

1003 - 7713/2001/04 - 0491 - 6

激光促进异丁烷选择氧化制甲基丙烯酸^{*}

钟顺和^{**}, 耿云峰, 陶跃武

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 用共沉淀法制备了 Fe 和 Mo 的复合氧化物。运用 XRD、IR、TPD 和 LSSR 技术研究了其晶体结构、表面构造、化学吸附特性和激光促进异丁烷选择氧化反应性能。结果表明: Fe-Mo-O 的主体物相为 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, 并有少量的 MoO_3 相; 其表面上存在 Lewis 碱位(Mo=O 和 Mo-O-Fe 键中的 O)及 Lewis 酸位 Fe^{3+} ; 异丁烷的两个甲基 H 分别吸附在两个相邻的 Lewis 碱位(Mo=O)上形成双位分子吸附态; 在常压和 200℃条件下, 用一定频率的激光激发 Mo=O 键 1000 次, 异丁烷的转化率为 5.8%, 其反应产物是异丁烯、甲基丙烯醛和甲基丙烯酸, 其中甲基丙烯酸的选择性为 80%。根据实验结果, 探讨了激光促进异丁烷选择氧化为甲基丙烯酸的表面反应机理。

关键词: 激光促进表面反应; 选择氧化; 异丁烷; 铁钼复合氧化物; 甲基丙烯酸

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

1 引言

甲基丙烯酸(MAA)是生产甲基丙烯酸酯及其衍生物的重要化工原料。采用热催化法, 以杂多酸为催化剂, 由异丁烷选择氧化制取 MAA 已有报道^[1,2]。其存在的主要问题是 MAA 的选择性不高, 且深度氧化产物 CO_x 达 40%, 杂多酸在高温时不稳定。

激光促进表面反应(LSSR)是近 20 年发展起来的一种新型反应技术, 已取得了一些重要的研究成果^[3-5,8], 其特点是产物选择性高及反应条件温和。本研究力图将这一新型反应技术应用于烷烃选择氧化反应, 解决其热催化反应选择性不高的难题, 着重研究了 Fe、Mo 复合氧化物表面上, 激光促进异丁烷选择氧化制取 MAA 表面反应的效能。

2 实验部分

2.1 固体材料的制备

仲钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{20}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶液, 在 90℃的条件下, 按 Mo/Fe 原子比 32 计量混合共沉淀, 所得沉淀经洗涤、过滤, 空气中放置过夜, 120℃干燥 12 h, 520℃、空气气氛下煅烧 5 h。

2.2 XRD 表征

采用日本理学 2038 型 X 射线衍射仪对固体材料进行了 XRD 测定。测定条件: $\text{CuK}\alpha$ 靶, 管电压 30 kV, 管电流 25 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 75^\circ$ 。

2.3 IR 表征

采用 HITACHI 270-30 型红外光谱仪测定。固体材料采用 KBr 薄片负载法制样, 样品片在红外池中于 1 mPa 高真空下净化表面 2 h 后, 采用双光路法进行红外扫描。在测定固体红外光谱后, 通过气体引入系统通入超纯待测气体吸附 2 h, 在 0.1 Pa 下去除吸附后余气和物理吸附分子, 进行吸附态红外光谱测定。

2.4 TPD 表征

* 国家自然科学基金(29773031)。

** 通讯联系人, Email: shzhong@public.tpt.tj.cn

收稿日期: 2000-11-20; 修回日期: 2001-06-16。

在自制的 TPD 实验系统中进行。称取 500 mg 固体材料置入反应器,将反应器升温至 200℃,在 1 mPa 的高真空下处理 2 h,以得到清洁的固体表面。降至室温后通入超纯待测气体静态吸附 2 h,重新抽至低真空后进行程序升温,升温速率 8℃/min。用 LZL-203 四极质谱仪检测产物。

2.5 LSSR 实验

反应用激光源为可选频 TEA CO₂ 激光器,输出波长为 911 μm。反应器为自制的透射—反射式不锈钢反应器,以抛光的锗镜为入射窗口,磨光的铜面作反射镜,带有加热、控温系统和真空处理系统。固体材料为 φ17×0.4 mm 的片剂,置于反应器中部的样品盒内,表面经高真空净化处理。原料气组成 (CH₃)₂CH/O₂/N₂ = 2.3/95(摩尔比);激光条件:脉冲间隔 5 s,脉冲次数 1000。产物用 103 气相色谱仪分析,氢火焰检测。以标准物定性,以带有校正因子的峰面积归一法定量。

