

甲基丙烯醛选择氧化制甲基丙烯酸及其单管固定床评价研究

王 帅¹, 蔡先磊², 李彦君^{1*}, 张晓强¹, 杜玉朋¹, 许文友¹

(1. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005; 2. 山东裕龙石化有限公司, 山东 烟台 264000)

摘要:采用共沉淀法制备了千克级杂多酸盐催化剂并用于甲基丙烯醛(MAL)选择氧化制甲基丙烯酸(MAA)。利用 X 射线粉末衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对催化剂的物相性质进行表征,系统考察了单管固定床装置中反应空速、氧醛摩尔比、反应温度等工艺条件对催化剂性能的影响。结果表明,放大制备的催化剂与实验室小试制备的催化剂具有相同的物相结构和相近的催化性能,证明了该工业催化剂制备方法的可靠性;在反应空速为 $1\ 300\ \text{h}^{-1}$ 、氧醛摩尔比 3.0、反应温度 $300\ ^\circ\text{C}$ 的最优工艺条件下,MAL 转化率为 80%,MAA 选择性为 79%;催化剂的长周期性能评价表明该催化剂具有较长的寿命。

关键词:选择氧化;甲基丙烯醛;甲基丙烯酸;杂多酸盐;寿命

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0121-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.024

Scale-up preparation of catalyst for selective oxidation of methylacrolein to methacrylic acid and evaluation in a single tube fixed bed

WANG Shuai¹, CAI Xian-lei², LI Yan-jun^{1*}, ZHANG Xiao-qiang¹, DU Yu-peng¹, XU Wen-you¹

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. Shandong Yulong Petrochemical Co., Ltd., Yantai 264000, China)

Abstract: Heteropoly acid salt catalyst is prepared by co-precipitation method, and used in selective oxidation of methylacrolein (MAL) to methacrylic acid (MAA). Phase properties of the catalyst are characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The effects of reaction space velocity, the molar ratio of oxygen to methylacrolein and reaction temperature on the performance of the catalyst are investigated systematically. The results show that the catalyst prepared in kilogram scale has the same phase structure and similar catalytic performance as the catalyst prepared at a laboratory scale, which proves the reliability of the preparation method of this industrial catalyst. MAL conversion rate reaches 80% and MAA selectivity reaches 79% over the catalyst under the optimum conditions that space velocity is $1\ 300\ \text{h}^{-1}$, the molar ratio of oxygen to methylacrolein is 3.0, and reaction temperature is at $300\ ^\circ\text{C}$. The long period performance evaluation on the catalyst shows that the catalyst has a long service life.

Key words: selective oxidation; methylacrolein; methacrylic acid; heteropoly acid salt; service life

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种具有高附加值的化工基础原料,主要作为聚合单体生产聚甲基丙烯酸甲酯,也常用于塑料助剂、改性剂、特种橡胶、医用粘合剂等化工产品的生产^[1-7]。目前,我国 MMA 的生产工艺仍以传统的丙酮氰醇法为主,但该工艺存在严重的环境污染问题和较大的生产隐患。相对而言,异丁烯氧化法因具有原子利用率高、环境友好等优点,被认为是更具有发展前景的 MMA 生产方法^[8-10]。

自 20 世纪 80 年代该工艺在日本实现产业化以来,由于技术门槛高,其催化剂制备技术一直被日本

化药、三菱等少数几家企业所垄断^[11]。因此,开发具有独立自主知识产权的高性能杂多酸盐催化剂以替代进口,并进一步提高 MMA 的收率,对实现我国 MMA 生产技术的工业化具有十分重大的理论价值和现实意义。在异丁烯氧化法制备 MMA 工艺路线中,甲基丙烯醛(MAL)氧化制备甲基丙烯酸(MAA)是最为重要的一步。由于 MAL 分子支链中的 α -甲基易断链降解为小分子的碳氧化物,且产物 MAA 也易于被进一步深度氧化,因此,制备具有良好稳定性和优异催化性能的杂多酸盐催化剂是决定 MMA 最终收率的关键^[12-18]。

收稿日期:2021-05-14;修回日期:2022-03-04

基金项目:国家自然科学基金(21908186)

