

Mn 对异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 复合氧化物催化剂的促进作用及其机理

赖群萍¹, 伊晓东¹, 华卫琦², 翁维正^{*1}, 万惠霖^{*1}

(1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;

2. 烟台万华聚氨酯股份有限公司, 山东 烟台 264002)

摘 要: 采用共沉淀法制备了系列异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛 (MAL) Mo-Bi 基复合氧化物催化剂, 在常压固定床流动反应体系上考察了 Mn 助剂及其添加方式对催化剂性能的影响, 并结合对相关催化剂物相结构的表征, 探讨了 Mn 的作用机理. 研究表明, 以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体将 Mn 引入 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 复合氧化物可显著提高催化剂的异丁烯转化率, 催化剂活性的改善源于 Mn 加入后有助于生成更多 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 物相, 但该物相的增多对催化剂 MAL 选择性的影响不大. 以 MnMoO_4 为前驱体引入 Mn 可以进一步改善催化剂的性能, 在 400 °C, 空气: 异丁烯 = 10:1 (体积比) 和 $\text{GHSV} = 2\,000\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的反应条件下, 异丁烯的转化率可达 92.8%, 甲基丙烯醛的选择性最高可达 93.5%, 催化剂经 72 h 反应后性能稳定. XRD 测试结果表明, 以 MnMoO_4 为前驱体引入 Mn 有助于促进催化剂上生成衍射峰位于 25.6° 和 28.5° 新物相, 该物相的生成可大幅改善催化剂的选择性, 进而显著提高催化剂在较高异丁烯转化率下的 MAL 得率.

关 键 词: 异丁烯; 选择氧化; 甲基丙烯醛; 锰; 钼铋系氧化物催化剂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 由于具有良好的物理化学性能而广泛应用于皮革、塑料、涂料、粘合剂、光学有机玻璃和医药功能材料的生产以及 PVC 树脂的改性等方面^[1,2]. 传统生产 MMA 的方法主要是丙酮氰醇法, 该方法采用丙酮和剧毒的氢氰酸为原料, 反应过程还需要高腐蚀性的硫酸参与, 副产物多, 原子利用率低, 且造成巨大的环境压力. 近年来, 异丁烯氧化法因具有原料来源广泛, 生产工艺流程简单, 原子利用率高等优点而备受关注.

异丁烯氧化法制甲基丙烯酸甲酯的关键步骤是由异丁烯氧化制甲基丙烯醛 (MAL). 该过程是在丙烯氧化制丙烯醛的基础上发展起来的, 因此其催化剂的发展也经历了 Cu_2O , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, U-Sb, U-Mo, BiAsO_4 , Pt/SbO_x 和杂多化合物等^[3-10] 体系的变更. 目前用于该反应的催化剂主要是 Fe, Co 以及碱金属 (如 Cs, K 等) 等助剂促进的 Mo-Bi 系复合氧化物^[11-17]. 而 Mo-Bi-Fe-Co (-Cs-K) 催化剂催化性能的提高往往还需要过渡金属 Ni、Ce、Mn 等助剂的进

一步修饰^[18-21], 此外催化剂的合成方法也会影响到催化剂的性能^[18,19,22]. 因此在主催化剂上添加助剂以及对合成方法的改进是该催化剂体系研究的热点之一^[15-24]. 研究表明, 助剂的作用主要包括: 提高催化剂活性, 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; 通过调节异丁烯吸附强度提高催化剂的选择性; 形成特定的复合晶相或产生载体效应, 提高晶格氧的贮量和流动性等^[25]. 有关 Fe、Co 等主要助剂的作用文献已有较多报道^[26-31], 一般认为 Fe、Co、Ni 可与 Mo 形成 Fe-MoO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 CoMoO_4 等化合物, 起稳定催化剂结构的作用, 还可以通过形成相应的缺陷结构、改变费米能级进而改善电子的传递, 影响催化剂的氧化-还原性能^[25]. 而对于其它金属助剂的作用机理研究却鲜有报道. 我们制备了一系列 Mn 促进的 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 催化剂, 通过改变 Mn 的添加量以及添加方法, 显著提高了催化剂的活性和 MAL 选择性, 并采用 XRD 技术对相关催化剂进行

收稿日期: 2012-01-09; 修回日期: 2012-02-11.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2010CB732303); 国家自然科学基金 (21033006, 20923004, 20803060); 教育部创新团队 (No. IRT1036) 和烟台万华聚氨酯股份有限公司资助项目.

作者简介: 赖群萍, 女, 1987 年生, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: wzweng@xmu.edu.cn; hlwan@xmu.edu.cn.

了表征,探讨了助剂 Mn 的作用机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂制备所采用的试剂均为 AR 级,由国药集团化学试剂有限公司生产。

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$ (以下标记为 Catal-A) 的制备: 将 4.41 g 钼酸铵溶于 45 mL 去离子水制得溶液 A; 按比例将 2.53 g 硝酸铁和 4.85 g 硝酸钴溶于 7 mL 去离子水中制得溶液 B; 将 1.01 g 硝酸铋溶于 6 mL 15% 的硝酸溶液中制得溶液 C; 将 5.0 g 硝酸铈和 2.58 g 硝酸钾溶于 250 mL 去离子水制得溶液 D。在 50 °C 和在快速搅拌下将 B、C、D (取 4 mL) 溶液依次滴加到 A 溶液中,以 25% 的氨水调节 pH 至 6.0 后将混合物升温至 80 °C 并恒温 0.5 h。所得淤浆在 110 °C 的油浴上蒸干后于 120 °C 干燥 10 h。固形物经 530 °C 焙烧 5 h 后压片、过筛制得粒径 0.90 ~ 0.45 mm 的催化剂备用。

