

异丁烯选择催化氧化合成 甲基丙烯醛的研究

张海朗, 田 伟

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:用共沉淀法在 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-Ce-K-O 混合氧化物催化剂的制备过程中加入了 α -Sb₂O₄ 和 NiNO₃, 并通过高温煅烧在 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-Ce-K-O 混合氧化物催化剂的基础上引入 Sb、Ni。在固定床反应器中考察了各因素对催化剂催化性能的影响。结果表明, 添加 Sb 和 Ni 后的催化剂催化性能有了明显的提高, 甲基丙烯醛的收率从 44.81% 增加到 68.30%。用 XRD 比较研究了催化剂的组成。

关键词:异丁烯; 合成; 甲基丙烯醛; 选择氧化; 催化剂

中图分类号: TQ215; TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0047-04

Studies on synthesis of methacrolein by catalytic selective oxidation of isobutylene

ZHANG Hai-lang, TIAN Wei

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: α -Sb₂O₄ and NiNO₃ are added to Mo-Bi-Fe-Co-Cs-Ce-K-O mixed oxides catalyst in the process of it via the coprecipitation. And Sb, Ni are added to Mo-Bi-Fe-Co-Cs-Ce-K-O mixed oxides catalyst by the high-temperature calcine. The factors affecting the catalytic property of catalyst are studied in a fixed bed reactor. The results show that the catalytic property of catalyst is improved when Sb and Ni are added in the catalyst, and the yield of methacrolein can be increased from 44.8% to 68.3%. The constitution of the prepared catalysts are analyzed comparatively by the XRD patterns.

Key words: isobutylene; synthesis; methacrolein; selective oxidation; catalyst

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是重要的丙烯酸树脂单体和重要的有机化工中间体,是生产有机玻璃、合成甲基丙烯酸高级酯的原料。我国目前工业生产 MMA 仍沿用传统的丙酮氰醇法,此法合成路线复杂、生产工艺长,产率低,成本高,剧毒氢氰酸原料造成了严重污染,浓硫酸对设备腐蚀性大^[1]。近年来以异丁烯(IB)为原料制 MMA 越来越受到关注,该工艺一般分为三步完成:异丁烯先被氧化为甲基丙烯醛(MAL),MAL再氧化为甲基丙烯酸(MAA),最后加入甲醇酯化得到 MMA,该法具有原料利用率高,对环境友好和产率高等优点^[2]。在这三步反应中,后两步反应得产率较高,整个反应的关键在于第一步。

异丁烯氧化制备甲基丙烯醛 MAL 的催化剂是在丙烯氧化制备丙烯醛催化剂基础上发展起来的,目前国内外研究最多的催化剂大多为 Mo-Bi 系简单的二元或三元催化剂。由于以烃类原料为反应物在反应条件下易发生深度氧化,引起催化剂催化性能的下降。所以通过在主催化剂的基础上添加助剂

来对催化剂进行改性成了研究的重点^[3]。在简单的二元或三元催化剂研究中 Ni、Sb 作为助剂引起了广泛兴趣^[4-6]。笔者在工业型催化剂 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-Ce-K-O 为基础的混合氧化物的制备过程中,添加了 α -Sb₂O₄ 和 NiNO₃,并且考察了催化剂制备过程中溶液的添加顺序、 α -Sb₂O₄ 和 NiNO₃ 的添加量等因素对催化剂催化性能的影响,得到了最佳的催化剂原子配比;同时考察了空速、异丁烯与空气的体积比等反应件对催化剂催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

钼酸铵、硝酸铋、硝酸铁、硝酸镍、硝酸钴、硝酸钾、硝酸铈、硝酸铈、四氧化二锑,均为分析纯,北京化学试剂公司;浓硝酸,北京化工厂;异丁烯气体,中国石油化工有限公司北京燕山分公司;蒸馏水。

