

钼基复合氧化物在异丁烯选择氧化制 甲基丙烯醛反应中的催化性能

曲渊立, 刘士艳, 王振旅, 徐家宁
(吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要 研究了添加不同助剂对钼基复合氧化物催化剂对异丁烯选择性氧化制备甲基丙烯醛反应的影响. 结合 XRD, TPR 和 FTIR 等表征手段对催化剂的结构进行了研究. 结果表明, 加入适量的铋能够提高催化剂的性能, 铁和钴元素能明显改变催化剂结构和表面性能, 从而提高异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性. 同时发现某种特定晶相及晶相之间的协同作用是提高催化剂性能的关键. 筛选出在最佳催化剂上异丁烯的转化率为 99.9%, 甲基丙烯醛的选择性为 88.7%.

关键词 钼; 金属复合氧化物; 异丁烯; 选择氧化

中图分类号 O643.38

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)02-0325-05

烃类选择性氧化是过渡金属复合氧化物催化的一类重要反应^[1~4]. 近年来, 对低碳烷烃催化氧化的应用和理论研究比较多^[5]. 其中, 异丁烯选择氧化制备甲基丙烯醛(MAL)的反应越来越受到人们的关注^[6~12].

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是重要的有机化工原料, 是生产有机玻璃及其模塑料等重要高分子材料的单体, 还广泛用于涂料、黏合剂和 PVC 改性剂等, 应用前景十分广阔^[13]. 甲基丙烯酸(MAA)是生产 MMA 的重要原料. 目前, 工业生产 MAA 的传统工艺主要是以丙酮和剧毒氢氰酸为原料的丙酮氰醇法. 反应过程还要使用高腐蚀性的硫酸, 副产物多, 严重污染环境. 异丁烯选择性氧化制备甲基丙烯醛, 甲基丙烯醛再氧化制备甲基丙烯酸被认为是毒性小且环境友好的一种新方法^[5]. 而异丁烯选择性氧化制备甲基丙烯醛是制备 MAA 的关键步骤. 近年来, 人们对丁烯选择性氧化的催化剂体系进行了大量的研究^[14~18], 主要催化剂有 Mo-Bi-O^[2,11], Mo-V-Te-Sb^[9], Mo-V-Te-Ce^[17], Co-Fe-Bi-Mo-O^[14~16] 和多组分杂多化合物体系^[6]. 但对活性中心归属仍然存在争议^[2,19,20], 进一步提高异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性仍是有待解决的问题.

本文制备了一系列钼基催化剂, 研究了添加不同助剂对钼基复合氧化物催化剂性能的影响. 通过不同助剂的添加和调变改进了催化剂的性能, 提高了异丁烯的转化率和甲基丙烯醛的选择性. 同时对该反应的活性中心做了进一步的推测和解释.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将一定量的钼酸铵配置成溶液 A. 再按需要将一定量的铋、铁和钴盐溶于硝酸水溶液中, 制得溶液 B. 在 30 °C 水浴下搅拌, 把溶液 B 滴加到溶液 A 中, 制得浆液. 干燥后研磨, 成型并筛分成 20 ~ 30 目的颗粒, 经过 550 °C 空气气氛下焙烧制得相应的催化剂. 各组分之间的比例均为摩尔比.

1.2 催化剂表征与性能评价

XRD 表征在日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪上进行(衍射峰的指认参照 Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS 标准); FTIR 在 Nicolet Impact 410 红外光谱仪上测试,

收稿日期: 2009-06-30.

联系人简介: 王振旅, 男, 博士, 副教授, 主要从事多相催化研究. E-mail: wangzhenlv@yahoo.com.cn

徐家宁, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事功能无机化合物合成研究. E-mail: xujn@jlu.edu.cn

KBr 压片, 分辨率 2 cm^{-1} , 测试范围为 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$; TPR 在自制的装置上测定, 样品用量 30 mg , 还原气为 $5\% \text{H}_2$ - $95\% \text{Ar}$ 混合气.

