

Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} 用于异丁烯 气相氧化制甲基丙烯醛

王加升, 王庆荣, 吴友根, 包明

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 盘锦 124221)

摘要: 以(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O、Bi(NO₃)₃·5H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O 和 KNO₃ 为前驱体金属盐, 通过共沉淀法制备了一系列 MoBiFeCoK 混合氧化物催化剂, 考察了主金属 Mo、Bi, 助金属 Fe、Co 和掺杂金属 K 含量对催化剂催化异丁烯气相氧化反应的影响, 通过 SEM、EDX、XRD、NH₃-TPD 对掺杂 K 前后的催化剂进行了表征, 同时对催化异丁烯气相氧化反应条件进行了优化, 并测试其 100 h 的催化稳定性。结果表明, Bi、Fe、Co 和 K 的含量对 MoBiFeCoK 混合氧化物催化剂催化异丁烯气相氧化反应的性能有显著影响, 其中, Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} 表现出最优催化性能; K 的掺杂降低了催化剂酸量(从 Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈ 的 15.27 μmol/g 降至 Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} 的 5.91 μmol/g), 并明显提升主产物甲基丙烯醛(MAL)的选择性; 异丁烯气相氧化反应的最佳条件为: 以 0.66 g Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} 为催化剂, 反应温度 320 °C, n(O₂):n(异丁烯)(氧烯比)=10:1, 体积空速(GHSV)=2000 h⁻¹。在该条件下, Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} 在 100 h 的催化异丁烯气相氧化反应中表现稳定, 异丁烯转化率保持在 98.6%, MAL 选择性保持在 86.4%。

关键词: 甲基丙烯醛; 选择性氧化; 异丁烯; K 掺杂; 催化技术

中图分类号: TQ426; TQ224.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)08-1774-06

Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} for selective oxidation of isobutene to methacrolein

WANG Jiasheng, WANG Qingrong, WU Yougen, BAO Ming

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Panjin 124221, Liaoning, China)

Abstract: A series of MoBiFeCoK mixed-oxide catalysts were prepared by co-precipitation method using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Bi(NO₃)₃·5H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, and KNO₃ as precursor metal salts. The effects of contents of main metals Mo and Bi, co-metals Fe and Co, and doped K on the catalytic performance of the catalysts for gas-phase oxidation reaction of isobutene were investigated. The catalysts before and after doping with K were characterized by SEM, EDX, XRD, and NH₃-TPD, while the catalytic conditions for the gas-phase oxidation reaction of isobutene were optimized and the catalytic stability of the catalysts for 100 h were evaluated. The results showed that the contents of Bi, Fe, Co, and K had a significant effect on the catalytic performance of MoBiFeCoK mixed-oxide catalysts for the gas-phase oxidation reaction of isobutene, with Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} showing the best catalytic performance. The doping of K reduced the amount of catalyst acid center (from 15.27 μmol/g of Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈ to 5.91 μmol/g of Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4}) and significantly enhanced the selectivity of the main product methacrolein (MAL). Under the optimal reaction conditions of 0.66 g Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} as catalyst, reaction temperature 320 °C, n(O₂):n(isobutene) (oxygen-alkene ratio)=10:1, and gaseous hourly space velocity (GHSV)=2000 h⁻¹, the catalytic isobutene gas-phase oxidation reaction of Mo₁₂Bi_{1.2}Fe₃Co₈K_{0.4} was stable for 100 h, with the

isobutene conversion of 98.6%, and the MAL selectivity of 86.4%.

Key words: methacrolein; selective oxidation; isobutene; K doping; catalysis technology

甲基丙烯醛 (MAL) 是生产染料、香料、医药、农药、橡胶、塑料等产品的重要化工中间体, 用途广泛, 可进一步合成甲基丙烯酸 (MAA) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 等精细化学品^[1-4]。经过科研人员对 MAL 合成技术的不断探索, 目前可通过异丁烯、异丁烷氧化法以及丙醛甲醛缩合法制备 MAL, 其中, 异丁烯氧化法因其产率高、绿色环保等特点, 而成为广泛研究的技术路线^[5-6]。