6820 型气相色谱,美国 Agilent 公司;ADVANCE D8 型 X 衍射仪,美国 Bruker 公司;X 射线荧光光谱

仪,日本 SHIMADZU 公司。

1.2 催化剂的制备及评价

在 50℃ 的水中,溶解一定质量的钼酸铵制备得到溶液 A;在一定体积 15% 硝酸水溶液中,溶解一定质量的硝酸铋、硝酸铈、硝酸铁、硝酸铯、硝酸钾、硝酸钴、硝酸镍制备得到溶液 B。50℃ 搅拌条件下将溶液 A 和溶液 B 以不同的添加顺序混合得到淤浆,调节 pH 至 2~3,加入一定质量 α -Sb₂O₄ 搅拌,在 110℃ 下干燥。最后将得到的固体在空气气氛中 200,500℃ 下各煅烧 3 h,即得到活性催化剂,研磨至 0.45~0.60 mm。

溶液 B 添加到溶液 A 中所制备的催化剂记为 Cat1;溶液 A 添加到溶液 B 中所制备的催化剂记为 Cat2(两个催化剂组成相同,按金属原子比关系表示催化剂组成:Mo₁₂Bi_{1.6}Fe₁Co₈Ce_{0.4}Cs_{0.4}K_{0.2})。在催化剂的基础上单一添加 Sb,得到的催化剂组成按金属原子比关系表示为 Mo₁₂Bi_{1.6}Fe₁Co₈Ce_{0.4}Cs_{0.4}K_{0.2}Sb_{0.48}记为 Cat3。在原催化剂基础上添加 Sb、Ni,得到的催化剂组成按金属原子比关系表示为 Mo₁₂Bi_{1.6}Fe₁Co₈Ce_{0.4}Cs_{0.4}K_{0.2}Sb_{0.48}Ni_{0.12},记为 Cat4。

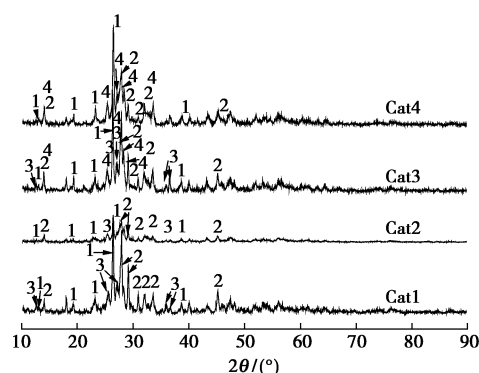
催化剂评价条件:空速 9 000 h⁻¹,反应温度 320~400℃,异丁烯与空气体积比为 4:96。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

对催化剂 Cat1、Cat2、Cat3、Cat4 进行 X 射线分析,结果如图 1 所示。Cat1 与 Cat2 相比其主要晶相相同为:CoMoO₄、Bi₂Mo₃O₁₃、FeMoO₄,但 Cat1 组成晶相的衍射强度比 Cat2 组成晶相的衍射峰强度的强,表明溶液的添加顺序影响催化剂晶型的完整程度。单一添加 Sb 的 Cat3 和 Cat1 相比,组成为 CoMoO₄ 和

FeMoO₄ 的部峰的衍射强度有所降低,同时有出现了新的组成 Co₆Mo₁₂Fe₄Bi_{1.5}SbO_{51.75} 的衍射峰。从催化剂评价结果可以看出,Cat3 对甲基丙烯醛选择性与 Cat1 相比有明显的提高,说明这种结构有利于提高催化剂选择性。Cat4 和 Cat3 相比,组成为 FeMoO₄ 的衍射峰消失,而 Co₆Mo₁₂Fe₄Bi_{1.5}SbO_{51.75} 峰的强度有所增加。Wolfs^[4] 催化剂理想模型来对催化剂中的元素分布进行描述。在该模型中 M^{II}(Co、Ni 等)的钼酸盐位于催化剂的内核,起稳定催化剂状态的作用,M^{III}(Fe)的钼酸盐附于内核的外层,与最外层表面的活性组分钼酸铋进行电子交换。此模型意味着催化剂外表面主要由 Bi 的钼酸盐组成。这种表面和体相组成的不均一表明了催化剂中各组分在催化反应中作用各异,高度协调,共同促进了催化剂的稳定和高效。



1—CoMoO₄; 2—Bi₂Mo₃O₁₃; 3—FeMoO₄;
4—Co₆Mo₁₂Fe₄Bi_{1.5}SbO_{51.75}

图 1 催化剂的 XRD 图

图 2 是催化剂 Cat1、Cat3、Cat4 的 SEM 照片,原 Cat1 与加入 Sb 的 Cat3,以及同时加入 Sb、Ni 的 Cat4 相比,晶体比较大而且催化剂颗粒比较容易团聚。

