部分催化氧化产物的影响

Table 1 The influence of temperature on the partial oxidation products of TBA

Sample	Temperature (°C)	TBA (% mol)	IB (% mol)	MAL (% mol)
1 <sup>D</sup>	200	100.0	0.0	0.0
2	140	16.8	83.2	0.0
3	160	7.6	92.1	0.3
4	180	0.0	99.6	0.4
5	200	0.0	99.1	0.9
6	280	0.0	81.4	18.6
7	360	0.0	24.2	75.8

Note: 1) Without loading of the reactants.

由表看出,在不添装催化剂的情况下(Sample 1)叔丁醇(TBA)在200℃时仍然稳定,不发生任何分解反应.而在催化剂存在、反应温度为140℃时,TBA脱水分解成异丁烯(Isobutylene, IB),IB含量为83.2%,说明此时大部分TBA分解转化成IB.当反应温度为200℃时,TBA已经全部转化,其中大部分脱水分解成IB,少量反应生成MAL.随反应温度继续升高,MAL生成量不断增加,IB含量不断减少.当反应温度为360℃时,IB含量已减少到24.2%,MAL含量增加到75.8%.由此表明,在催化剂存在时,TBA先脱水生成IB,然后催化氧化生成MAL.反应过程如下:

下降,当反应温度为380℃时,选择性最大为73%,转化率最高为83%.故选择反应温度380℃为评价条件.

##### 3.3.3 原料比的影响

图4是在反应温度380℃、空速1800 h<sup>-1</sup>的条件下,原料不同摩尔比对催化剂性能的影响.由图可以看出,当O<sub>2</sub>:IB=1.5时,转化率和选择性分别为70%和33%.随着O<sub>2</sub>:IB值的增加,转化率和选择性均有提高趋势.当O<sub>2</sub>:IB=2.5时,转化率达到85%,选择性为45%.当O<sub>2</sub>:IB值进一步升高时,转化率基本不变,选择性却迅速提高.当O<sub>2</sub>:IB=3时,转化率和选择性为83%和73%.此后随着O<sub>2</sub>:IB值的继续升高,转化率和选择性变化趋于平缓.因此O<sub>2</sub>:IB=3较为合适.

#### 3.4 催化剂稳定性考察

在反应温度380℃、空速1800 h<sup>-1</sup>和O<sub>2</sub>:IB=3(摩尔比)的条件下,连续运转1500 h的反应性能评价结果如

图 5 所示. 由图可知, 在 1500 h 的运行过程中, IB 的转化率保持在 83%~87%之间, MAL 的选择性保持在

73%左右. 因此催化剂有良好的稳定性.

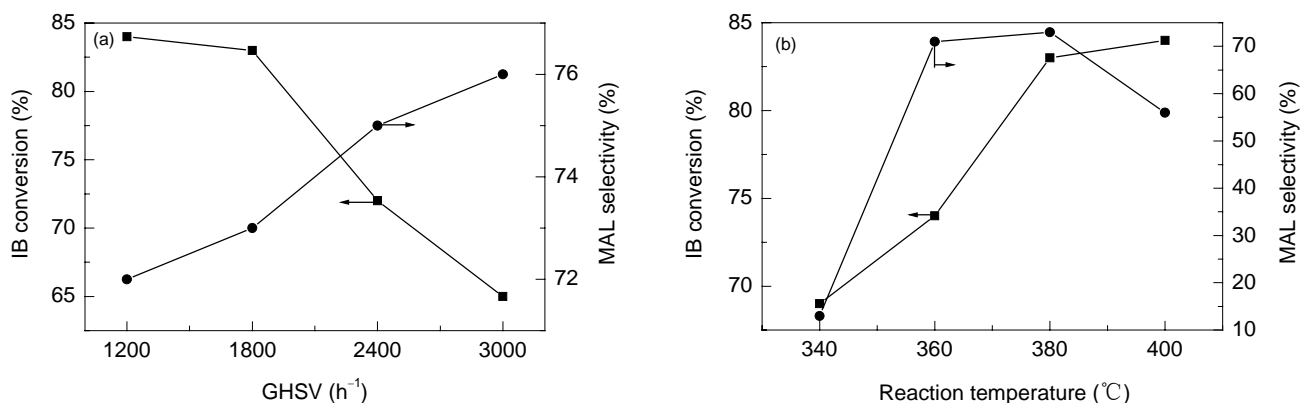


图 3 空速和反应温度对反应转化率和选择性的影响

Fig.3 Effects of the space velocity and reaction temperature on conversion of isobutylene and selectivity of methacrolein