Mo-Bi 系复合氧化物催化剂具有独特的催化性能, 已用于工业 MAL 生产并引起越来越多的关注^[7]。Mo、Bi 作为主金属形成 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 相, Fe、Co、Ni 等过渡金属被广泛用作助金属以提高催化剂的氧化还原能力^[8-12]。IVARS-BARCELÓ 等^[13]研究了将碱金属 (Li、Na、K 和 Cs) 阳离子浸渍在 MoVSb 混合氧化物中对其改性, 其中 $n(\text{K})/n(\text{Mo})=0.0025$ 的催化剂表面酸性位点数量大幅减少, 表现出最佳的催化性能, 在高乙烷转化率下提高了乙烯的选择性, 其产率约为 70%, 远高于已报道的其他 Mo-V-Sb-O 催化剂; FU 等^[14]也在实验中证明, 碱金属的加入可以降低催化剂的总酸位含量, 从而抑制副反应的发生, 提高丙烯选择性。异丁烯氧化生成 MAL 需要经吸附、脱氢、氧化和脱附等步骤^[15], 添加碱金属调控催化剂酸度可能会改变异丁烯吸附以及 MAL 脱附, 继而影响异丁烯转化率和 MAL 选择性。

本文拟通过共沉淀法来制备不同金属比例 Mo-Bi 基催化剂, 然后用 K 掺杂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ 降低其酸性, 并在固定床反应器中进行异丁烯气相氧化生成 MAL 的测试, 希望能提高催化剂催化性能, 抑制 MAL 过度氧化为 MAA、MMA 或 CO_x 等副反应的发生。通过结构表征及性能测试, 探究不同元素掺杂及比例变化对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氨水、稀硝酸、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、甲基丙烯醛 (质量分数 95%)、甲基丙烯酸 (质量分数 98%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; KNO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、丙酮、无水乙醇均为分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司; 合成空气 [$\varphi(\text{O}_2)=20\%$, $\varphi(\text{N}_2)=80\%$]、异丁烯 (体积分数 99.9%),

营口市老边区安发物资经销处。

Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; XRD-7000S 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Shimadzu 公司; Chem BET Pulsar TPR/TPD 型化学吸附仪, 美国 Quantachrom Instruments 公司; GC7900 气相色谱仪, 上海天美科学仪器有限公司。

1.2 催化剂制备

采用共沉淀法制备 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 。具体步骤为: 在三颈烧瓶中加入 2.472 g 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 20 mL 蒸馏水, 搅拌溶解后置于 50 °C 油浴中快速搅拌 30 min 得到溶液 A; 将 0.679 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL 质量浓度为 315.05 g/L 的稀硝酸中, 得到溶液 B; 搅拌下, 将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中, 滴毕继续搅拌 10 min; 然后缓慢滴加 2 mL 质量浓度为 1350 g/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液、2 mL 质量浓度为 707 g/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和 2 mL 质量浓度为 23.5 g/L 的 KNO_3 水溶液以形成淤浆状; 加入氨水继续搅拌并调节其 pH=5, 保持 80 °C 反应 2 h 后升温至 110 °C 蒸发溶剂, 将所得产物在 120 °C 下干燥 12 h; 最后将制备的样品于 500 °C 下煅烧 4 h, 所得催化剂即为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 。

依据所制前驱体溶液加入金属盐质量不同可得 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_3\text{Co}_8$ ($x=0.8$ 、1.0、1.2、1.5、2.0)、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_x\text{Co}_8$ ($x=2.4$ 、3.0、4.0、6.0、12.0)、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_x$ ($x=5.0$ 、6.0、7.0、8.0、10.0)、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_x$ ($x=0.1$ 、0.2、0.3、0.4、0.5) 等催化剂进行对照实验。

1.3 催化剂性能测试

催化剂性能测试是在固定床反应器中进行, 通过质量流量控制器将异丁烯与合成空气混合预热后进入反应器。反应管内装填与石英砂混合均匀的 0.66 g 催化剂 (20~40 目), 并以石英棉进行固定, 热电偶插入催化剂床层中心检测反应温度。反应在常压、300~380 °C、 $n(\text{O}_2):n(\text{异丁烯})$ (氧烯比) = 5:1~10:1、体积空速 (GHSV) 700~3200 h^{-1} 条件下进行, 反应后气体流经管路配备的三通阀分为两路, 一路经冷凝水冷却, 进入装有甲苯的捕集瓶中收集产物; 另一路以气体采样袋收集气体组分, 每隔 4 h 取样分析, 通过配备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪进行产物定性定量分析, 确定反应物异丁烯、产物 MAL 和 MAA 的出峰位置。采用面积归一化法进行定量分析, 按式 (1) 和 (2) 计算异丁烯转化率和 MAL 选择性:

$$\text{异丁烯转化率}/\% = n(\text{反应的异丁烯}) / n(\text{原料异丁烯}) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{MAL 选择性}/\% = n(\text{生成的 MAL}) / n(\text{反应的异丁烯}) \times 100 \quad (2)$$