作者简介:王帅(1996-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化剂制备,934894823@qq.com;李彦君(1986-),男,博士,讲师,研究方向为工业催化剂制备,通讯联系人,leeyanjun@ytu.edu.cn。

尽管目前对杂多酸盐催化剂的基础理论研究已有较多报道^[19-22],但对其进行放大制备的相关研究工作却较少。本课题组经过多年的研究,成功开发了一系列 MAL 选择氧化制 MAA 的磷钼杂多酸盐工业催化剂^[23-24],并取得了较好的小试评价结果。为进一步的推动该催化剂的工业化应用,笔者对催化剂进行了放大制备,在中试固定床装置中进行了性能评价,系统地考察了反应空速、氧醛摩尔比、反应温度等工艺条件对催化剂性能的影响,并对其进行了寿命考察。

1 实验部分

1.1 实验药品

钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{M}_0\text{O}_4]$ 、磷酸 (H_3PO_4) 、偏钒酸钠 (NaVO_3) 、硝酸铯 (CsNO_3) 、甲基丙烯醛 $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}]$ 、氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 、无水乙醇 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司生产;实验过程用水均为去离子水,自制;氮气和空气,烟台飞鸢气体公司生产。

1.2 催化剂制备

将一定量的钼酸铵、磷酸和偏钒酸钠溶于去离子水中,90℃水浴锅中加热回流搅拌 2 h,冷却至 50℃,得到溶液 A。将一定量的硝酸铜、硝酸铁和硝酸铯溶于去离子水中,50℃水浴锅中搅拌,得到溶液 B。将溶液 B 添加到溶液 A 中,再滴加氨水调节溶液 pH 为 7.0。继续恒温搅拌 6 h,过滤所得浆液,滤饼置于 120℃烘箱隔夜烘干。所得粉体置于马弗炉中于 420℃焙烧 4 h,得最终催化剂成品。在相同条件下共进行 3 次重复试验,所得千克级放大催化剂依次命名为 Cat1~Cat3,实验室小试制备的催化剂命名为 Cat4。

1.3 催化剂表征

SmartLab(XRD 6000)型 X 射线粉末衍射仪(XRD),日本岛津公司生产,检测条件为:CuK α 辐射,工作电压为 45 kV,工作电流为 2 000 mA,扫描角度为 5~80°,扫描速度 20°/min。Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),检测条件为:催化剂与 KBr 混合压片后进行扫描,扫描范围 1 200~400 cm^{-1} 。

1.4 活性评价与分析

催化剂活性评价在固定床装置中进行,反应管为 1 根 30 mm×900 mm 的不锈钢管,反应器通过熔盐加热并通入氮气以带走热量实现对温度的控制。将 50 mL 催化剂(5~10 目)装填于反应管中部,上下段各装填 40 mL 相同目数的石英砂颗粒。反应原料通过柱塞泵与空气氮气一同经预热器进入反应管,反应条件:空速为 500~1 500 h^{-1} 、氧醛比为 2.2~3.6、温度为 270~320℃。床层温度测量方法:自催化剂床层底部开始,以 1 cm 间隔作为一个测温点进行测量,记录热电偶显示温度。反应分析条件:液相产物用 GC9790 II 气相色谱仪进行定量分析,检测器为氢火焰检测器(FID),PEG-20M 毛细管柱。以正丁醇作为内标物,使用内标法定量分析。气相尾气采用 GC900A 气相色谱仪进行分析,色谱柱为 Parapak Q 和 13X 分子筛填充柱,检测器为热导检测器(TCD),采用六通阀定量进样。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

实验室小试制备的催化剂(Cat4)与千克级放大制备的催化剂(Cat1~Cat3)的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,在 2θ 分别为 10.7、15.2、18.7、21.6、26.6、30.8、36.3、39.5°处 4 个催化剂均出现了属于磷钼杂多酸盐催化剂的典型立方晶相特征衍射峰。除了这些衍射峰外,并未观察到其他衍射峰,说明所制备的催化剂具有良好的物相结构且含杂质较少。通过比较可以看出,千克级放大制备催化剂的 XRD 谱图中的衍射峰出峰位置与实验室小试制备的催化剂无明显差别,均具有良好的 Keggin 型磷钼杂多酸盐二级结构。