3 结果与讨论

3.1 固体材料的表面构造

Fe-Mo 复合氧化物的 XRD 结果如图 1 所示。其主体物相是 Fe₂(MoO₄)₃,并含有少量 MoO₃。

Fe-Mo 复合氧化物的红外光谱如图 2b 所示,995 cm⁻¹处的吸收带是 Mo=O 键的伸缩振动吸收带,975 和 837 cm⁻¹是 Mo-O-Fe 中 Mo-O 键的反对称伸缩振动吸收带和 Fe-O 键的伸缩振动吸收带;578 cm⁻¹处较宽的吸收带是

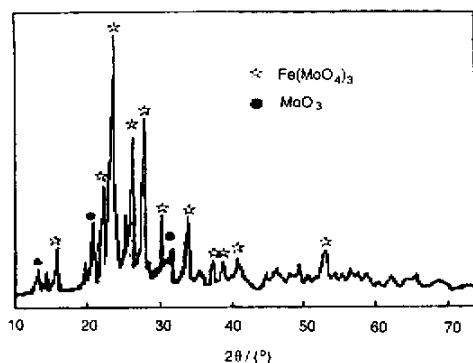


图 1 Fe-Mo-O 的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of Fe-Mo-O

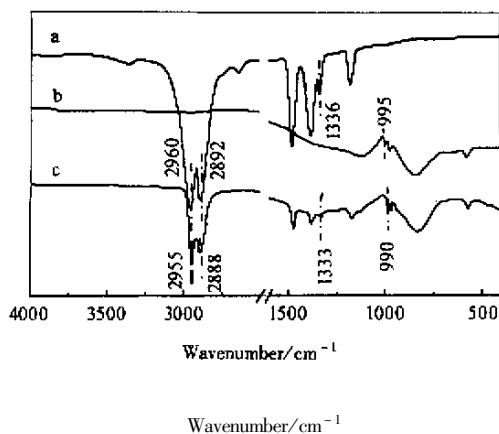


图 2 Fe-Mo-O-(CH₃)₂CH 的红外光谱图

ous isobutane, b. Solid Fe-Mo-O, c. Fe-Mo-O-(CH₃)₂CH(ads.).

Fig.2 IR spectra of Fe-Mo-O-(CH₃)₂CH system

Mo-O 键的对称伸缩振动吸收带^[6]。根据 XRD 和 IR 实验结果,Fe₂(MoO₄)₃ 的表面构造如图 5 (a)所示。

3.2 异丁烷的化学吸附

气相异丁烷分子的红外光谱如图 2a 所示,2960 和 2892 cm⁻¹的吸收带分别为 -CH₃ 中 C

-H 键的伸缩振动, 1476 cm^{-1} 为 C-H 键的弯曲振动, 1379 、 1333 和 1176 cm^{-1} 为特丁基

$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$ 的特征吸收带, 1176 cm^{-1} 为 C-C 键的伸缩振动吸收带^[7]。

Fe-Mo-O 固体材料吸附异丁烷后(图 2c), 其表面 Mo=O 键的振动吸收带由 995 cm^{-1} 变为 990 cm^{-1} , 而其它表面键吸收带却变化不大, 所以固体表面的吸附位是其表面 Mo=O 键。从吸附后异丁烷的谱图可以看到, 异丁烷中 -CH₃ 的 C-H 键伸缩振动吸收带分别由 2960 和

2892 cm^{-1} 变为 2955 和 2888 cm^{-1} , $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$ 的 1333 cm^{-1} 特征振动吸收带变为 1336 cm^{-1} , 其它的振动吸收带均未发生变化。因此, 可以认为异丁烷分子中被吸附基团是 -CH₃ 中 C-H 键的 H。

异丁烷在固体材料表面上化学吸附后的 TPD 结果表明(图 4a), 吸附在 Fe-Mo-O 表面上的异丁烷只有一个分子态脱附峰, 脱附温度为 262°C 。

根据 IR 和 TPD 的测定结果, 得出异丁烷在固体材料上的吸附模型如图 5(b) 所示。

3.3 异丁烯的化学吸附

图 3a 是气相异丁烯的红外光谱图。几个主要特征吸收带分别是: -CH₃ 中 C-H 键的伸缩振动吸收带 (2966 和 2947 cm^{-1}); =CH₂ 中 C-H 键的伸缩振动吸收带 (3078 cm^{-1}); C-H 键的面外变角振动吸收带 (903 、 887 和 871 cm^{-1}); $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$ 的特征吸收带 (1660 、 1456 和 1391 cm^{-1})^[7]。