催化剂评价是在固定床流动反应体系中进行, 反应器由 $\phi 14\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 不锈钢管制成, 反应原料气(异丁烯、氧气和氮气)用质量流速计控制. 催化剂用量 1.0 g , 粒度 $20 \sim 30$ 目, 用碳化硅稀释. 反应温度为 $360\text{ }^\circ\text{C}$. 反应产物由 Shimadzu GC-8A 型色谱氢火焰离子检测器检测.

2 结果与讨论

2.1 Mo-Bi-O 二组分催化剂的性能

不同铋钼比催化剂的 XRD 谱图见图 1. 由图 1 可知, Bi/Mo 摩尔比为 0.02 催化剂的 XRD 谱中只有 MoO_3 (JCPDS 5-508) 的衍射峰(图 1 谱线 a). 随着铋含量不断增加, MoO_3 的衍射峰强度逐渐变弱, 同时催化剂的 XRD 谱图中出现了 Bi_2MoO_6 (JCPDS 84-0787) 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [21] 晶相的衍射峰(图 1 谱线 b~d). 随着铋含量的增加, 这 2 种铋钼复合氧化物的衍射峰强度明显增强, 表明其晶形越来越完整.

在铋钼二组分催化剂上异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛反应性能见图 2. 由图 2 可知, 在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度下, 随着铋含量的增加, 异丁烯的转化率逐渐升高. Bi/Mo 摩尔比为 0.1 时, 异丁烯转化率达到最大值为 16.5% . 铋含量继续增加, 异丁烯的转化率逐渐降低. 同时 Bi/Mo 摩尔比为 0.1 时, 甲基丙烯醛选择性最高为 48.9% , 此时完全氧化产物 CO_x (CO 和 CO_2) 的选择性最低. 催化剂中只有 MoO_3 晶相时, 副产物 CO_x 的选择性非常高. 由 XRD 的表征结果可知, 随着铋含量的逐渐增加, 催化剂中出现铋钼复合氧化物晶相时, CO_x 的选择性有所降低. 表明催化剂中添加铋能够有效地提高主产物的选择性, 当 Bi/Mo 摩尔比为 0.1 时, 主产物选择性最高.

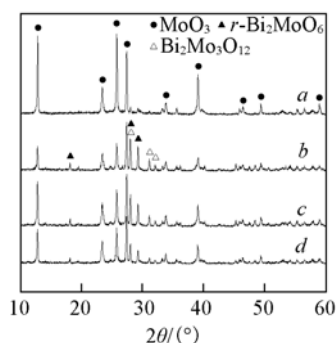


Fig. 1 XRD powder patterns of Mo-Bi-O series catalysts

Molar ratio of Bi/Mo: a. 0.02; b. 0.07; c. 0.1; d. 0.15.

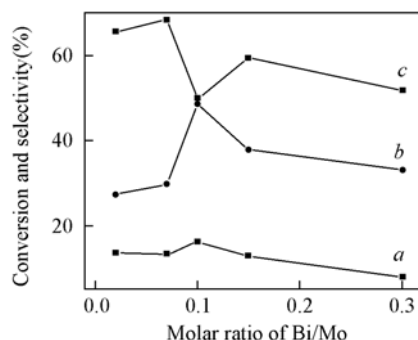


Fig. 2 Catalytic performance of Mo-Bi-O series catalysts

a. Conversion of isobutene; b. selectivity of methacrolein; c. selectivity of CO_x . Reaction conditions: GHSV = 3600 h^{-1} , reaction temperature: $360\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 铁和钴对铋钼二组分催化剂性能的影响