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Mn}_y\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$, $y = 0.1 \sim 0.4$ (根据 y 值的不同,分别标记为 Catal-A-Mn_{0.1}、Catal-A-Mn_{0.2}、Catal-A-Mn_{0.3}、Catal-A-Mn_{0.4}) 的制备: 将 4.41 g 钼酸铵溶于 45 mL 去离子水制得溶液 A; 按比例将 2.53 g 硝酸铁和 4.85 g 硝酸钴溶于 7 mL 去离子水中制得溶液 B; 将 1.01 g 硝酸铋溶于 6 mL 15% 的硝酸溶液中制得溶液 C; 将适量的硝酸锰溶液稀释成质量分数为 10 % 溶液 D; 将 5.0 g 硝酸铈和 2.58 g 硝酸钾溶于水制得溶液 E, 在 50 °C 下。将 B、C、D、E (取 4 mL) 溶液依次滴加到 A 溶液中,采用 25% 的氨水调节 pH 至 6.0 后将混合物升温至 80 °C 并恒温 0.5 h。所得淤浆在 110 °C 的油浴上蒸干后于 120 °C 干燥 10 h。固形物经 530 °C 焙烧 5 h 后压片、过筛制得粒径 0.90 ~ 0.45 mm 的催化剂备用。

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Mn}_{0.3}\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$ (Catal-B-Mn_{0.3}) 的制备:

(1): $\text{Mo}_{11.7}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$ 的制备与 Catal-A 相似(配置溶液的浓度与 Catal-A 的制备保持一致),不同之处在于焙烧条件更改为 300 °C 下焙烧 3 h,焙烧后的固形物研磨成粒径 < 0.154 mm 的细粉备用; (2): MnMoO_4 的制备: 在 50 °C 下,按 Mo/Mn 原子比为 2:1 的量往钼酸铵溶液中(溶液的浓度与 Catal-A 的制备中钼酸铵溶液的浓度保持一致)滴加硝酸锰溶液(质量分数为 10%),所得淤浆

升温至 80 °C 并恒温 1 h,沉淀经抽滤和去离子水洗涤后于 120 °C 干燥 10 h。所得固体经 300 °C 焙烧 3 h 后研磨成粒径 < 0.154 mm 的细粉备用; (3): 将 (1) 和 (2) 按质量比 40:1 混合,加水(1 g 的固体添加大约 20 mL 的去离子水)混匀得棕褐色悬浊液,该混合物在 120 °C 的油浴上搅拌蒸干,固形物经 120 °C 干燥(10 h)和 530 °C 焙烧(5 h)后压片、过筛制得粒径 0.90 ~ 0.45 mm 的催化剂备用。

1.2 催化剂的表征

催化剂的相结构分析在荷兰 Philips 公司的 X'pert PRO 型多晶 X-射线粉末衍射仪上进行, Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) 辐射源,石墨单色器滤光,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$,步长 0.0168°,每步时间 50 s。

催化剂的比表面积、孔容及孔径分布测试在 Micromeritics Tristar 3020 型全自动吸附仪上进行,以氮气为吸附质在液氮温度下完成。吸附前样品先在 100 和 300 °C 分别抽空处理 1 和 3 h。比表面积采用 BET 方程计算。

XPS 实验在 Physical Electronics Company Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 能谱仪上进行,以单色的 Al K α 为 X-射线辐射源,以表面污染的 C1s 结合能 284.5 eV 为内标校正其它元素的结合能。通过积分求出各元素特征谱的峰面积,除以灵敏度因子,算出催化剂表面各元素的含量。

1.3 催化剂的评价

异丁烯选择氧化反应在内径为 5 mm 的常压石英管固定床连续流动微型反应器上进行。催化剂用量为 0.50 g。反应温度: 360 ~ 400 °C,空速: 2 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹,反应气: $n(i\text{-C}_4\text{H}_8)/n(\text{Air}) = 1/10$ 。反应产物由气相色谱仪在线分析, $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 、 C_3H_6 、CO 和 CO₂ 等组份经涂渍角鲨烷的 Al₂O₃ 柱(柱温 70 °C)和碳分子筛柱(柱温 70 °C)分离后由 TCD 检测; 甲基丙烯醛(MAL),甲基丙烯酸(MAA),丙酮,丙烯醛和乙醛等含氧有机物经 RT-PLOTQ 柱(柱温 150 °C)分离后由 FID 检测。

2 结果与讨论

2.1 异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛的性能评价

表 1 为 360 ~ 420 °C 下催化剂的异丁烯选择氧化制 MAL 性能评价结果。由表可见,各催化剂的异丁烯选择氧化反应性能随温度的变化规律基本相同,随着反应温度的上升,异丁烯的转化率逐渐增

高而 MAL 的选择性则逐渐降低. 未添加 Mn 的 Catal-A 上异丁烯的转化率较低, 因此目标产物的收率并不理想. 少量 Mn 的添加 (Catal-A-Mn_{0.1}) 可显著改善催化剂的活性. 在相同反应温度下比较 Catal-A 与 Catal-A-Mn_y ($y = 0.1 \sim 0.4$) 系列催化剂可以发现, 在较低的反应温度 (360 ℃) 下, 各催化剂的活性 (异丁烯的转化率) 和 MAL 收率均较低, MAL 的选择性与 Mn 的添加量之间变化没有明显规律可循. 当反应温度升至 380 ℃ 后, 催化剂的性能逐渐趋于稳定. 与未添加 Mn 的样品相比, 加 Mn 后催化剂的 MAL 选择性变化幅度不大, 但异丁烯的