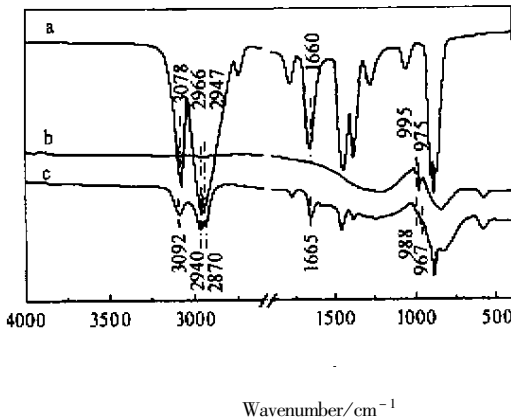


图 3 Fe-Mo-O-(CH₃)₃CH 的红外光谱图

a. Gaseous isobutane, b. Solid Fe-Mo-O, c. Fe-Mo-O-(CH₃)₃CH(ads.).

Fig.3 IR spectra of Fe-Mo-O-(CH₃)₃CH system

图 3c 是 Fe-Mo-O-*i*-C₄H_{8ads.} 的红外光谱。从图中可以看出, 异丁烯吸附后, 固体表面 Mo=O 键的吸收带变为 988 cm^{-1} , Mo-O 键 975 cm^{-1} 处的吸收带变为 967 cm^{-1} , 837 cm^{-1} 处的振动吸收带与异丁烯分子的 =CH₂ 中 C-H 键变角振动吸收带重叠; 578 cm^{-1} 的吸收带没有明显的变化。因此, 可以认为异丁烯在固体材料表面的吸附位为 Mo=O 键。吸附后的异丁

烯-CH₃中C-H伸缩振动吸收带分别变为2870和2940 cm⁻¹, $\begin{matrix} C \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ C \end{matrix}$ 的特征振动吸收带分别变为1457和1394 cm⁻¹, =CH₂中C-H键的伸缩振动变为3092 cm⁻¹; C=C键的伸缩吸收带变为1655 cm⁻¹。根据吸附异丁烯分子甲基中C-H键的振频变化最大,可以推测异丁烯分子中被吸附的基团是-CH₃中C-H键,鉴于吸附后=CH₂中C-H键的振频也发生较大变化,可能其C端和H端均发生了化学吸附。

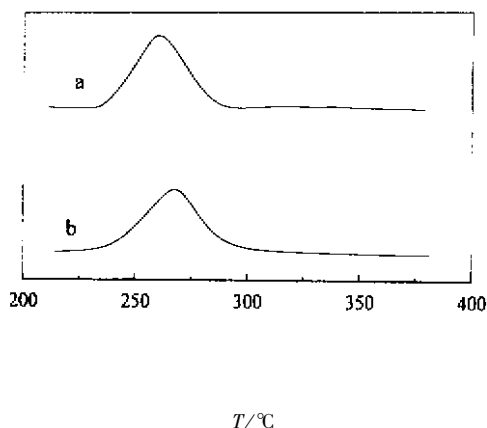


图4 在Fe-Mo-O表面吸附的TPD谱

a. *i*-C₄H₁₀, b. *i*-C₄H₈

Fig. 4 TPD pattern of chemisorbed *i*-C₄H₁₀

and *i*-C₄H₈ on Fe-Mo-O

TPD结果(图4b)显示,异丁烯在Fe-Mo-O上只有一种分子吸附态,其脱附温度为268°C。

根据IR和TPD的实验结果可以得出异丁烯在固体材料上的吸附模型如图5(c)所示。

3.4 激光促进表面催化反应性能

根据TEA CO₂激光器的输出频率、Fe-Mo-O固体红外特征吸收频率和异丁烷在其表面的吸附位,选择了可有效的激发Mo=O键的990 cm⁻¹激光,按固体表面键激发模式考察了异丁烷在Fe₂(MoO₄)₃表面上的光促氧化反应。作为比较,同时考察了不采用激光激发的单纯热表面催化反应。结果见表1。