通过文献查阅, 选择组成 Mo_{12} 为基础^[8,16], 在常压、氧烯比 10 : 1、反应温度 320 °C、GHSV=2000 h^{-1} 条件下进行反应, 分别考察不同 Bi 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_3\text{Co}_8$ ($x=0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0$)、不同 Fe 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_x\text{Co}_8$ ($x=2.4, 3.0, 4.0, 6.0, 12.0$)、不同 Co 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_x$ ($x=5, 6, 7, 8, 10$) 和不同 K 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的催化性能。

以考察催化剂性能结果得到的最优催化剂参与反应, 催化剂加入量为 0.66 g, 考察不同反应温度 (300、320、340、360 和 380 °C), 不同氧烯比 (5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1 和 30 : 1), 不同 GHSV (1000、2000、3000、4000 h^{-1}) 条件下, 异丁烯的转化率和 MAL 的选择性。当上述 3 个考察的反应条件之一变动时, 另外的条件以反应温度 320 °C, 氧烯比为 10 : 1, GHSV=2000 h^{-1} 为准。

1.4 催化剂表征

采用 SEM 表征催化剂形貌结构, 获得其尺寸分散情况, 同时进行 EDX 分析, 获得各金属元素分布及含量信息。XRD 分析催化剂物相组成及晶体结构, 采用 $\text{Al K}\alpha$ ($\lambda=0.1542 \text{ nm}$) 的 X 射线源, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。NH₃-TPD 测试: 在 U 型石英管中装入 0.1 g 样品, 在 540 °C 的 He 气氛下预处理 30 min 后降温, 待温度降到室温后, 切换 NH₃ 气氛吸附至催化剂饱和, 之后切换至 He 吹扫至基线平稳后以 $10^\circ/\text{min}$ 速率升温至 500 °C, 以热导检测器 (TCD) 进行在线检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果分析

图 1 为所制备的 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ 和 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 的 SEM 图。

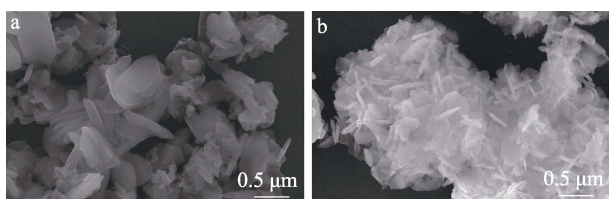


图 1 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ (a) 和 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ (b) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ (a) and $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ (b)

从图 1 可以看出, 催化剂颗粒间呈现片状和针状形态, 有些许团簇, 不规则形貌特征较为明显。相较于 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ (图 1a), 加入碱金属 K 后的 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ (图 1b) 样品针状形态明显增加, 片状略微减小, 纵横交错团簇有增大趋势, 也呈不规则形态分散。

图 2 为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 中的 Mo、Bi、Fe、Co、K 元素的 EDX 元素分布图。从图 2 可以看出, 各元素的分布较为均匀, Mo、Bi、Fe、Co 元素亮度较高, K 元素亮度相对较低, 与催化剂的组成基本一致。

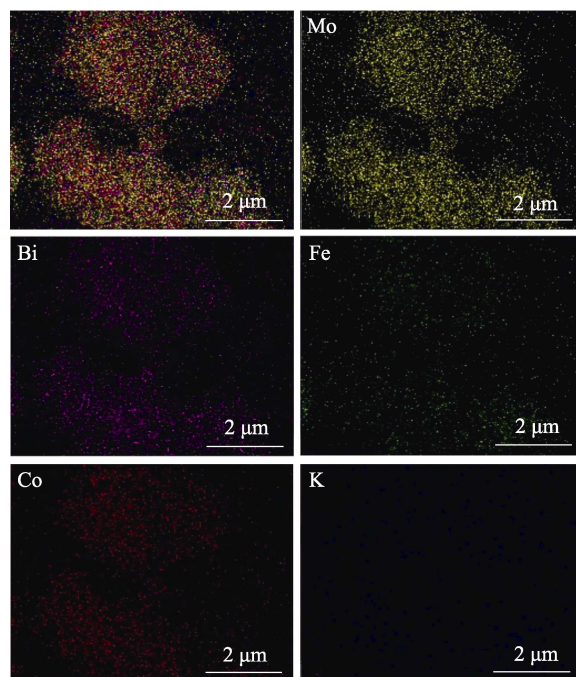


图 2 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 的 EDX 元素分布图
Fig. 2 EDX maps of $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$