(上接第 46 页)

3 结语

以廉价的 2-庚酮为原料,经三步反应成功得到了 N-炔丙基-R-2-庚胺,总收率达到 26.1%。整个工艺条件温和,成本低廉,适合工业化生产。

参考文献

- [1] Holt A, Berry M D, Boulton A A. On the binding of monoamine oxidase inhibitors to some sites distinct from the MAO active site, and effects thereby elicited[J]. NeuroToxicology, 2004(25):251-266.
- [2] Morphy R, Rankovic Z. Multi-target Drugs: Strategies and Challenges for

Medicinal Chemists, The Practice of Medicinal Chemistry[M]. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008:549-571.

- [3] Yu P H, Davis B A, Boulton A A. Aliphatic propargylamines: Potent, selective, irreversible monoamine oxidase B-inhibitors[J]. J Med Chem, 1992(35):3705-3713.
- [4] Durden D, Dyck L E. Metabolism and pharmacokinetics, in the rat, of R-2-(heptyl)methylpropargylamine, a new potent monoamine oxidase inhibitor[J]. Drug Metabolism and Disposition, 2000,28(2):147-154.
- [5] Dyck L E, Davis B A, Liu Ya Dong, et al. Aliphatic amino carboxylic and amino phosphonic acids, amino nitriles and amino tetrazoles as cellular rescue agents: US, 0159393A1[P]. 2005-07-21.
- [6] Webers V J, Bruce W F. The Leuckart reaction: A study of the mechanism[J]. J Am Chem Soc, 1948,70(4):1422-1424. ■

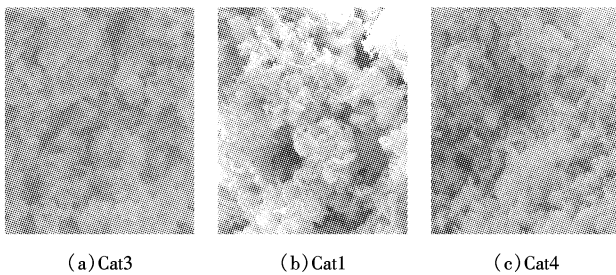
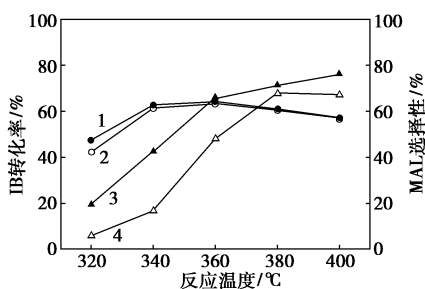


图2 催化剂SEM图

2.2 催化剂制备方法与组成对催化剂性能的影响

2.2.1 催化剂制备方法对催化剂性能的影响

催化剂其他制备条件不变,仅考察溶液的添加顺序对催化剂性能的影响,实验结果如图3所示。在反应条件下异丁烯的转化率是 Cat1 高于 Cat2,而甲基丙烯醛的选择性两者差别不大。催化剂催化性能的差别是因为溶液 A 的 $\text{pH} \approx 5$,溶液 B 的 $\text{pH} \approx 1$,当溶液 B 初始添加到溶液 A 时,催化剂晶体颗粒是在酸性较弱的环境下形成长大;而当溶液 A 初始添加到溶液 B 时,催化剂晶体颗粒则在酸性较强的环境下形成长大。从催化剂的 XRD 图中可以看出,Cat1 与 Cat2 相比其晶相组成相同为: CoMoO_4 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ 、 FeMoO_4 ,但催化剂 Cat1 各种晶相的衍射强度比 Cat2 的强,表明溶液的添加顺序影响催化剂晶型的完整程度,从而导致了催化剂催化性能的差别。从产物的收率考虑,优选溶液 B 添加到溶液 A 的添加顺序。



1—Cat1, MAL 选择性; 2—Cat2, MAL 选择性; 3—Cat1, 转化率;
4—Cat2, 转化率

图3 溶液添加顺序对异丁烯转化率和选择性的影响

2.2.2 催化剂组成对催化剂性能的影响

以溶液 B 添加到溶液 A 中的方式,在制备 Cat1 的过程中加入氧化物 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 、 NiNO_3 ,通过高温煅烧在原催化剂基础上引入 Sb、Ni 制备得到新的催化剂,并对其进行了催化性能的评价,所得评价结果列于表1,可知单一添加 Sb 的 Cat3 的选择性有了明显