表1 激光促进表面催化反应结果

Table 1 Results of laser stimulated surface reaction

| Reaction temperature/°C | Wavenumber /cm ⁻¹ | Solid material | Conversion of isobutane % | Product distribution % | | |
|-------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------|---|------|------|
| | | | | <i>i</i> -C ₄ H ₈ | MAL | MAA |
| 25 | 990 | Fe-Mo-O | 3.1 | 9.5 | 13.9 | 76.6 |
| 50 | 990 | Fe-Mo-O | 3.5 | 8.9 | 14.3 | 76.8 |
| 100 | 990 | Fe-Mo-O | 4.2 | 6.2 | 15.1 | 78.7 |
| 150 | 990 | Fe-Mo-O | 4.9 | 4.3 | 16.2 | 79.5 |
| 200 | 990 | Fe-Mo-O | 5.8 | 4.0 | 16.0 | 80 |
| 200 | No | Fe-Mo-O | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 200 | 990 | No | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

由实验结果可知:当没有固体材料时,在常压和200°C条件下,用990 cm⁻¹的激光激发反应混合气1000次,未发生任何化学反应,这是因为异丁烷分子基本不吸收这些频率的光子,或吸收光子后能量弛豫损失,能量积累不到引起化学反应的程度。在不引入激光的条件下,以Fe-Mo-O为催化剂,常压、200°C下加热反应混合物2h,未见发生任何化学反应,这说明Fe-Mo-O表面上的热催化反应在200°C以下不能进行。当有Fe-Mo-O时,用频率990 cm⁻¹的激光激发Fe-Mo-O表面Mo=O键1000次,在室温条件下,便可发生化学反应,反应产物是异丁烯、甲基丙烯醛、甲基丙烯酸。可见激光促进表面反应技术可使异丁烷选择氧化反应在温和条件下进行。

增高反应温度,对异丁烷的转化率和产物选择性都有较大影响,如温度由 25℃ 提高到 200℃,Fe-Mo-O 表面上异丁烷的转化率由 3.1% 提高到 5.8%。温度对反应产物选择性的影响是与表面反应机理密切相关的。异丁烷选择氧化是一个连续反应过程,即异丁烷→异丁烯→MAL→MAA,温度对这一反应产物分布的影响规律,属连续反应影响规律。从实验结果可知,温度升高后,异丁烯选择性下降,而 MAL 和 MAA 的选择性同步增加,这说明异丁烷转变为异丁烯是整个反应速度的控制步骤,而后面两步是相对较快过程。温度对第一步的影响较小,对后两个步骤的影响均较大,导致产物分布中异丁烯少于后两者。由于温度对 MAL 和 MAA 产物选择性的影响类似,可以推测 MAL 在表面上的吸附位也与异丁烯类似,如图 5(d) 所示。