图 3 为所制备的 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ 和 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 的 XRD 图。

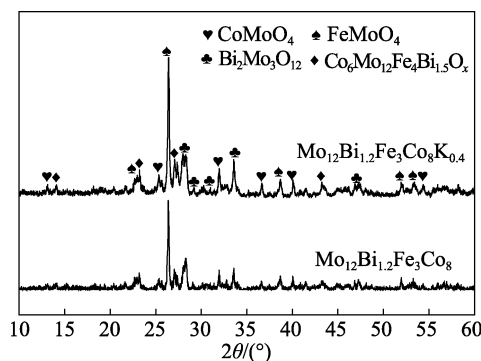


图 3 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of catalysts

从图 3 可以看出, 掺杂 K 前后, 两催化剂的晶相结构变化不大, 分别为 CoMoO_4 (JCPDS No. 21-0868),

FeMoO_4 (JCPDS No. 28-0488)、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS No. 23-1033)、 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Fe}_4\text{Bi}_{1.5}\text{O}_x$ (JCPDS No. 37-0974)^[17], 并没有形成新的晶型; 但掺杂 K 元素后的 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 的衍射峰强度明显增加, 这可能有助于 MAL 选择性的提升。

图 4 为测定的 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ 和 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 的 NH_3 -TPD 图。从图 4 可以看出, $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 在 233 °C 左右出现一个 NH_3 脱附峰, 对应催化剂中强酸中心; 而 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ 在 206、262 和 344 °C 左右出现 3 个 NH_3 脱附峰, 对应催化剂的中强酸中心, 且酸脱附峰面积明显较大。对每个峰积分获得对应酸量, $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ 和 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 总酸量分别为 15.27 和 5.91 $\mu\text{mol/g}$ 。可见在掺杂 K 后, 催化剂酸量明显降低, 这将有利于提高 MAL 的选择性。

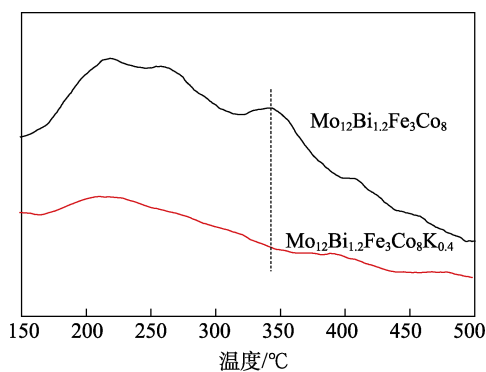


图 4 催化剂的 NH_3 -TPD 曲线
Fig. 4 NH_3 -TPD curves of catalysts

2.2 催化剂性能分析

图 5a 为不同 Bi 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_3\text{Co}_8$ ($x=0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0$) 性能考察结果。从图 5a 可以看出, 随着 $n(\text{Mo}) : n(\text{Bi})$ 在 12 : 2.0~12 : 0.8 之间变化, 异丁烯转化率变化不大, 保持在 98%; MAL 选择性则呈现先增大后减小的趋势。当 $n(\text{Mo}) : n(\text{Bi})=12 : 1.2$ 时(即 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$), MAL 选择性最高为 72.0%, 因此, $n(\text{Mo}) : n(\text{Bi})=12 : 1.2$ 为最佳比例, 此时, MAL 产率为 70.8%。

图 5b 为不同 Fe 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_x\text{Co}_8$ ($x=2.4, 3.0, 4.0, 6.0, 12.0$) 性能考察结果。从图 5b 可以看出, 随着 $n(\text{Mo}) : n(\text{Fe})$ 在 12 : 12.0~12 : 2.4 之间变化, 异丁烯转化率和 MAL 选择性都呈现先增大后减小的趋势。当 $n(\text{Mo}) : n(\text{Fe})=12 : 3.0$ 时, 异丁烯的转化率和 MAL 选择性都达到最高, 分别为 98.4% 和 72.0%, 此时 MAL 产率为 70.8%。

图 5c 为不同 Co 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_x$ ($x=5, 6, 7, 8, 10$) 性能考察结果。从图 5c 可以看出, 随着 $n(\text{Mo}) : n(\text{Co})$ 在 12 : 10~12 : 5 之间变

化, 异丁烯转化率和 MAL 选择性都呈现先增大后减小的趋势。当 $n(\text{Mo}) : n(\text{Co})=12 : 8$ 时, 异丁烯的转化率和 MAL 选择性都达到最高, 分别为 98.4% 和 72.0%, 此时 MAL 产率为 70.8%。