钼、铋、铁和钴四组分催化剂 [$n(\text{Mo}):n(\text{Bi}):n(\text{Fe}):n(\text{Co}) = 1:0.1:0.15:0.35$] 的 XRD 结果(作为对比, 钼和铋体系的 XRD 也一并列出)见图 3. 由图 3 可知, 在铋钼二组分体系加入铁后 MoO_3 和 Bi_2MoO_6 ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) 的晶相衍射峰强度明显减弱, 并且均有不同程度的宽化(图 3 谱线 c). 同时有 FeMoO_4 的衍射峰出现, 且峰形明显宽化. 可见铁的加入不仅有新的晶相产生, 还能够使原有的铋钼二组分氧化物明显分散. 当催化剂中加钴后, 催化剂的组成发生明显变化. MoO_3 的衍射峰基本消失, Bi_2MoO_6 ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) 和 FeMoO_4 的晶相衍射峰强度进一步减弱, 宽化更加明显. CoMoO_4 晶相的衍射峰明显可见. 同时发现了一个新的晶相(MX) 衍射峰 $2\theta = 28.50^\circ$. 由于组分较多且衍射强度弱, 该晶相的具体指认较为困难. XRD 结果表明, 随着催化剂中元素组分的逐渐增加, 产生了新的氧化物(复合氧化物)晶相. 由于多组分复合氧化物之间存在相互作用[12, 22], 使各组分的分散程度明显提高.

钼、铋、铁和钴四组分催化剂的 TPR 结果见图 4. 由图 4 可知, MoO_3 在 651 和 $743\text{ }^\circ\text{C}$ 可见 2 个还原峰, 可分别归属为 Mo^{6+} 到 Mo^{4+} 和 Mo^{4+} 到 Mo^0 的还原[10, 23]. 加入铋后 TPR 谱图有明显的变化, 在 688

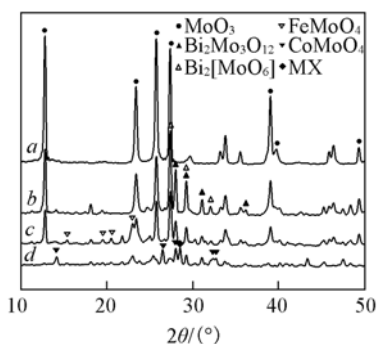


Fig. 3 XRD patterns of samples calcined at 550 °C in air

a. Mo-O; b. Mo-Bi-O; c. Mo-Bi-Fe-O;
d. Mo-Bi-Fe-Co-O.

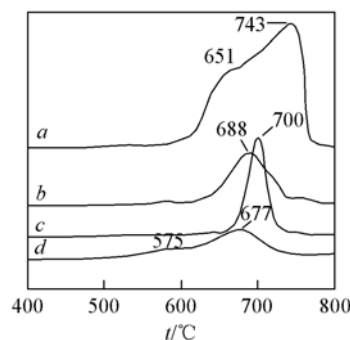


Fig. 4 H₂-TPR results of Mo-M-O samples calcined at 550 °C in air

a. Mo-O; b. Mo-Bi-O; c. Mo-Bi-Fe-O;
d. Mo-Bi-Fe-Co-O.

℃处出现一个宽化的还原峰. 由于复合氧化物之间的协同效应, TPR 中单个还原峰很难归属为单一氧化物的还原^[24]. 因此此峰可能是某种铋和钼物种共同还原的结果. 可见铋的加入确实影响钼物种的存在状态和还原性. 当催化剂中加入铁后, 在 700 °C 处可见一个峰形尖锐的还原峰. 在有关铁体系催化剂的 TPR 研究中, 高温(600 ~ 700 °C)还原峰通常可归结为 Fe₃O₄ 到 Fe⁰ 的还原^[25, 26]. XRD 的结果表明, 该催化剂中没有 Fe₃O₄ 等单纯的铁氧化物, 因此此还原峰主要可归结为 FeMoO₄ 和部分钼铋物种还原的综合结果. 当催化剂中加入钴后, 明显可见 2 个还原峰, 峰顶温度分别为 575 和 677 °C. 在研究钴体系催化剂的 TPR 结果中, 有报道认为低于 400 °C 的还原峰可能是不同晶粒大小 Co₃O₄ 的还原, 而 700 °C 左右的还原峰通常是与载体发生强相互作用或溶于载体晶格中的钴物种的还原^[27, 28]. 在本文中, 高温还原峰可认为主要是 CoMoO₄ 和 FeMoO₄ (包括部分钼铋物种) 的还原. 值得注意的是 575 °C 处的还原峰不能与上述各物种直接关联, 我们推测该还原峰与 XRD 结果中出现的新晶相(MX) 应当有直接关联. TPR 的研究结果表明, 在钼铋体系中依次加入铁和钴对催化剂的结构和组成产生明显的影响. 由于 TPR 的还原峰个数并不随元素增加而有规律的增加, 我们认为在本文的催化剂体系中, 各物种之间存在相互作用, 这种协同作用影响了催化剂中各物种的氧化还原性.