转化率大幅提高, 随温度的进一步上升, 丁烯转化率的增幅减小, 但均高于未加 Mn 的样品. 当温度高于 380 ℃ 后, 在相同的反应温度下异丁烯的转化率随 Mn 含量的增加逐渐增高, MAL 的选择性则逐渐降低. 以 MAL 收率为目标, 各催化剂的最佳反应温度均为 380 ℃, 在 Mo/Mn = 12/0.3 (原子比) 的 Catal-A-Mn_{0.3} 催化剂上获得了 76.9% 的最佳 MAL 收率. 为了进一步提高催化剂的性能, 我们以性能最佳的 Catal-A-Mn_{0.3} 的元素配比为基础, 将 Mn 助剂的前驱体由 Mn(NO₃)₂ 改为 MnMoO₄, 制备了元素组成及含量与 Catal-A-Mn_{0.3} 相同的 Catal-B-Mn_{0.3}.

表 1 Mo₁₂Bi₁Fe₃Co₈Mn_yCs_{0.2}K_{0.2}O_x 系列催化剂的异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛性能
Table 1 Catalytic performance of the Mo₁₂Bi₁Fe₃Co₈Mn_yCs_{0.2}K_{0.2}O_x catalysts for selective oxidation of iso-butene to MAL

Catalysts	A_{BET} (m ² /g)	Temperature (℃)	Conversion ($i\text{-C}_4^=$)/%	Selectivity(%)				MAL Yield (%)
				MAL	CO	CO ₂	Others	
Catal-A	6.5	360	55.6	85.5	1.8	12.3	2.4	47.8
		380	65.7	87.2	1.0	10.1	1.7	57.3
		400	78.6	83.7	2.0	11.8	2.5	65.7
		420	84.1	73.2	4.5	16.7	5.6	61.5
Catal-A-Mn _{0.1}	7.0	360	59.8	86.7	0.9	9.4	3.0	51.8
		380	80.2	85.0	2.3	10.7	2.0	68.1
		400	84.7	80.2	2.6	12.1	5.1	67.9
		420	85.4	79.1	3.3	15.9	1.7	67.5
Catal-A-Mn _{0.2}	6.8	360	54.9	90.1	0.7	7.5	1.7	49.4
		380	85.0	84.2	1.4	10.1	4.3	71.6
		400	87.9	77.4	3.8	14.9	3.9	68.0
		420	88.4	76.7	4.1	15.3	3.9	67.8
Catal-A-Mn _{0.3}	7.5	360	47.5	89.4	0.5	6.3	3.8	42.4
		380	87.3	87.8	0.7	9.1	2.4	76.9
		400	92.0	78.7	3.4	13.9	4.0	72.4
		420	91.9	76.3	3.9	14.4	5.4	70.1
Catal-A-Mn _{0.4}	7.8	360	63.5	85.7	1.5	11.6	1.2	54.4
		380	89.1	82.3	1.7	12.2	3.8	73.3
		400	89.9	76.6	2.8	17.5	3.1	68.8
		420	92.0	74.9	4.9	16.6	3.6	68.9
Catal-B-Mn _{0.3}	5.7	360	27.1	97.7	0	1.9	0.4	26.5
		380	54.8	94.5	0.5	3.4	1.6	51.8
		400	92.8	93.5	0.6	3.7	2.2	86.8
		420	93.2	92.1	0.6	4.3	3.0	85.8

Reaction conditions: $W_{\text{catalyst}} = 0.50 \text{ g}$, air : $i\text{-C}_4^= = 10:1$ (volume ratio), GHSV = $2\,000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; $i\text{-C}_4^=$ = isobutene, others : MAA, acrolein, acetaldehyde etc.

从表 1 还可看出, Catal-B-Mn_{0.3} 和 Catal-A-Mn_{0.3} 催化剂的元素组成及其含量相同, 但前者表现出来较后者更优异的催化性能, 在最佳的反应条件下, 异丁烯的转化率可达 92.8%, 甲基丙烯醛的选择性最高可达 93.5%, 在 72 h 的反应时间内, Catal-B-Mn_{0.3} 表现出稳定催化性能(图 1), 说明助剂 Mn 的添加方法对催化剂的性能也有着很大影响. 与直接添加 Mn(NO₃)₂ 相比, 以钼酸锰(MnMoO₄) 形式添加 Mn 助剂更有利于催化剂性能的改善.

2.2 Mo-Fe-Co-Cs-K 系列催化剂的构效关系

为了了解催化剂表面组成, 我们对该系列催化剂进行了 XPS 表征. 表 2 和表 3 分别列出 Mo、Bi、Fe 和 Co 等元素的表面浓度和化学结合能. 由于 Mn、Cs、K 等元素的含量较低, XPS 谱峰强度很弱, 故未列出.

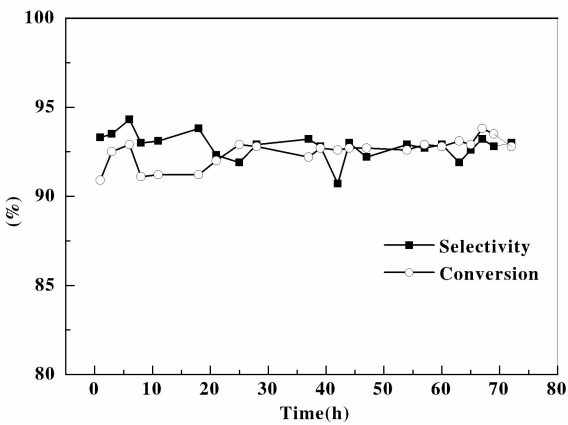


图 1 催化剂的稳定性考察

Fig. 1 Investigation on catalyst stability

Reaction conditions: Air: $i\text{-C}_4^=$ = 10: 1 (volume ratio), W (catalyst) = 0.50 g, GHSV = 2 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹, $i\text{-C}_4^=$ = isobutene