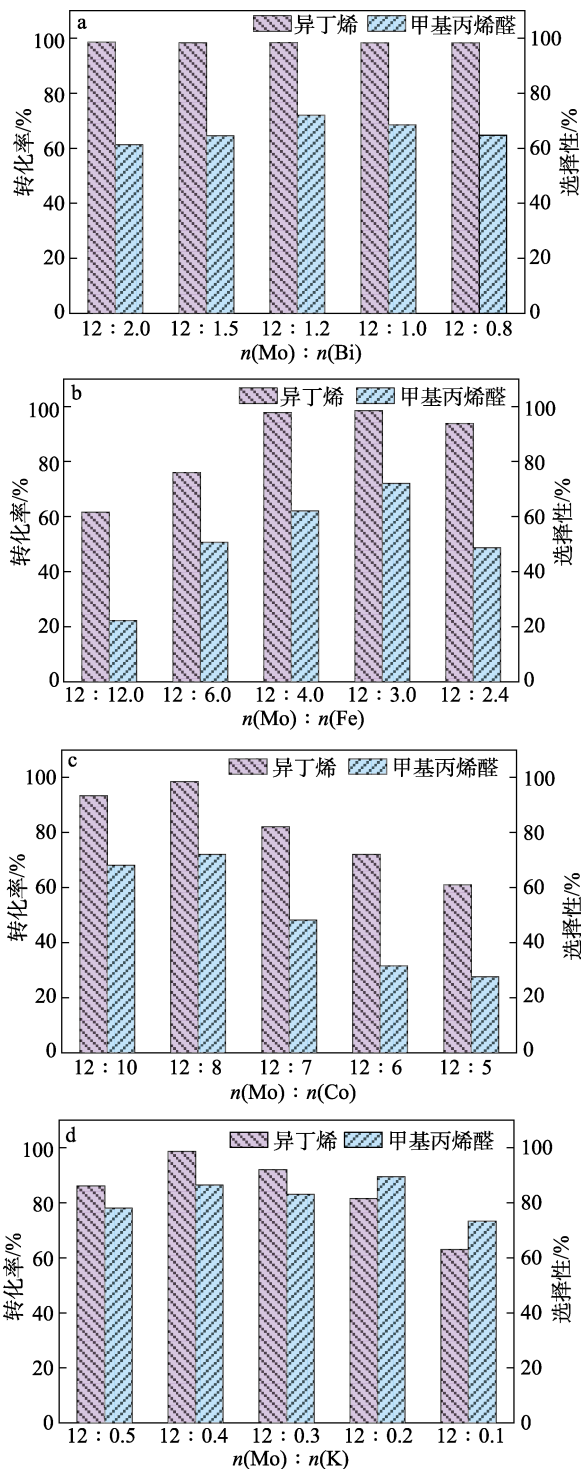


图 5 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_3\text{Co}_8$ (a)、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_x\text{Co}_8$ (b)、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_x$ (c)、 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_x$ (d) 的催化性能

Fig. 5 Catalytic performance of $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_3\text{Co}_8$ (a), $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_x\text{Co}_8$ (b), $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_x$ (c), $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_x$ (d)

在催化剂中引入碱金属能够调控催化剂表面酸中心的量^[18], 从而对反应物中间体在酸性位点的吸附强度进行控制, 当酸量降低时(图 4), MAL 易于从酸性位点脱附, 达到调控氧化反应深度的目的。图 5d 为不同 K 含量的催化剂 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 性能考察结果。从图 5d 可以看出, 随着 $n(\text{Mo}) : n(\text{K})$ 在 12 : 0.5~12 : 0.1 之间变化, 异丁烯转化率呈现先增大后减小的趋势, 当 $n(\text{Mo}) : n(\text{K})=12 : 0.4$ 时, 异丁烯转化率最高, 为 98.6%; MAL 选择性则随着 K 含量的变化呈现波动, 当 $n(\text{Mo}) : n(\text{K})=12 : 0.4$ 时, MAL 选择性为 86.4%, 产率为 85.2%; 而 $n(\text{Mo}) : n(\text{K})=12 : 0.2$ 时, 虽然 MAL 选择性为 89.4%, 高于 $n(\text{Mo}) : n(\text{K})=12 : 0.4$ 时的 86.4%, 但产率降低为 72.9%。综合考虑, 最佳的 $n(\text{Mo}) : n(\text{K})=12 : 0.4$, 即最佳的 K 掺杂催化剂为 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 。