钼、铋、铁和钴四组分催化剂的 FTIR 透射光谱结果见图 5. 由图 5 可知, 400 ~ 600 cm⁻¹ 范围内出现的峰较少, 归属于 M—O 键(M = Bi, Fe, Co 和 Mn) 的振动. 600 ~ 1000 cm⁻¹ 内出现的峰可归属为 Mo—O—M 的振动. 对于 MoO₃ 催化剂, 在 993, 870 和 820 cm⁻¹ 的振动峰为 Mo=O 键振动^[9, 17, 29]. 在钼铋组分中加入铁后, 在 947 cm⁻¹ 处有一个振动峰, 可认为是 Fe—O—Mo 键的振动. 同时 412 cm⁻¹ 处的峰是 Fe—O 的振动峰. 当向催化剂中再添加钴后, 在 947, 848 和 677 cm⁻¹ 处出现了振动峰, 这些振动峰可归属为 Co—O—Mo 键的振动^[30]. 明显可见, 当催化剂中加入钴后, 属于 Mo=O 的振动峰并不明显, 甚至基本消失(图 5 谱线 d). 这可能是由于晶相间的相互作用^[29] 导致部分氧化物的 M—O 振动减弱. FTIR 研究结果表明, 钴的加入改变了催化剂的结构和组成, 这与 XRD 和 TPR 的结果基本一致.

钼、铋、铁和钴四组分催化剂的活性测试结果见表 1 (作为对比, 钼和钼铋二组分的活性结果也列入表 1 中). 由表 1 可知, 单一钼催化剂的异丁烯转化率为 14.4%, MAL 的选择性仅为 29.4%, 碳氧化物选择性为 69.4%. 表明 MoO₃ 的氧化能力较弱, 但能使产物进一步发生深度氧化反应, 因此碳氧化物的选择性很高. 在催化剂中添加铋后, 异丁烯转化率稍有提高, MAL 的选择性大幅度提高为 48.6%, 同时碳氧化物的选择性明显降低.

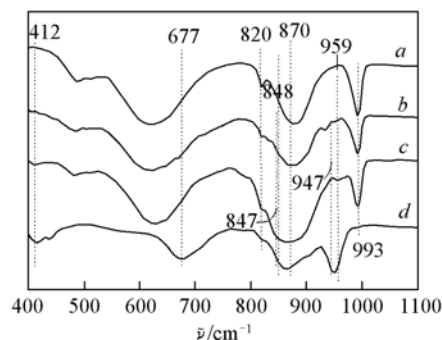


Fig. 5 FTIR spectra of the Mo-M-O catalysts

a. Mo-O; b. Mo-Bi-O; c. Mo-Bi-Fe-O;
d. Mo-Bi-Fe-Co-O.

Table 1 Catalytic performance of Mo-M-O catalysts*

Catalyst	Conversion of isobutene(%)	Selectivity(%)			Yield of MAL(%)
		CO + CO ₂	MAL	Others	
Mo-O	14.4	69.4	29.4	1.2	4.2
Mo-Bi-O	16.3	50.0	48.6	1.4	8.1
Mo-Bi-Fe-O	86.0	39.1	49.6	11.3	42.6
Mo-Bi-Fe-Co-O	99.9	3.0	88.7	8.3	88.7

* Reaction conditions: GHSV = 3600 h⁻¹, reaction temperature: 360 °C.