表 2 催化剂表面各元素的浓度

Table 2 Concentrations of the elements on the surface of the catalysts

Catalyst	O(%)	Mo(%)	Bi(%)	Fe(%)	Co(%)	Others(%)
Catal-A	50.9	10.7	1.0	8.0	8.0	21.4
Catal-A-Mn _{0.1}	50.0	10.6	0.8	7.9	8.8	21.9
Catal-A-Mn _{0.2}	48.3	11.6	1.2	6.6	9.6	22.7
Catal-A-Mn _{0.3}	49.4	10.6	0.9	8.0	8.7	22.4
Catal-A-Mn _{0.4}	52.3	11.7	0.9	9.4	9.0	17.2
Catal-B-Mn _{0.3}	51.8	10.5	1.0	7.3	8.4	21.0

Others: C, Mn, Cs, K

表 3 催化剂表面各元素的结合能

Table 3 Binding energies of the elements on the surface of catalysts

Catalyst	Binding energy (eV)			
	Mo 3d _{5/2}	Bi 4f _{7/2}	Fe 2p _{3/2}	Co 2p _{3/2}
Catal-A	232.3	159.2	711.2	780.7
Catal-A-Mn _{0.1}	232.2	159.3	711.3	780.8
Catal-A-Mn _{0.2}	232.3	159.1	711.2	780.6
Catal-A-Mn _{0.3}	232.2	159.3	711.3	780.7
Catal-A-Mn _{0.4}	232.5	159.2	711.2	780.8
Catal-B-Mn _{0.3}	232.2	159.1	711.3	780.6

由表 2 可知, 除了 Bi 外, 催化剂表面的其它金属元素均发生偏析, 但随着 Mn 助剂的加入以及其添加方式的改变, 这种偏析现象并未呈现规律性的变化, 因此可以认为催化剂的性能与其表面各元素的浓度没有直接的对应关系.

由元素氧化态的改变所引起的结合能变化一般应大于 0.6 eV^[32]. 从表 3 和图 2 可以看出, Mo 主要以 Mo⁶⁺ 形式存在, 而 Bi、Fe、Co 分别以 Bi³⁺、Fe³⁺ 和 Co²⁺ 的形式存在. 这些数据均与 XRD (见下文) 所检出的相关晶相中各金属元素的价态相符.

由表3和图2还可看出,助剂Mn的添加对Mo、Bi、Fe、Co的结合能几乎没有影响,不同催化剂中同一元素的XPS谱也基本一致。

由表1可知,随着Mn的添加以及合成方法的改变,催化剂的比表面并未发生显著变化,各催化剂的比表面积均在 $7\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右.为了探明Mn助剂的作用机理,我们对相关催化剂的组成和结构进行了XRD表征.图2a为各催化剂的XRD测试结果,考虑到催化剂的组分较为复杂,为了便于分析,我们还制备了系列单组分氧化物和组分相对简单的复合氧化物体系,其XRD图见图2b.由图2可知,各催化剂中均可检出 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ 、 $\beta\text{-CoMoO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 等晶相的衍射峰.在Catal-A中加入少量Mn后,位于 28.0° 和 28.4° 处可归属为 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 的衍射峰强度显著增强,当催化剂的 $\text{Mo}/\text{Mn} = 12/0.3$ (原子比)时, $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 衍射峰的强度达到最大值,随着Mn含量的进一步增加,该衍射峰强度略有下降,但仍强于未添加Mn的Catal-A.这些结果表明Mn的加入

促进了 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 物相的生成. Krenzke等采用 ^{18}O 标记的方法研究了钼铋系催化剂在丙烯选择氧化反应中可使用的晶格氧含量^[29],结果表明,在 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 下 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 具有比 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 更多的可使用晶格氧含量,因此在该温度区间表现出更好的催化剂性能.从表1的结果可以看出,含Mn的Catal-A- Mn_y 上异丁烷的转化率(特别是在温度 $\leq 400^\circ\text{C}$ 的反应条件下)显著高于不含Mn的Catal-A,因此可以认为Mn的作用之一是促进 $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ 物相的形成,进而改善催化剂的活性,但该物相的增多对MAL选择性的影响不大.

与Catal-A和Catal-A- Mn_y 相比,Catal-B- $\text{Mn}_{0.3}$ 在 28.5° 附近的衍射峰强度远远高于前两者,此外该样品在 25.6° 处还出现了新的衍射峰.由图2可知,Catal-B- $\text{Mn}_{0.3}$ 催化剂所含的 CoMoO_4 是 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ 和 $\beta\text{-CoMoO}_4$ 的混合相,这些物相在 28.5° 附近也存在较强的XRD衍射峰,然而根据标准卡片, $\alpha\text{-CoMoO}_4$ (01-073-1331), $\beta\text{-CoMoO}_4$ (00-021-0868)在 28.5° 附近的衍射峰强度的相对值分别为98.0和