2.3 异丁烯氧化反应条件影响分析

图 6 为不同反应温度、氧烯比和 GHSV 对异丁烯氧化反应的影响考察结果。

从图 6a 可以看出, 随着反应温度的升高, 异丁烯转化率没有明显起伏波动。在 300~320 °C 区间, MAL 选择性随温度升高而持续增加, 说明在此条件下, 升温有利于提高 MAL 选择性; 在 320 °C 之后, MAL 选择性随温度继续升高而大幅降低, 可能是因为温度过高, 异丁烯深度氧化导致副反应生成 CO_x , 导致 MAL 选择性下降。因此, 最佳反应温度为 320 °C, 此时 MAL 选择性最高, 为 86.4%, 异丁烯转化率为 98.6%。

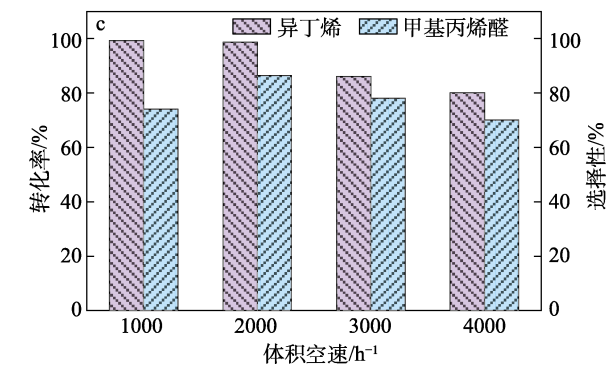
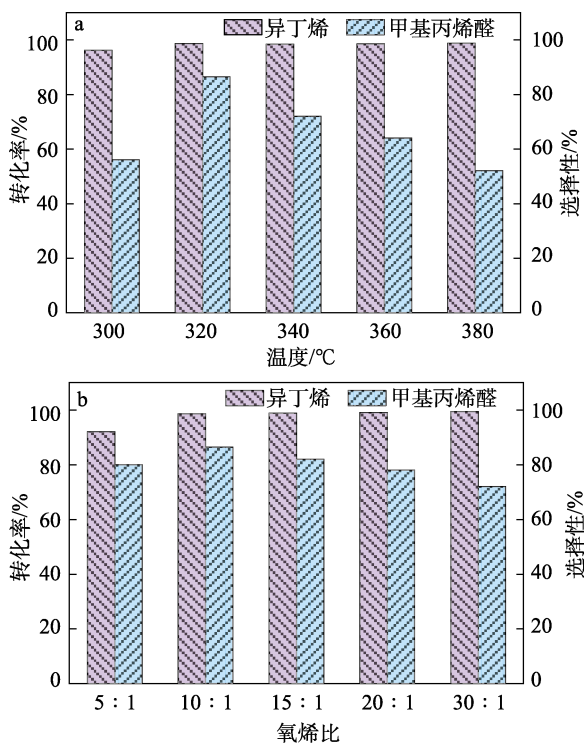


图 6 反应温度 (a)、氧烯比 (b) 和体积空速 (c) 对异丁烯氧化反应的影响

Fig. 6 Effects of temperature (a), oxygen isobutylene ratio (b) and gas hourly space velocity (c) on oxidation of isobutylene

从图 6b 可以看出, 当氧烯比从 5 : 1 增加至 10 : 1 时, 异丁烯转化率与 MAL 选择性分别增加到 98.6% 和 86.4%, 可能是因为氧气相对含量的增加, 加快了异丁烯的氧化, 提升了异丁烯的转化率; 另外, 氧气的增加有利于补充催化剂中消耗的晶格氧, 同步提高了 MAL 的选择性。当继续增加氧烯比 (10 : 1~30 : 1) 时, 异丁烯的转化率依然维持较高水平, 但 MAL 的选择性明显下降, 可能原因是反应中氧含量的持续增加, 促进 MAL 进一步氧化为 MAA 和 CO_x 的副反应发生, 导致 MAL 的选择性下降。因此, 较佳的氧烯比为 10 : 1。

从图 6c 可以看出, 异丁烯转化率随着 GHSV 增加短暂稳定后迅速下降, MAL 选择性则在 GHSV = 2000 h⁻¹ 时达到最高 (86.4%), 此后随 GHSV 的增加持续下降。这可能是因为, 较多反应物在 GHSV = 1000~2000 h⁻¹ 区间与催化剂表面接触增多, 减少了氧化反应的深度, 提高了 MAL 的选择性; 后续 MAL 的选择性降低可能原因是, GHSV 过大时, 吹扫催化剂过快^[19], 异丁烯和氧气在催化剂表面停留时间过短, 二者无法充分反应。因此, 反应最佳 GHSV 为 2000 h⁻¹。