当向 Mo-Bi 催化体系中添加铁时, 异丁烯转化率明显提高为 86.0%, 而 MAL 的选择性基本没有变化. 关于铁对催化剂的调变作用已有很多报道^[31,32], 普遍认为铁物种能够增强电子传导, 起到催化剂表面吸附氧到晶格氧转化的桥梁作用. XRD, TPR 和 FTIR 的结果表明, 在催化剂中加入铁后, 催化剂的组成发生变化, 铁物种和钼铋之间存在明显的相互作用, 这种协同作用提高了异丁烯的转化率. 但是铁在反应中间体到产物的转化中并没有起到明显作用, 因此甲基丙烯醛的选择性没有明显的变化. 当向 Mo-Bi-Fe 中添加钴元素时, 异丁烯转化率达到 99.9%, MAL 的选择性明显提高为 88.7%, 比添加铁后提高了将近 40%. XRD 结果表明在催化剂中添加钴后, 催化剂的结构和组成有较大改变. 催化剂中出现了 CoMoO₄ 和一个未知的新晶相 MX, 同时 MoO₃ 的衍射峰基本消失. TPR 的结果表明, 加入钴后影响了催化剂的氧化还原性能, 同时低温区有一个明显的还原峰. FTIR 的结果表明, 加入钴后催化剂表面的 M=O 的振动发生明显的变化. 结合活性测试结果, 我们认为 CoMoO₄ 和新晶相 MX 以及晶相间的相互作用与反应的活性和选择性有直接的关联, 它们是钼、铋、铁和钴四组分催化剂具有高活性和选择性的主要因素.

参 考 文 献

- [1] ZHU Wan-Chun(朱万春), JIA Ming-Jun(贾明君), WANG Zhen-Lü(王振旅), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(2): 334—337
- [2] Ono T., Utsumi K., Kataoka M., *et al.*. Catalysis Today[J], 2002, **91/92**: 181—184
- [3] Carrazan S. R. G., Martin C., Mateos R., *et al.*. Catalysis Today[J], 2006, **112**: 121—125
- [4] Takita Y., Xia Q., Kikutani K., *et al.*. Journal of Molecular Catalysis[J], 2006, **248**: 61—69
- [5] WANG Lei(王蕾), LI Zeng-Xi(李增喜), ZHANG Suo-Jiang(张锁江), *et al.*. The Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)[J], 2007, **7**(1): 202—208
- [6] CAI Tie-Jun(蔡铁军), YU Chang-Lin(余长林), DENG Qian(邓谦), *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2003, **24**(12): 951—956
- [7] Song N. X., Rhodes C., Bartley J. K., *et al.*. Journal of Catalysis[J], 2005, **236**: 282—291
- [8] Gaigneaux E. M., Genet M. J., Ruiz P., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2000, **104**: 5724—5737
- [9] Guan J. Q., Jia M. J., Jing S. B., *et al.*. Catalysis Letters[J], 2006, **108** (3/4): 125—129
- [10] WANG Lei(王蕾), LI Zeng-Xi(李增喜), ZHANG Suo-Jiang(张锁江), *et al.*. Chinese J. Chem. Eng. (中国化学工程)[J], 2005, **13**(5): 705—708
- [11] Grzybowska B., Haber J., Komorek J., *et al.*. Journal of Catalysis[J], 1972, **25**: 25—32
- [12] Lin M. H., Desai T. B., Kaiser F. W., *et al.*. Catalysis Today[J], 2000, **61**: 223—229
- [13] Nagai K.. Applied Catalysis A[J], 2001, **221**: 367—377
- [14] Jung J. C., Lee H., Kim H., *et al.*. Catalysis Communications[J], 2008, **9**: 1676—1680
- [15] Jung J. C., Lee H., Seo J. G., *et al.*. Catalysis Today[J], 2009, **141**: 325—329
- [16] Jung J. C., Lee H., Kim H., *et al.*. Catalysis Communications[J], 2008, **9**: 2059—2062
- [17] Guan J. Q., Wu S. J., Wang H. S., *et al.*. Journal of Catalysis[J], 2007, **251**: 354—362
- [18] YU Chang-Lin(余长林), CAI Tie-Jun(蔡铁军), DENG Qian(邓谦), *et al.*. Chemical Research and Application(化学研究与应用)[J], 2003, **15**(6): 855—856
- [19] Carrazan S. R. G., Martin C., Rives V., *et al.*. Applied Catalysis A[J], 1996, **135**: 95—123
- [20] Well W. J. M., Le M. T., Schiodt N. C., *et al.*. Journal of Molecular Catalysis A; Chemical[J], 2006, **256**: 1—8
- [21] Jo B. Y., Kim E. J., Moon S. H.. Applied Catalysis A[J], 2007, **332**: 257—262
- [22] ZHU Bai-Chun(朱百春), LI Hong-Bo(李洪波), SHENG Shi-Shan(盛世善), *et al.*. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)[J], 2004, **25**(4): 277—281