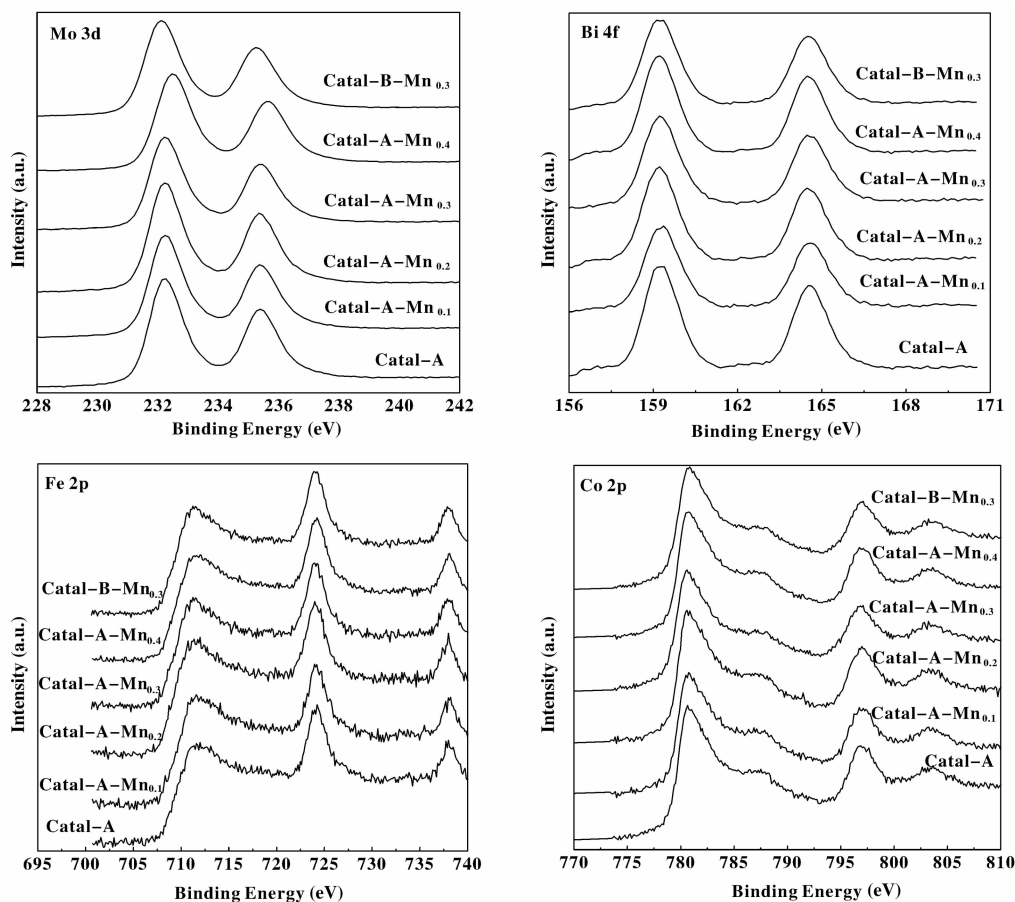


图2 不同催化剂上 Mo_{3d} 、 Bi_{4f} 、 Fe_{2p} 和 Co_{2p} 的XPS谱

Fig. 2 Mo_{3d} , Bi_{4f} , Fe_{2p} and Co_{2p} XPS spectra of the catalysts

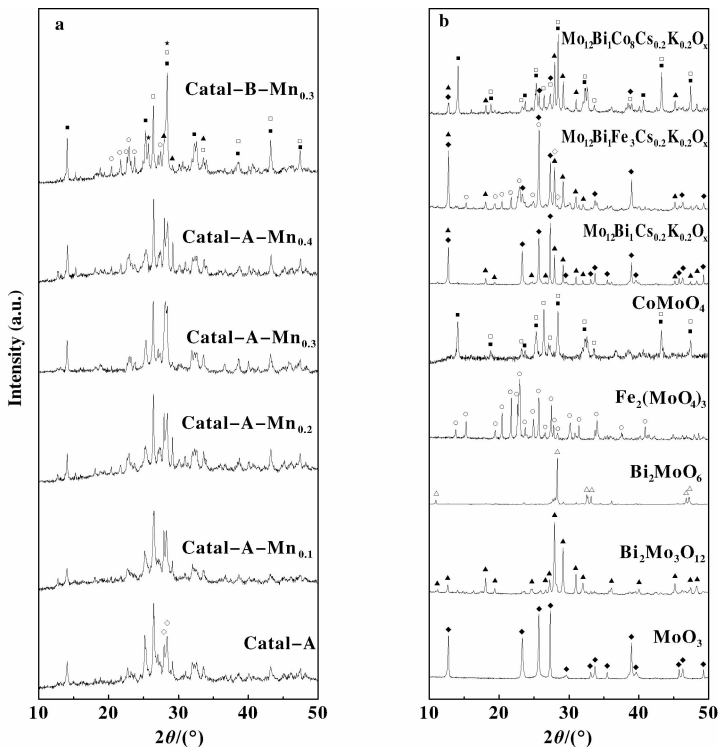


图 3 Mo₁₂Bi₁Fe₃Co₈Mn_yCs_{0.2}K_{0.2}O_x 系列催化剂和相关钼基(复合)氧化物样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of Mo₁₂Bi₁Fe₃Co₈Mn_yCs_{0.2}K_{0.2}O_x catalysts and the related Mo based (composite) oxide samples

■: α -CoMoO₄; □: β -CoMoO₄; ▲: α -Bi₂Mo₃O₁₂; △: γ -Bi₂MoO₆; ○: Fe₂(MoO₄)₃; ◇: Bi₃FeMo₂O₁₂; ★: new compound; ◆: MoO₃