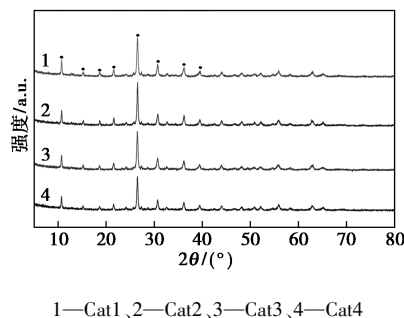
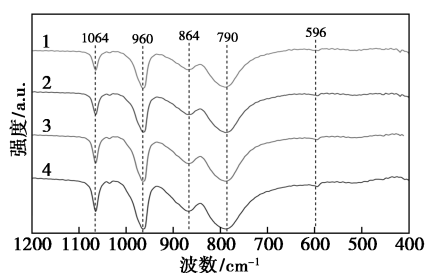


图 1 磷钼杂多酸盐催化剂 XRD 谱图

磷钼杂多酸盐催化剂 FT-IR 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所有催化剂均出现 Keggin 结构的 4 个特征吸收峰,其中 1 064 cm^{-1} 归属于中心 P

原子四面体结构的 P—O 键吸收振动峰, 960 cm^{-1} 归属于配原子 Mo 与端氧键合的 Mo=O 键振动吸收峰, 864 cm^{-1} 归属于不同分子簇间 Mo 与 O 结合的 Mo—O_b—Mo 键振动吸收峰, 790 cm^{-1} 归属于同分子簇间 Mo 与 O 结合的 Mo—O_c—Mo 键振动吸收峰, 596 cm^{-1} 的吸收峰归属于 MoO₃ 中的 Mo—O 键振动吸收峰^[25]。4 个催化剂的吸收峰位置并没有出现移动, 表明催化剂在放大制备后具有与实验室小试制备的催化剂相同的 Keggin 结构单元, 杂多酸盐催化剂中各元素配位环境没有因放大过程而改变。



1—Cat1; 2—Cat2; 3—Cat3; 4—Cat4

图2 磷钼杂多酸盐催化剂 FT-IR 谱图

通过 XRD 和 FT-IR 表征可以看出, 千克级放大制备的催化剂与实验室小试制备的催化剂具有相同的物相结构, 表明催化剂制备过程中没有出现明显放大效应, 该制备方法具有较好的可重复性和工业应用前景。

2.2 千克级放大催化剂性能评价

2.2.1 小试和放大催化剂性能

千克级放大制备的催化剂与实验室小试制备的催化剂性能评价结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 在相同的工艺条件下, 千克级放大制备的催化剂 (Cat1~Cat 3) 的 MAL 转化率在 $(80\pm 0.5)\%$ 范围内变化, 选择性在 $(81.4\pm 0.5)\%$ 之间, 略低于小试制备催化剂 (Cat4) 的评价结果。且千克级放大制备的 3 组催化剂的评价结果几乎相同, 表明该催化剂制备工艺具有良好的可重复性。

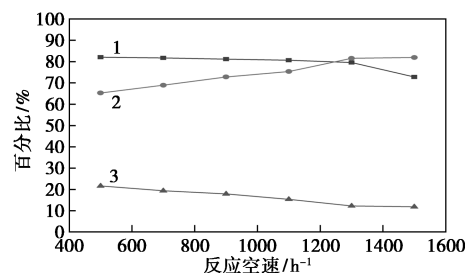
表 1 催化剂活性评价结果

| 催化剂 | MAL 转化率/% | MAA 选择性/% | MAA 收率/% | CO _x 选择性/% |
|------|--------------|--------------|-------------|--------------------------|
| Cat1 | 80.42 | 81.43 | 65.49 | 11.94 |
| Cat2 | 79.64 | 81.74 | 65.09 | 12.25 |
| Cat3 | 80.19 | 80.94 | 64.91 | 12.89 |
| Cat4 | 82.65 | 63.32 | 68.86 | 10.66 |