- [23] Ma W. P., Kugler E. L., Wright J., *et al.*. Energy & Fuels[J], 2006, **20**: 2299—2307
- [24] CAI Tie-Jun(蔡铁军), DENG Qian(邓谦), HUANG De-Fa(黄德发), *et al.*. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 2002, **18**(6): 602—606
- [25] Liu X. H., Shen K., Wang Y. G., *et al.*. Catalysis Communications[J], 2008, **9**: 2316—2318
- [26] Munteanu G., Ilieva L., Andreeva D.. Thermochimica Acta[J], 1997, **291**: 171—177
- [27] Mhamdi M., Zine S. K., Ghorbel A.. Applied Catalysis A[J], 2009, **357**: 42—50
- [28] Ji Y., Zhao Z., Duan A. J., *et al.*. J. Phys. Chem. C[J], 2009, **113**: 7186—7199
- [29] SUN Rui-Qing(孙瑞卿), GU Xiao-Yan(辜晓燕), ZHANG Han-Hui(张汉辉), *et al.*. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)[J], 2000, **20**(6): 857—859
- [30] WANG Guo-Jia(王国甲), WU Tong-Hao(吴通好), YANG Hong-Mao(杨洪茂), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1994, **15**(12): 1845—1847
- [31] Bordes E.. Topics in Catalysis[J], 2001, **15**(2—4): 131—137
- [32] Porta P., Jacono M. L., Valigi M., L., *et al.*. Journal of Catalysis[J], 1986, **100**: 86—94

Selective Oxidation of Isobutene to Methacrolein over Molybdenum-based Multiphasic Oxide Catalysts

QU Yuan-Li, LIU Shi-Yan, WANG Zhen-Lü*, XU Jia-Ning*
(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The molybdenum-based multiphasic oxide catalysts were prepared and tested in the selective oxidation of isobutylene to methacrolein reaction. The structure and crystal phase of catalysts were characterized by means of XRD, TPR and FTIR methods. The characterization results showed that the adding of bismuth into molybdenum catalysts could enhance the catalytic performance. The adding of iron and cobalt could change the structure and crystal phase of catalysts and significantly improved the conversion of isobutene and selectivity of methacrolein. The results indicate that the synergetic or cooperation effects between multiphasic oxides and the some special phases may be the key role for increasing the catalytic performance. The conversion of isobutene and selectivity of methacrolein can reached 99.9% and 88.7% over the best composed catalyst, respectively.

Keywords Molybdenum; Multiphasic oxide; Isobutene; Selective oxidation

(Ed.: V, I)