15.0(这两种物相的最强衍射峰强度视为 100), 因此 β -CoMoO₄ 含量的改变对 28.5°附近的衍射峰的影响不大. 对比图 3b 中 CoMoO₄ 和图 3a 中 Catal-B-Mn_{0.3} 的 XRD 图可看出, 二者上 CoMoO₄ 的晶相的衍射峰强度相差不大, 而 Catal-B-Mn_{0.3} 样品上位于 28.5°附近的衍射峰强度远高于 CoMoO₄ 样品, 这就可以排除 α -CoMoO₄ 晶相对 28.5°附近出峰的影响, 同时也意味着该位置衍射峰强度的增强源于催化剂上生成的新物相. 曲渊立等^[30] 采用共沉淀法合成了 Mo-Bi-Fe-Co-O 催化剂, 该样品的 XRD 图在 28.5°附近也出现一新衍射峰, 他们将其归属为一种新物相(MX)的衍射峰, 并且认为催化剂性能的改善与该物相的生成紧密相关. 我们制备的 Catal-B-Mn_{0.3} 的元素组成和含量与 Catal-A-Mn_{0.3} 相同, 但 Catal-B-Mn_{0.3} 催化剂上 MAL 的选择性明显高于后者. 从 XRD 的实验结果可以看出, 与 Catal-A-Mn_{0.3} 相比, Catal-B-Mn_{0.3} 上 α -CoMoO₄ 和 Fe₂(MoO₄)₃ 晶相衍射峰均有所增强, 但两者的最大差别在于 Catal-B-Mn_{0.3} 上还生成了 XRD 衍射峰位于 25.6°和

28.5°新物相, 因此催化剂性能的提高应与该物相的生成密切相关. 与 Catal-A-Mn_{0.3} 催化剂相比, Catal-B-Mn_{0.3} 催化剂在温度 ≤ 380 °C 下的活性(异丁烯的转化率)显著下降, 但反应主产物 MAL 的选择性大幅上升($\geq 94.5\%$). 当反应温度高于 400 °C 后, Catal-A-Mn_{0.3} 和 Catal-B-Mn_{0.3} 的异丁烯转化率均高于 92%, 但前者的 MAL 选择性降至 79% 以下, 而 Catal-B-Mn_{0.3} 上 MAL 的选择性仍可维持在 92.8% 以上. 关联 Catal-A-Mn_y ($y = 0.1 \sim 0.4$) 系列催化剂和 Catal-B-Mn_{0.3} 的 XRD 表征和催化性能评价结果可以看出, Bi₃FeMo₂O₁₂ 物相的生成主要改善了催化剂的活性, 提高了异丁烯的转化率, 对 MAL 选择性的影响则不明显. Catal-B-Mn_{0.3} 上 MAL 选择性的改善则与催化剂上生成的 XRD 衍射峰位于 25.6°和 28.5°新物相密切相关, 该物相的生成虽然降低了催化剂的低温活性, 但可显著提高催化剂的选择性, 使催化剂在较高的异丁烯转化率下仍具有优良的 MAL 选择性.

为了进一步获得与 Catal-B-Mn_{0.3} 上生成的新物

相组成相关的信息,我们对经特定温度还原后的 Catal-B-Mn_{0.3} 催化剂进行了 XRD 测试. 图 4 为新鲜的 Catal-B-Mn_{0.3} 以及在 H₂/Ar 气氛下经 560 和 610 °C 还原后的 Catal-B-Mn_{0.3} 的 XRD 图. 经 560 °C 还原后的样品上位于 21.7°、22.6°和 22.9°等处的 Fe₂(MoO₄)₃ 晶相衍射峰强度减弱, 归属于 FeMoO₄ 的衍射峰 (14.1°, 25.4°) 显著增强, 说明该温度下部分 Fe₂(MoO₄)₃ 被还原为 FeMoO₄. 考虑到位于 28.5°附近的衍射峰源于多种氧化物衍射峰的叠加, 且还原生成的 FeMoO₄ 的特征衍射峰也位于该峰附近, 因此仅通过该衍射峰的强度变化很难判断该新物相在 560 °C 是否已被还原, 但经 560 °C 还原后的样品上位于 25.6°处归属于新相的衍射峰也有所减弱, 表明该物相已被部分还原. 从 610 °C 还原后催化剂的 XRD 图可以看出, 位于 25.6°的衍射峰已完全消失, 位于 28.5°衍射峰的强度进一步减弱, 同时在 27.1°处检测到归属于单质 Bi 的新的衍射峰, 说明该温度下, 因 Mn 加入所生成的新物相已被还原, 还原后的样品上出现 MoO₂ 和单质 Bi 等晶相说明该新相可能含 Mo 和 Bi 等元素, 而该新物相的组成和结构则需通过进一步的实验加以确认.

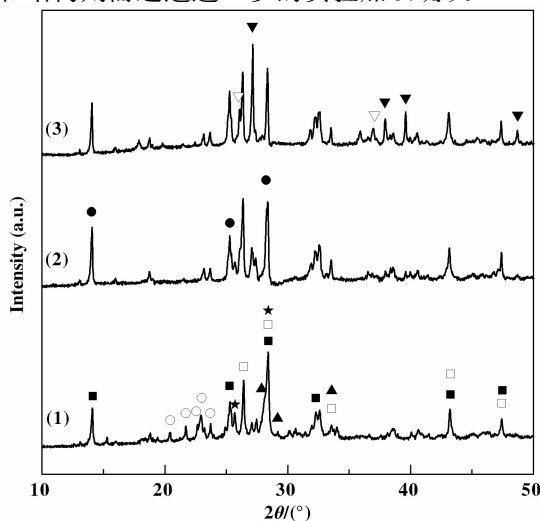


图 4 H₂还原前后的 Mo₁₂Bi₁Fe₃Co₈Mn_{0.3}Cs_{0.2}K_{0.2}O_x 催化剂的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of Mo₁₂Bi₁Fe₃Co₈Mn_{0.3}Cs_{0.2}K_{0.2}O_x catalysts before and after H₂ reduction