2.4 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 稳定性测试

在常压条件下, 以最佳反应温度 320 °C、氧烯比 10 : 1、GHSV = 2000 h⁻¹, 对 0.66 g 的 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 进行稳定性考察, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 随着反应时间的延长, 反应体系逐渐趋于稳定, 催化剂在 100 h 内, 异丁烯转化率保持在 98.6%, MAL 选择性保持在 86.4%, 均较为稳定, 说明 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 稳定性良好。

2.5 Mo-Bi 系催化剂性能对比

表 1 为近年来文献中已报道的异丁烯催化氧化结果数据与本文数据进行的比较, 该表总结了不同 Mo-Bi 系催化剂的性能。从表 1 可以看出, 相较于

其他催化剂, $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 所需反应温度较低, 条件相对较温和。

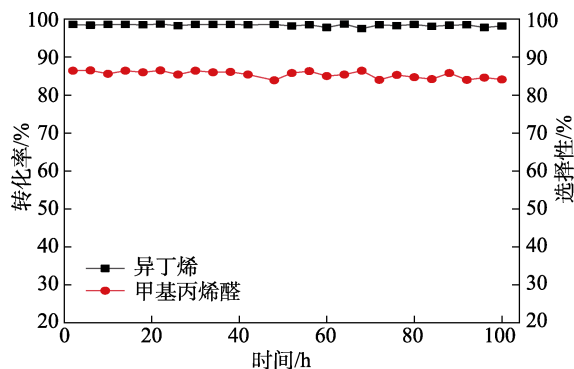


图 7 催化剂的稳定性测试
Fig. 7 Stability test of catalyst

表 1 异丁烯气相氧化催化剂的性能比较

Table 1 Property comparison of catalysts for selective oxidation of isobutene

催化剂	异丁烯转化率/%	MAL 选择性/%	反应温度/°C	参考文献
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$	98.6	86.4	320	本文
PEG-MoBi-180	89.9	90.7	380	[7]
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_{7.8}\text{Ni}_{0.2}$	86.7	87.5	360	[11]
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_5\text{Ce}_{0.2}\text{K}_{0.5}\text{O}$	93.5	70.6	400	[16]
Mo-V-Te-P-Sb	11.2	37.0	440	[20]
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Mn}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}$	89.1	82.3	380	[21]
$\text{MoV}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}/\text{AlPO}_4$	37.0	75.2	340	[22]
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_5\text{Ce}_{0.2}\text{K}_{0.5}\text{O}$	93.5	70.6	400	[16]
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Mn}_{0.3}\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$	92.8	93.5	400	[23]
$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{Co}_6\text{Ce}_{0.05}$	95.3	90.1	—	[24]

注: PEG 为聚乙二醇; 180 代表水热合成温度为 180 °C。

3 结论

通过调控金属比例制备了一系列用于异丁烯气相氧化的 MoBiFeCoK 混合氧化物催化剂, K 的掺杂降低了催化剂酸量(从 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8$ 的 $15.27 \mu\text{mol/g}$ 降至 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 的 $5.91 \mu\text{mol/g}$), 并明显提升 MAL 的选择性。以 0.66 g 的 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 为催化剂, 在反应温度 320 °C, 氧烯比 10 : 1, GHSV=2000 h^{-1} 的最佳反应条件下, $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{K}_{0.4}$ 在 100 h 的催化异丁烯气相氧化反应中表现稳定, 异丁烯转化率保持在 98.6%, MAL 选择性保持在 86.4%。

参考文献:

[1] LI G H (李桂花), LI Z X (李增喜), CHEN Y H (陈玉焕), *et al.* Preparation of methyl methacrylate by oxidative esterification of methacrolein[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2004, 21(10): 775-777.
[2] TIAN Y, LI Y C, ZHENG Y X, *et al.* Nano-Au/MCeO_x catalysts for the direct oxidative esterification of methylacrolein to methyl esters[J]. *Chemical Communications*, 2019, 58(42): 19397-19405.
[3] YOU H Y, TA N, LI Y, *et al.* MoO_x monolayers over TiO₂ for the selective oxidation of isobutene[J]. *Applied Catalysis A: General*,