注: 反应空速为 $1\ 100\text{ h}^{-1}$, 氧醛摩尔比为 2.8, 反应温度为 300°C 。

2.2.2 反应空速对催化剂性能的影响

反应空速对催化剂性能的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 随着反应空速的增加, MAL 转化率逐渐降低, MAA 选择性逐渐升高, CO_x 选择性逐渐降低。这是因为增加反应空速后, 反应床层内气体线速度增加, 反应气体停留时间变小, MAL 与催化剂接触的有效时间减少, 造成 MAL 不能被催化剂充分转化, 然而较短的停留时间却会防止 MAA 进一步发生深度氧化变成乙酸、CO_x 等小分子的副产物, 因此选择性增加。当空速增加到 $1\ 300\text{ h}^{-1}$ 时, MAL 转化率约为 79% , MAA 选择性约为 82% , 继续增加反应空速后, 部分 MAL 原料尚未与催化剂充分接触发生反应, 就被高速气流带出反应管, 导致 MAL 转化率快速降低。而 MAA 选择性趋于平缓, 并未随之增大, 说明工艺条件对于反应选择性的提高作用有限, 催化剂本身的性质对于选择性的提高更加关键。



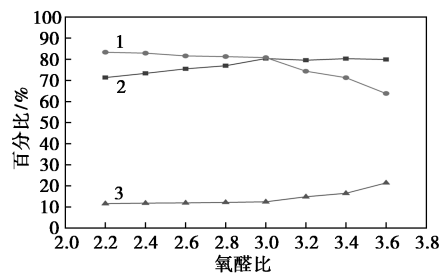
1—MAL 转化率; 2—MAA 选择性; 3—CO_x 选择性

图 3 反应空速对催化剂活性影响

注: 反应温度为 300°C , 氧醛摩尔比 3.0, 反应空速为 $500\sim 1\ 500\text{ h}^{-1}$ 。

2.2.3 氧醛摩尔比对催化剂性能的影响

氧醛摩尔比对催化剂性能的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 随着氧醛比的增加, MAL 的转化率逐渐增大, MAA 选择性减小, CO_x 选择性增加。



1—MAA 选择性; 2—MAL 转化率; 3—CO_x 选择性

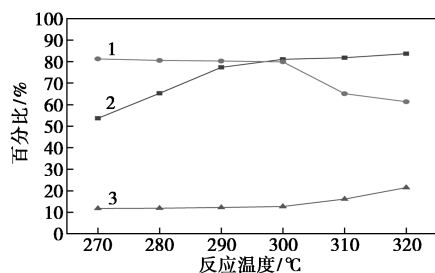
图 4 氧醛比对催化剂活性影响

注: 反应空速为 $1\ 300\text{ h}^{-1}$, 反应温度为 300°C , 氧醛比为 2.2~3.6。

当氧醛比大于 3.0 时, MAL 转化率趋于平缓, 而 MAA 选择性则开始快速下降, CO_x 选择性增加趋势加快。这是由于当氧醛比增大时, 氧气流量增大, 加剧了反应管内深度氧化反应的进行, 导致 CO_x 选择性升高, MAA 选择性降低。

2.2.4 反应温度对催化剂性能的影响

反应温度对催化剂性能的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 随着反应温度的升高, MAL 转化率逐渐升高, MAA 选择性降低, CO_x 的选择性升高。290℃ 后, MAL 转化率逐渐趋于平缓。300℃ 以后, MAA 选择性降低速率加快, CO_x 的选择性迅速升高, 在反应温度为 300℃ 时, MAA 的收率达到最高。300℃ 后, 随着反应温度继续升高, 副反应的反应速率提高, 深度氧化反应增加, 产物 MAA 易于发生分解, 导致了 MAA 选择性的逐渐降低。

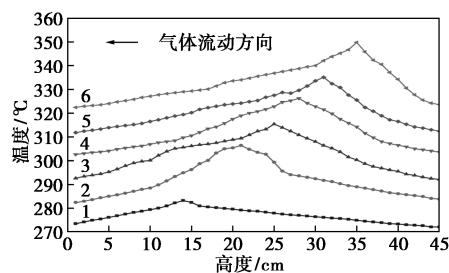


1—MAA 选择性; 2—MAL 转化率; 3— CO_x 选择性

图 5 反应温度对催化剂活性影响

注: 反应空速为 $1\ 300\ \text{h}^{-1}$, 氧醛比为 3.0, 反应温度为 270~320℃。

不同反应温度的床层轴向温度分布图如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 当反应温度为 270℃ 时, 床层整体温升较低, 热点温升只有 13℃ (283℃), 热点温度靠近床层底部。随着反应温度的提高, 床层温升逐渐升高, 床层热点也随之上移, 更加接近床层入口, 如表 2 所示。这是由于化学反应速率与反应温度成正比, 当反应温度较低时, 化学反应速率较低, 原料 MAL 进入床层后不能很快发生反应, 需要更多