(1) Catal-B-Mn_{0.3} before reduction; (2) Catal-B-Mn_{0.3} catalyst after reduction at 560 °C; (3) Catal-B-Mn_{0.3} catalyst after reduction at 610 °C; ■: α-CoMoO₄; □: β-CoMoO₄; ▲: α-Bi₂Mo₃O₁₂; ○: Fe₂(MoO₄)₃; ★: new compound; ●: FeMoO₄; ▼: Bi; ▽: MoO₂

3 结 论

以 Mn(NO₃)₂ 为前驱体将 Mn 引入 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 复合氧化物可显著提高催化剂的异丁烯转化率, 在 Mo/Mn = 12/0.3 的催化剂上, 可获得 76.8% 的最佳 MAL 收率. XRD 分析结果表明, 催化剂活性的改善源于 Mn 加入后有助于生成更多 Bi₃FeMo₂O₁₂ 物相, 但该物相的增多对催化剂 MAL 选择性的影响不大. 在维持催化剂中各元素比例不变的情况下, 将 Mn 的前驱体由 Mn(NO₃)₂ 改为 MnMoO₄, 可进一步改善催化剂的性能. 在优化的反应条件下, 可获得高于 86% 的 MAL 得率(异丁烯的转化率和 MAL 选择性分别为 92.8% 和 93.5%). XRD 分析结果表明, 以 MnMoO₄ 为前驱体引入 Mn 有助于促进催化剂上生成衍射峰位于 25.6° 和 28.5° 新物相, 该物相的生成可大幅改善催化剂的选择性, 进而显著提高催化剂在较高异丁烯转化率下的 MAL 得率.

参考文献:

- [1] Ma Zhan-Biao (马占彪). Methacrylate resin and its application (甲基丙烯酸酯树脂及其应用) [M]. Bei Jing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002. 96
- [2] Min En-Ze (闵恩泽). Green petrochemical science and engineering-based technology (绿色石化技术的科学与工程基础) [M]. Bei Jin (北京): China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2002. 121
- [3] Mann R S, Rouleau D. Kinetics of the catalytic oxidation of isobutene [J]. *J. Chem. Eng*, 1965, **43**: 178 – 182
- [4] Mamoru A, Comparision of catalytic properties for partial oxidation between herterpolyacids and phosphates of vanadium and iron [J]. *J. Mol. Catal. A*, 1996, **114**: 3 – 13
- [5] Freire F G, Herrmann J M, Portela M F. Relationships between the catalytic activity and the composition of various uranium antimony mixed-oxide catalysts in the selective oxidation of olefin [J]. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 1994, **82**: 31 – 40
- [6] Corberan V C, Corma A, Kremenec G. Kinetics of the partial oxidation of isobutene over silica-supported. molybdenum-uranium oxide catalyst [J]. *Ind. Eng. Chem*, 1985, **24**: 62 – 68
- [7] Masamichi A, Etsuro E. Mechanism for incorporation of oxygen in vapour-phase selective oxidation of isobutene,