3.5 激光促进异丁烷选择氧化可能的表面反应机理

根据以上实验结果,可以推测激光促进异丁烷选择氧化表面反应机理如图 5。

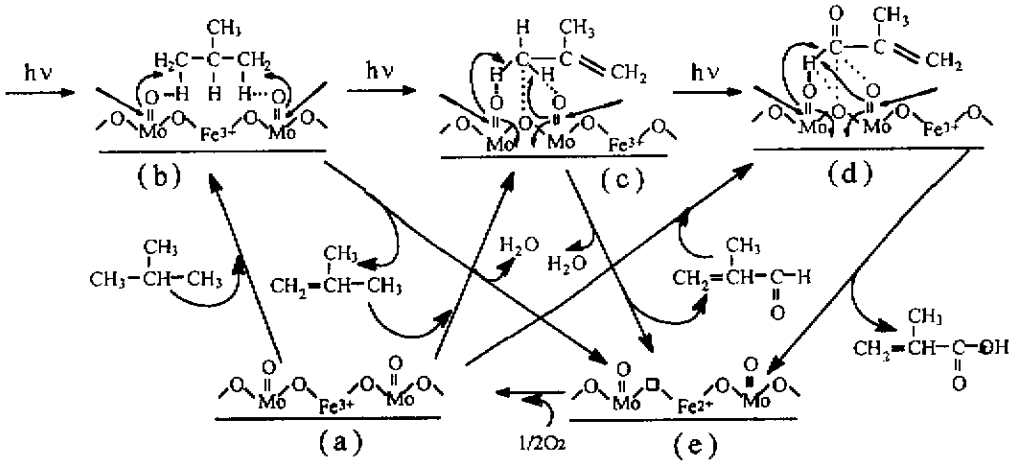


图 5 激光促进异丁烷选择氧化制 MAA 表面反应机理

Fig.5 A mechanism of LSSR for *i*-butane selective oxidation to MAA

3.5.1 异丁烷在固体材料表面相邻的 Mo=O (Lewis 碱位) 上产生双位吸附,一定频率激光激发吸附有异丁烷-CH₃ 中 H 的表面 Mo=O 键,被激活 Mo=O 键中的 O 与吸附在其上的 H 发生化学作用,产生异丁烯和表面羟基,继而表面羟基反应生成 H₂O,并产生表面氧缺位(图 5(e))。固体材料表面 Lewis 酸位 Fe²⁺ 吸附气相中的氧并使之转化为晶格氧,使表面复原。

3.5.2 异丁烯中的甲基在固体材料表面 Lewis 碱位 (Mo=O 键和桥氧位) 上产生三位吸附。当激光激发 M=O 键时,被激活 Mo=O 键中的 O 与吸附在其上的 H 发生化学作用使 C-H 键断裂,同时还将能量传递给 Mo-O-Mo 键和 Mo-O-Fe 键,使桥氧断裂,产生甲基丙烯醛和表面羟基,继而表面羟基生成 H₂O 及氧缺位。固体材料吸附气相中的氧并使之转化为晶格氧,使表面复原。

3.5.3 甲基丙烯醛分子醛基中的 C 和 H 在材料表面的 Lewis 碱位 Mo=O 和桥 O²⁻ 上发生多位化学吸附。当激光激发吸附有醛基的 Mo=O 时,被激活 Mo=O 键中的 O 与吸附在其上的 H 发生化学作用使 C-H 键断裂,同时将能量传递给已吸附有羰基 C 的 Mo-O-Mo 键和 Mo-O-Fe,使桥氧断裂,相互结合形成 C-OH,继而生成甲基丙烯酸和表面氧缺位。固体材料吸附气相中的氧并使之转化为晶格氧,使表面复原。

3.5.4 晶格氧参加了表面反应过程,通过表面 Lewis 酸位 Fe²⁺ 吸附气相中的氧并将其转化为

O^{2-} 然后进入晶格补充晶格氧, 是实现上述反应循环的关键步骤。

参 考 文 献

- [1] Cavani F, Etienne E, Favaro M, *et al.* *Catal. Lett.*, 1995, **32**: 215
- [2] Mizuno N, Han W, Kudu T, *et al.* *St. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **101B**: 1001
- [3] Bard A J. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**: 172
- [4] Zhong S H, Ma H Q. *St. Surf. Sci. Catal.*, 1992, **75C**: 2249
- [5] Kang Qinghua(康庆华), Zhong Shunhe(钟顺和). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1995, **12**(3): 18
- [6] Pouchert C J. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Editor III, 1981
- [7] Busca G, Cavani F, Etienne E, Finocchio E, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114**: 343
- [8] Gao Feng(高峰), Zhong Shunhe(钟顺和). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 2000, **14**: 611

Laser Stimulated *i* – Butane Selective Oxidation to MAA on the Surface of Fe – Mo – O

Zhong Shunhe*, Geng Yunfeng, Tao Yuewu

(*College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract A complex oxide Fe – Mo – O was prepared by the coprecipitation method. The surface composition and structure, the chemisorption properties and the behaviors of Laser stimulated isobutane selective oxidation have been investigated by the techniques of XRD, IR, TPD and micro – reactor. There are both Lewis basic sites, O^{2-} in the surface Mo = O or Mo – O – Fe bonds, and Lewis acid site Fe^{3+} appeared on the surface of complex oxide. Two methyl hydrogens in isobutane molecule can be chemisorbed on the terminal oxygen of neighboring Mo = O bonds on the surface of complex oxide. Under the conditions of 0.1MPa and 200°C with the $995cm^{-1}$ Laser photons exited the Mo = O bonds 1000 times, the conversion of isobutane is about 5.8%, the reaction products are isobutene, MAL and MAA with the selectivity of MAA over 80%. Based on the experiment results, a mechanism of LSSR has been proposed for the isobutane selective oxidation to MAA.

Key word Laser stimulated surface reaction, Isobutane, Selective oxidation, Complex oxide, Methacrylic acid

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed, Email: shzhong@public.tpt.tj.cn