提高,但转化率有所下降,从 XRD 图中可以看到由于 Sb 的加入,在原有组成不变的条件下,生成了新的组分 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{SbO}_{51.75}$,而对于同时添加 Sb、Ni 的 Cat4,其组成和 Cat1 相比也生成了新的组分 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{SbO}_{51.75}$ 。从催化性能来看,Cat4 和 Cat3 对甲基丙烯醛的选择性都高于原催化剂 Cat1,说明在原催化剂的基础上引入 Sb 原子,生成了新的组分 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{SbO}_{51.75}$,该组分有利于提高选择性。然而从 XRD 图中可看出 Cat4 和 Cat3 相比 Ni 的加入导致了 FeMoO_4 衍射峰的消失,而 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{SbO}_{51.75}$ 峰强度有所增加,从而引起了转化率之间的差距。

表1 380°C下催化剂的催化性能

催化剂	异丁烯转化 率/%	甲基丙 烯醛选 择性/%	甲基丙 烯醛产 率/%
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$	70.34	63.71	44.81
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{0.48}$	67.75	71.88	48.69
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{0.48}\text{Ni}_{0.12}$	82.19	75.28	61.87

异丁烯选择性氧化的助剂作用主要包括以下几方面:提高催化剂的活性,加快控速步骤异丁烯脱氢形成烯丙基的速率,增强电子流动性;降低反应温度,增强晶格氧的低温反应活性;提高催化剂的选择性,调节异丁烯吸附强度,加快非选择性吸附物种向晶格氧的转化;提高催化剂的稳定性和抗还原性,形成特定的复合晶相或产生载体效应,提高体相晶格氧的储量和流动性等。从表征结果可知,催化剂催化性能的提高是由于生成新的复合晶相。

从图2中也可看出原催化剂晶体比较大而且催化剂颗粒比较容易团聚,不利于异丁烯的吸附和甲基丙烯醛产物的脱附。

2.3 反应条件对催化剂性能的影响

2.3.1 空速对催化剂性能的影响

考察的催化剂按金属原子比表示为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{0.48}\text{Ni}_{0.12}$,评价条件如前,仅改变空速来考察空速对催化剂活性的影响。评价结果如图4所示,随着空速的增加异丁烯在催化剂上的转化率呈现下降的趋势,而甲基丙烯醛的选择性呈现先升后降的趋势。这是因为空速不同使得反应原料在催化剂表面的停留时间不同引起的^[7]。从收率考虑在相同的评价条件下,空速 $4\ 500\ \text{h}^{-1}$ 时甲基丙烯醛的收率最高可达 67.29%。

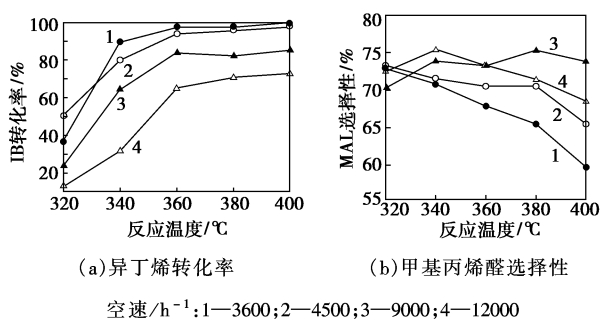


图 4 不同空速对异丁烯转化率和甲基丙烯酸选择性的影响

2.3.2 异丁烯与空气的体积比对催化剂性能的影响

以催化剂 ($\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{0.48}\text{Ni}_{0.12}$) 在空速 $4\ 500\ \text{h}^{-1}$ 下, 仅改变异丁烯与空气体积比, 来考察异丁烯与空气的体积比对活性的影响。评价结果如图 5 所示, 异丁烯与空气的体积比与异丁烯的转化率, 呈现出体积比越小转化率越高的规律, 甲基丙烯酸选择性的变化不是很规律。由于异丁烯与空气的体积比较小, 与催化剂接触较充分, 容易产生深度氧化; 随着异丁烯与空气的体积比的增大, 使得异丁烯与催化剂不能充分接触, 催化剂中的晶格氧来不及迁移, 导致转化率降低和选择性的不规律的变化^[8-9]。笔者从收率的角度考虑 $380\ ^\circ\text{C}$ 条件下异丁烯的转化率为 95.32% , 甲基丙烯酸的选择性为 71.66% , 甲基丙烯酸收率可达 68.30% , 故异丁烯与空气的体积比在 $6:94$ 为最佳条件。