1—270℃; 2—280℃; 3—290℃; 4—300℃; 5—310℃; 6—320℃

图 6 床层温度分布

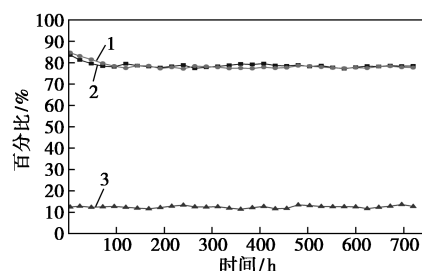
表 2 热点温度分布

| 反应温度/℃ | 热点温度/℃ | 距入口距离/cm |
|--------|--------|----------|
| 270 | 273.4 | 31 |
| 280 | 306.2 | 24 |
| 290 | 313.8 | 20 |
| 300 | 324.6 | 18 |
| 310 | 335.2 | 13 |
| 320 | 349.1 | 10 |

的催化剂参与到氧化反应中以转化 MAL, 因此 MAL 主要在床层中下部被消耗, 造成热点温度位置偏低且温升较低。当反应温度提高后, 化学反应速率加快, MAL 刚进入床层后就被大量反应掉, 所以床层温度逐渐上移, 温升较高。

2.2.5 催化剂长周期稳定性实验

为考察催化剂寿命, 对催化剂进行了 720 h 的长周期稳定性评价实验, 结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出, 千克级放大制备的催化剂的初始活性相对较高 (82%), 随着反应的进行, MAL 转化率和 MAA 选择性缓慢降低。连续评价 48 h 后, 催化剂整体活性逐渐稳定, MAL 转化率维持在 79% 左右, MAA 选择性维持在 77% 左右, CO_x 选择性维持在 12% 左右。当反应 720 h 后, 催化剂的活性和选择性没有出现较大变化, 表明千克级放大制备的催化剂热稳定性良好, 具有很好的工业应用前景。