- butadiene and furan over various bismuth catalysts [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 1979, **75**: 1 757 – 1 768
- [8] Inoue T, Asakura K, Iwasawa Y. Characterization of Pt/SbO_x catalysts active for selective oxidation of isobutane by means of XRD, TEM, and XAFS [J]. *J. Catal*, 1997, **171**: 457 – 466
- [9] Cai Tie-Jun (蔡铁军), Yu Chang-Lin (余长林), Deng Qian (邓 谦), *et al.* Catalytic performance of CsCuHPVAsMoO heteropolycompounds for selective oxidation of isobutene (CsCuHPVAs MoO 杂多化合物对异丁烯选择性氧化反应的催化性能) [J]. *Chin. J. Catal* (催化学报), 2003, **24**: 951 – 956
- [10] Song N X, Rhodes C, Bartley J K, *et al.* Oxidation of isobutene to methacrolein using bismuth molybdate catalysts; Comparison of operation and continuous feed mode [J]. *J. Catal*, 2005, **236**: 282 – 291
- [11] Grzybowski B, Haber J, Komorek J. The chemistry of Bi-Mo oxide catalysts: I. Phase composition of catalysts and its relation to the structure of precursors [J]. *J. Catal*, 1972, **25**: 25 – 32
- [12] Lee H, Jung J C, Kim H, *et al.* Effect of pH in the preparation of ZnFe₂O₄ for oxidative dehydrogenation of *n*-butene to 1,3-butadiene: Correlation between catalytic performance and surface acidity of ZnFe₂O₄ [J]. *Catal. Commun*, 2008, **9**: 1 137 – 1 142
- [13] Jung J C, Lee K, Seo J G, *et al.* Oxidative dehydrogenation of *n*-butene to 1,3-butadiene over multicomponent bismuth molybdate (MI9Fe3Bi1Mo12O51) catalysts: effect of divalent metal (MII) [J]. *Catal. Today*, 2009, **141**: 325 – 329
- [14] Ono T, Utsumi K, Kataoka K, *et al.* A study of active sites for partial oxidation on α -Bi₂Mo₃O₁₂ and β -Bi₂Mo₂O₉ catalysts using crystal structure visualization [J]. *Catal. Today*, 2004, **91/92**: 181 – 184
- [15] Zhang Hai-Lang (张海朗), Tian Wei (田 伟). Studies on synthesis of methacrolein by catalytic selective oxidation of isobutylene (异丁烯选择催化氧化合成甲基丙烯醛的研究) [J]. *Modern Chem. Ind.* (China) (现代化工), 2008, **28**(10): 47 – 50
- [16] Guan J Q, Wu S J, Wang H S, *et al.* Synthesis and characterization of MoVTcCeO catalysts and their catalytic performance for selective oxidation of isobutane and isobutylene [J]. *J. Catal*, 2007, **251**: 354 – 362
- [17] Gaigneaux E M, Genet M J, Ruiz P, *et al.* Catalytic behavior of molybdenum suboxides in the selective oxidation of isobutene to methacrolein [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 5 724 – 5 737
- [18] Moens L, Ruiz P, Delmon B, *et al.* Cooperation effect towards partial oxidation of isobutene in multiphasic catalysts based on bismuth pyrostannate [J]. *Appl. Catal. A Gen*, 1998, **171**: 131 – 143
- [19] Breiter S, Lints H G. Partial oxidation of isobutene to methacrolein on Bi/W/FeCoMoK mixed oxide catalysts [J]. *Chem. Eng. Sci*, 1995, **50**: 785
- [20] Matsuura I. US [P] 5138100. 1992
- [21] Kurimoto I, Kawajiri T, Onodera H, *et al.* J [P] 5700752. 1997
- [22] Willy J M, Minh T L, Niels C S. The influence of the calcination conditions on the catalytic activity of BiMoO₆ in the selective oxidation of propylene to acrolein [J]. *J. Mol. Catal. A*, 2006, **256**: 1 – 8
- [23] Watanabe S, Yoshioka H, Izumi J. US [P] 5856259. 1999
- [24] Zhao Xiao-qi (赵小岐), Luo Ge (罗 鸽), Wen Xin (温 新), *et al.* Effect of calcination temperature and time on the properties of catalysts for the partial oxidation of isobutylene to methacrolein (焙烧温度及焙烧时间对异丁烯部分氧化合成甲基丙烯醛催化性能的影响) [J]. *J. Mol. Catal* (China) (分子催化), 2009, **23**(6): 551 – 557
- [25] Wang Lei (王 蕾), Li Zeng-xi (李增喜), Zhang Suo-jiang (张锁江), *et al.* Research progress in selective oxidation of isobutylene to methacrolein on complex oxide catalyst (复合氧化物催化剂上异丁烯选择氧化的研究进展) [J]. *Chin. J. Process Engin* (过程工程学报), 2007, **7**(1): 202 – 208
- [26] Ponceblanc H, Millet J M M, Coudurier G, *et al.* Study of multiphasic molybdate-based catalysts: I. electrical conductivity study of valence states and solubility limits in mixed iron and cobalt molybdates [J]. *J. Catal*, 1993, **142**: 373 – 380
- [27] Ponceblanc H, Millet J M M, Coudurier G, *et al.* Study of multiphasic molybdate-based catalysts: II. synergy effect between bismuth molybdates and mixed iron and cobalt molybdates in mild oxidation of propene [J]. *J. Catal.*, 1993, **142**(2): 381 – 391
- [28] Ueda W, Moro-oka Y, Ikawa T, *et al.* Promotion effect of iron for the multicomponent bismuth molybdate catalysts as revealed by ¹⁸O₂ tracer [J]. *Chem. Lett*, 1982, **11**: 1 365 – 1 368
- [29] Krenzke L D, Keulks G W. The catalytic oxidation of propylene VI: mechanistic studies utilizing isotopic tracers [J]. *J. Catal*, 1980, **61**: 316 – 325

- [30] Qu Yuan-li (曲渊立), Liu Shi-yan (刘士艳), Wang Zhen-lü (王振旅), Xu Jia-ning (徐家宁). Selective oxidation of isobutene to methacrolein over molybdenum-based multiphasic oxide catalysts (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) [J]. *Chem. J. Chin. Uni* (高等学校化学学报) [J], 2010, **31**(2): 325–329
- [31] Weng Wei-zheng (翁维正), Wan Hui-lin (万惠霖), Dai Shen-jun (戴深峻), *et al.* Catalytic performance of Bi-Mo-Fe complex oxide catalysts for the selective oxidation of propylene (丙烯选择氧化铋钼铁复氧化物催化剂组成、结构及性能的研究) [J]. *J. Mol. Catal (China)* (分子催化), 1993, **7**(5): 339–346
- [32] Yin Yuan-Gen (尹元根). Research methods in heterogeneous catalysis (多相催化中的研究方法). *Chemistry Industry Press* (化学工业出版社), 1998:154

Promotion Effect of Mn on the Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K Composite Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Isobutene to Methacrolein

LAI Qun-ping¹, YI Xiao-dong, HUA Wei-qi², WENG Wei-zheng^{1,*}, WAN Hui-lin^{1,*}

(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical*

Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2. *Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd., Yantai 264002, Shandong, China)*

Abstract: Abstract: Mn promoted Mo-Bi based composite oxide catalysts were prepared by coprecipitation method and were tested for selective oxidation of isobutene to methacrolein (MAL). Catalytic reaction was carried out in a fixed-bed micro-reactor at atmospheric pressure. The surface area and structure of the catalysts were characterized by BET and XRD. It was found that addition of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ to Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K composite oxide promotes the formation of $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$, which is favorable to enhance isobutene conversion of the catalyst. When Mn promoter was introduced to the Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K composite oxide using MnMoO_4 as precursor, both activity and selectivity of the catalyst can be significantly improved. Under the reaction conditions of 400 °C and GHSV = 2 000 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ using an air: isobutene = 10:1 (volume ratio) mixture as reactant. Isobutene conversion of 92.8 % with MAL selectivity of 93.5% can be achieved. The performance of the catalyst remained stable after 72 h on stream. The results of XRD characterization indicated that the excellent performance of the catalyst was closely related to the formation of a new compound with XRD diffraction peaks at 25.6 at 28.5, which can significantly improve the selectivity of the catalyst especially at high isobutene conversion.

Key words: isobutene; selective oxidation; methacrolein (MAL); manganese; Mo-Bi based catalyst