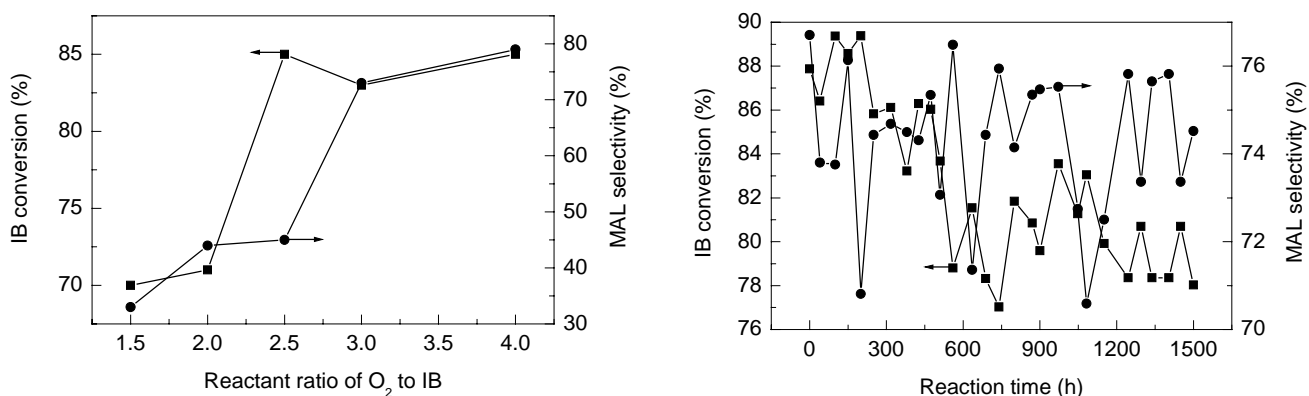


图 4 原料比对催化剂活性的影响

Fig.4 Influence of the reactant ratio of O<sub>2</sub> to IB on the catalyst activity in terms of isobutylene conversion and methacrolein selectivity

图 5 异丁烯部分氧化生成 MAL 过程中 Mo-Bi-Fe-Co 基复合氧化物催化剂的稳定性

Fig.5 Stability of Mo-Bi-Fe-Co-based complex catalyst for partial oxidation of IB to MAL

## 4 结论

研究了叔丁醇在 Mo-Bi-Fe-Co 基复合氧化物催化剂上部分氧化生成甲基丙烯醛的催化反应性能, 考察了反应器中的床层温度分布, 研究了反应温度、原料摩尔比、空速等条件对催化剂性能影响的基本规律. 确定了最佳的反应条件为反应温度 380 °C, O<sub>2</sub>:IB=3, 空速 1800 h<sup>-1</sup>. 在确定的最佳反应条件下, 在放大反应装置上对催化剂的稳定性进行了考察, 在 1500 h 的连续运转中, 叔丁醇转化率保持在 83%~87%, 甲基丙烯醛选择性保持在 73%左右, 表明该催化剂具有良好的稳定性.

### 参考文献:

[1] 曾文茹, 李疏芬, 周允基. 聚甲基丙烯酸甲酯的燃烧特性以及 CO 和 CO<sub>2</sub> 的生成机理 [J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2): 151-155.  
[2] 马占鏢. 甲基丙烯酸酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社,

2002. 1-10.

- [3] 闵恩泽, 吴魏. 绿色化学与化工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 78-89.  
[4] Koichi N. New Development in the Production of Methyl Methacrylate [J]. Appl. Catal. A: General, 2001, 221: 367-377.  
[5] Benyahia F, Mearns A M. Selective Oxidation of Isobutene over Bismuth Molybdate Catalyst [J]. Appl. Catal., 1990, 66(2): 383-393.  
[6] Hideyasu T, Toru K, Seiichi K, et al. Method for Producing Precipitate and Catalyst [P]. US Pat.: 6867 163, 2005-03-15.  
[7] Osamu N, Toru W. Process for Producing Methacrolein [P]. US Pat.: 5728 894, 1998-03-17.  
[8] 王蕾, 张锁江, 李增喜, 等. 制备条件对异丁烯选择性氧化催化剂性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2004, 32(4): 481-485.  
[9] Inoue G, Katsuo B, Takayuki M. Process for Producing Methyl Methacrylate [P]. US Pat.: 0188 151, 2002-12-12.  
[10] Gaigneaux E M, Dieterie M, Ruiz P, et al. Catalytic Performances and Stability of Three Sb-Mo-O Phases in the Selective Oxidation of Isobutene to Methacrolein [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(51): 10542-10555.

[11] Moens L, Ruiz P, Delmon B, et al. A Simplified Partial Ionic Charge Model to Evaluate the Role Played by Bismuth Pyrostannate in Multiphase Catalysts for the Selective Oxidation of Isobutene to

Methacrolein [J]. *Appl. Catal. A*, 2003, 249(2): 365–374.

[12] 韩占刚, 李铭岫. 异丁烯制甲基丙烯酸甲酯催化剂的研究 [J]. *现代化工*, 2001, 21(4): 21–24.

## Partial Oxidation of *tert*-Butanol to Methacrolein on Mo–Bi–Co–Fe-based Complex Catalyst

PANG Hai-jian<sup>1,2</sup>, LI Zeng-xi<sup>3</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, WANG Zheng-ping<sup>2</sup>, CHENG Wei-guo<sup>1</sup>, ZHANG Suo-jiang<sup>1</sup>

(1. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *Institute of Chemistry Engineering, Harbin Engineering University, Heilongjiang 150001, China;*

3. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

**Abstract:** The catalyst performance for the partial oxidation of *tert*-butanol to methacrolein was systematically investigated in a fix-bed reactor. The results indicated that the reaction conditions, such as reaction temperature, reactant ratio and space velocity, affected the performance of the catalyst obviously. The most appropriate reaction conditions are temperature 380 °C, O<sub>2</sub>:IB=3 (molar ratio) and space velocity 1800 h<sup>-1</sup>. During 1 500 h continuous operation test the catalyst showed good stability under the above conditions, the conversion rate of *tert*-butanol maintained in 83%~87% and the selectivity of methacrolein was about 73%.

**Key words:** *tert*-butanol; isobutylene; methacrolein; catalyst; reaction performance