1—MAA 选择性; 2—MAL 转化率; 3— CO_x 选择性

图 7 催化剂长周期稳定性评价结果

注: 反应空速为 $1\ 300\ \text{h}^{-1}$, 氧醛比为 3.0, 反应温度为 300℃。

3 结论

(1) 千克级放大制备的磷钼杂多酸盐催化剂仍保持了完整的杂多酸的初级和二级结构。

(2) 千克级放大制备的催化剂具有与小试制备的催化剂相近的催化性能, MAL 转化率和 MAA 选择性都随着反应空速、氧醛比和温度的增加而呈现

相似规律的变化。在最优条件下, MAL 转化率约为 80%, MAA 选择性约为 79%。

(3) 千克级放大制备的催化剂连续评价 720 h 后, 活性和选择性均无明显下降, 催化剂具有较长寿命。

参考文献

- [1] Darabi Mahboub M J, Dubois J L, Cavani F, *et al.* Catalysis for the synthesis of methacrylic acid and methyl methacrylate[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 7703-7738.
- [2] 李华胤, 李洁, 谭媛, 等. 甲基丙烯酸甲酯生产工艺及所用贵金属催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(1): 183-194.
- [3] Li J, Diao Y, Han J, *et al.* MgO-SBA-15 supported Pd-Pb catalysts for oxidative esterification of methacrolein with methanol to methyl methacrylate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(10): 1098-1104.
- [4] Nagai K. New developments in the production of methyl methacrylate[J]. *Applied Catalysis A General*, 2001, 221(1-2): 367-377.
- [5] 许立强, 邵晶晶, 党伟荣, 等. 醋酸甲酯法合成甲基丙烯酸甲酯研究进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(6): 51-56.
- [6] 彭程, 唐春, 谢继阳, 等. 甲基丙烯酸甲酯清洁合成及催化剂研究进展[J]. *石油化工*, 2019, 48(11): 1180-1187.
- [7] Jaber D, Jean-Luc D, Fabrizio C, *et al.* Catalysis for the synthesis of methacrylic acid and methyl methacrylate[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 7703-7738.
- [8] 周春艳, 张艳红, 赵利. 2017 年国内外甲基丙烯酸甲酯生产及市场分析[J]. *化学工业*, 2018, 36(3): 29-34.
- [9] Li B, Yan R, Wang L, *et al.* SBA-15 supported cesium catalyst for methyl methacrylate synthesis via condensation of methyl propionate with formaldehyde [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4): 1386-1394.
- [10] 张春雷. 异丁烯氧化法制甲基丙烯酸甲酯工业化技术开发[A]. 全国工业催化信息站、工业催化杂志社. 第十六届全国工业催化技术及应用年会论文集[C]. 全国工业催化信息站、工业催化杂志社; 工业催化杂志社, 2019: 1.
- [11] 何海燕, 王彬. 国内外甲基丙烯酸甲酯的生产现状及市场分析[J]. *石油化工*, 2016, 45(6): 756-763.
- [12] Molinari J E, Nakka L, Kim T, *et al.* Dynamic surface structures and reactivity of vanadium-containing molybdophosphoric acid ($H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$) keggins catalysts during methanol oxidation and dehydration[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(11): 1536-1548.
- [13] Zhou L, Lei W, Zhang S, *et al.* Effect of vanadyl species in Keggin-type heteropoly catalysts in selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid-Science Direct [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 431-440.
- [14] Heng, Zhang, Ruiyi, *et al.* Investigation of Cu- and Fe-doped $CsH_3PMo_{11}VO_{40}$ heteropoly compounds for the selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(12): 4484-4490.
- [15] Kanno M, Miura Y, Yasukawa T, *et al.* 11-Molybdo-1-vanadophosphoric acid $H_4PMo_{11}VO_{40}$ supported on ammonia-modified silica as highly active and selective catalyst for oxidation of methacrolein [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 13(1): 59-62.
- [16] Marosi L, Otero A C. Catalytic performance of $Cs_x(NH_4)_yH_zPMo_{12}O_{40}$ and related heteropolyacids in the methacrolein to methacrylic acid conversion: In situ structural study of the formation and stability of the catalytically active species [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 213: 235-240.
- [17] Kanno M, Yasukawa T, Ninomiya W, *et al.* Catalytic oxidation of methacrolein to methacrylic acid over silica-supported 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid with different heteropolyacid loadings [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 273: 1-8.
- [18] Konishi Y, Sakata K, Misono M, *et al.* Catalysis by heteropoly compounds; IV. Oxidation of methacrolein to methacrylic acid over 12-molybdophosphoric acid [J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 77(1): 169-179.
- [19] Jing L F, Katryniok B, Dumeignil F. Catalytic selective oxidation of isobutane to methacrylic acid on supported $(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309: 121-135.
- [20] 马田林, 王宝雪, 王妮, 等. 甘油脱水制丙烯醛杂多酸催化剂的研究进展[J]. *石油化工*, 2020, 49(6): 611-617.
- [21] He J F, Liu Y C, Chu W L. Effect of V-containing precursors on the structure and catalytic performance of Cs-substituted phosphomolybdates for isobutane oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 556: 104-112.
- [22] Zhang H, Yan R, Yang L, *et al.* Investigation of Cu- and Fe-doped $CsH_3PMonVO_{40}$ heteropoly compounds for the selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid [J]. *Industry & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(12): 4484-4490.
- [23] 任万忠, 房德仁, 王文华, 等. 一种杂多酸盐催化剂及其制备方法: CN104801342A [P]. 2015-07-29.
- [24] 蔡先磊, 任万忠, 李彦君, 等. 焙烧温度对选择氧化制甲基丙烯酸催化性能的影响 [J]. *现代化工*, 2019, 39(12): 186-190.
- [25] 李秀凯, 雷宇, 江桥, 等. Keggin 型钼钒磷杂多酸催化剂上丙烷选择氧化性能的研究 [J]. *化学学报*, 2005, (12): 1049-1054, 1031. ■