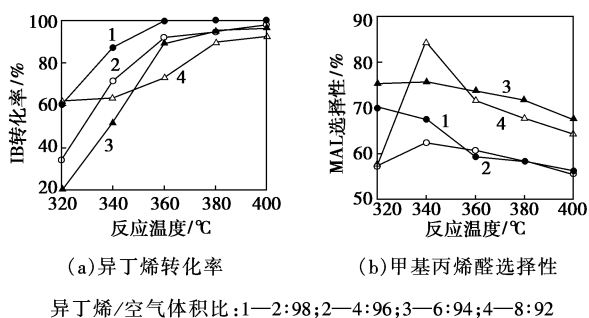


图 5 原料气中异丁烯与空气的体积比对异丁烯转化率和甲基丙烯酸选择性的影响

通过在催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$ 基础上添加了助剂 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 和 NiNO_3 , 以及工艺条件的改进, 使得催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{0.48}\text{Ni}_{0.12}$ 的催化性能与 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}$ 相比

有了明显的提高, 甲基丙烯醛的收率从 44.81% 增加到了 68.30% 。

3 结语

在催化剂制备过程中, 原料之间的添加顺序对催化剂的催化性能有一定的影响。在制备催化剂的反应中通过添加 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 和 NiNO_3 来改变催化剂组成, 得到了一种新型高效的催化剂, 催化剂组成按金属原子比表示为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.6}\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Ce}_{0.4}\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{0.48}\text{Ni}_{0.12}$ 。未添加 Sb 和 Ni 的催化剂组成为 CoMoO_4 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ 、 FeMoO_4 ; 添加 Sb 后的催化剂出现了 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{SbO}_{51.75}$ 的衍射峰; 当在 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-Ce-K-Sb-O 催化剂的基础上添加 Ni 后, 组成 FeMoO_4 的衍射峰消失, $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{SbO}_{51.75}$ 衍射峰的强度增强。使用催化剂最佳工艺条件为: 空速 $4\ 500\ \text{h}^{-1}$, 异丁烯/空气体积比 $6:94$, $380\ ^\circ\text{C}$ 条件下异丁烯的转化率可达 95.32% , 甲基丙烯醛的选择性为 71.66% 。

参考文献

- [1] 马占彪. 甲基丙烯酸酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 96-97.
- [2] 杨学萍. 甲基丙烯酸甲酯生产工艺及技术经济比较[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 506-510.
- [3] 吴越. 催化化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000-2002.
- [4] Wolfs M W J, Batist P H A. The selective oxidation of 1-butene over a multicomponent molybdate catalyst: Influences of various elements on structure and activity[J]. J Catal, 1974, 32(1): 25-36.
- [5] Ponceblane H, Millet J M M, Coudurier G, et al. Synergy effect of multi-component Co, Fe and Bi molybdates based catalysts in propene partial oxidation[J]. Preprints, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, 1992, 37(4): 1114-1120.
- [6] Shishidon T, Inoue A, Konishi T, et al. Oxidation of isobutane over Mo-V-Sb mixed oxide catalyst[J]. Catal Lett, 2000, 68(3/4): 215-221.
- [7] Liu H, Gaigneaux E M, Imoto H, et al. Novel Re-Sb-O catalysts for the selective oxidation of isobutane and isobutylene[J]. Appl Catal: A Gen, 2000, 202(2): 251-264.
- [8] Gaigneaux E M, Dieterle 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: 10542-10555.
- [9] Gaigneaux E M, Ruiz P, Wolf E E, et al. Atomic force and scanning electron microscopic investigation of the in operando creation of selective site on MoO_3 mixed with $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ in the isobutene to methacrolein oxidation[J]. Appl Surf Sci, 1997, 121/122(11): 552-557. ■