2023, 664: 119342.
[4] GAIGNEAUX E M, GENET M J, RUIZ P, *et al.* Catalytic behavior of molybdenum suboxides in the selective oxidation of isobutene to methacrolein[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(24): 5724-5737.
[5] LIU X, WANG Q R, ZHOU J Q, *et al.* Efficient one-step oxidation of isobutylene to methacrylic acid over Mo-V-Te-Cs by integrating active lattice oxygen and suitable medium acidity[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(85): 12779-12782.
[6] MA D L (马德亮), MENG X W (蒙旭雯), TANG J H (汤吉海), *et al.* Selective synthesis of ethylene glycol mono-*tert*-butyl ether with HKUST-1 supported phosphotungstic acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1411-1418.
[7] GU J, XU R S, TIAN C X, *et al.* Insight into the role of PEG on Mo-Bi based catalyst in isobutene selective oxidation to methacrolein [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 517: 112060.
[8] CARRÁZAN S R G, MARTIN C, RIVES V, *et al.* Selective oxidation of isobutene to methacrolein on multiphasic molybdate-based catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 135(1): 95-123.
[9] SCHUH K, KLEIST W, HOJ M, *et al.* Selective oxidation of propylene to acrolein by hydrothermally synthesized bismuth molybdates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 482(1): 145-156.
[10] BRAZDIL J F. Scheelite: A versatile structural template for selective alkene oxidation catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(7): 3452-3458.
[11] WANG F, WANG G J, NIU X S. Study on the effect of nickel doping on Mo-Bi based catalyst for selective oxidation of isobutene to methacrolein[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2016, 14 (1): 105-112.
[12] WU L B, WU L H, YANG W M, *et al.* Study of the local structure and oxidation state of iron in complex oxide catalysts for propylene ammoxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(8): 2512-2519.
[13] IVARS-BARCELÓ F, SOLSONA B, ASEDEGBAGA-NIETO E, *et al.* Enhancement of ethylene production by alkali metal doping of MoVsb mixed oxide catalyst for ethane oxidative dehydrogenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 660: 119200.
[14] FU H Y, QIAN W X, ZHANG H T, *et al.* Different alkali metals promoted Cr/Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation[J]. *Fuel*, 2023, 342: 127774.
[15] ADAMS C R, JENNINGS T J. Mechanism studies of the catalytic oxidation of propylene[J]. *Journal of Catalysis*, 1964, 3(6): 549-558.
[16] ZHIZNEVSKII V M, GUMENETSKII V V, BAZZHAN L V. Kinetics of isobutylene oxidation on a Mo-Sb-Te-O (1 : 0.6 : 0.06) catalyst [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2000, 41(4): 517-520.
[17] LI Q H, ZHAO H H, YANG J, *et al.* Insight into the selective oxidation of isobutene to methacrolein over Ce-accelerated Mo-Bi-Fe-Co-K-O catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 527: 112401.
[18] ZHU N, SHAN W P, SHAN Y L, *et al.* Effects of alkali and alkaline earth metals on Cu-SSZ-39 catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124250.
[19] LI J S, SUN D H, LIU S, *et al.* Preparation of supported Fe₂O₃-Cl/beta-zeolite catalyst and its application in the selective oligomerization reaction of isobutene in mixed C4[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2022, 97(7): 1893-1899.
[20] GUAN J Q, WU S J, JIA M J, *et al.* Effect of antimony doping on the catalytic behavior of Mo-V-Te-P mixed oxide catalysts in oxidation of isobutane[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 8(8): 1219-1223.
[21] GUAN J Q, XU C, WANG Z Q, *et al.* Selective oxidation of isobutane and isobutene to methacrolein over Te-Mo mixed oxide catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 124(3/4): 428.
[22] WANG X T (王希涛), WANG F (王芬), JIANG S (蒋实), *et al.* Effects of Bi on the catalytic performance of MoVO/AlPO₄ catalyst for selective oxidation of isobutene[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2011, 32(2): 352-356.
[23] LAI Q P (赖群萍), YI X D (伊晓东), HUA W Q (华卫琦), *et al.* Promotion effect of Mn on the Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K composite oxide catalysts for selective oxidation of isobutene to methacrolein[J]. *Molecular Catalysis (分子催化)*, 2012, 26(1): 10-18.
[24] DU H L (杜海龙), LI J (李静), YAN L (阎梁), *et al.* Effect of cerium ion on performance of Mo-Bi catalysts for selective oxidation to methylacrolein[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2022, 51(5): 1-4.