

二氧化碳和丙烯直接合成甲基丙烯酸 的 NiPMo/TiO₂ 催化剂的研究*

王大文, 钟顺和**

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 用溶胶-凝胶法以磷钼酸(MPA)的镍盐溶液水解钛酸四丁酯制备了 NiPMo/TiO₂ 催化剂. 使用 ICP、XRD、TG-DTA、IR、TPD-MS 和微反应技术研究了催化剂的化学组成、热稳定性、化学吸附性质和催化反应性能. 杂多钼酸盐与 TiO₂ 通过 O²⁻ 在 TiO₂ 表面发生了键合. 在 623 K 下, 杂多阴离子仍保持原有的 Keggin 结构. CO₂ 在 Lewis 酸位 Ni(II) 和 Lewis 碱位 Ni-O-Mo 的桥氧协同作用下生成 CO₂ 卧式吸附态 Ni(II)←O-(CO)←(O⁻-Ni). 丙烯有多种吸附态在催化剂上吸附. 在 563 K、1 MPa 和空速 1500 h⁻¹ 的反应条件下, 丙烯的摩尔转化率为 3.2%, 产物 MAA 选择性为 95%.

关键词: NiPMo/TiO₂ 催化剂; 二氧化碳; 丙烯; 甲基丙烯酸; Keggin 结构

中图分类号: O643 文献标识码: A

Study on NiPMo/TiO₂ Catalyst for Direct Synthesis MAA from Propylene and Carbon Dioxide*

Wang Dawen, Zhong Shunhe**

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

Abstract The NiPMo/TiO₂ catalysts were prepared from hydrolysis tetrabutyl titanate by aqueous solutions of Ni salts of the 12-molybdophosphoric acid via the sol-gel method. Chemical composition, thermal stability, chemisorption character and reaction behaviours have been studied by various techniques, such as X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectrum analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, temperature-programmed desorption, and microreactor. The experimental results showed that inorganic precursor polyoxomolybdate was introduced to the surface of titanium dioxide and formed the NiPMo/TiO₂ hybrid materials. Therefore, a coordination structure of the NiPMo/Ti catalysts was proposed. At the temperature of 623 K, the catalyst still remained the original Keggin structure of polyoxomolybdate. The chemisorbed IR showed that CO₂ chemisorbs at bridging oxygen of Ni-O-Mo (Lewis base site) and Ni²⁺ (Lewis acid site) forming bridged absorption states Ni(II)←O-(CO)←(O⁻-Ni), and propylene chemisorbs on the surface of catalyst with three absorption states. Under the reaction conditions of 563 K and 1 MPa, the main reaction products of CO₂ and propylene on the surface of catalysts were MAA, the conversion of propylene was 3.2%, and the selectivity of MAA was 95%.

* The National Key Basic Research Project of China (2001CCA03600).

** Corresponding author, Tel/Fax: 022-87893574, E-mail: shzhong@public.tj.cn

Received 14 March 2003; in final form 25 September 2003.

Key words NiPMo/TiO₂ catalyst, Carbon dioxide, Propylene, Methacrylic acid, Keggin structure

1 引言

CO₂ 作为温室气体已成为影响全球生态环境的重要因素, 将其与烃类反应直接合成烃类氧化物是合理利用 CO₂ 的有效途径之一^[1]. 实现该过程的关键在于 CO₂ 的活化, 基于本研究组在 CO₂ 活化与反应的研究方面已取得了较大的进展^[2], 本工作对以 CO₂ 和丙烯为原料直接合成甲基丙烯酸(MAA)进行了探索性研究.

甲基丙烯酸是生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)及其衍生物的重要中间体. 传统的合成方法(ACH法)存在着毒性大、生产成本低、环境污染严重等问题. 对 MAA 新的合成路线的探索一直没有停止, 本研究组也在异丁烷直接氧化制 MAA 方面作了较多的研究工作^[3,4].

近年来, 人们对 keggin 型杂多酸在催化方面的应用表现出广泛的兴趣, 它在烷烃多相催化氧化或氧化脱氢方面有很好的应用. 但杂多化合物存在热稳定性差的问题, 通过负载的方法可以提高其稳定性. 本研究是将磷钼酸(MPA)的镍盐通过溶胶凝胶法制得 NiPMo/TiO₂ 催化剂, 并将其应用于 CO₂ 和丙烯直接合成 MAA 的反应.

2 实验

2.1 NiPMo/TiO₂ 催化剂的制备

以硝酸镍和磷钼酸(MPA)为原料, 将采用 Tsigdinos 法^[5]制备 MPA 镍盐的水溶液缓慢地加入不断搅拌的 Ti(OBu)₄ 和 C₂H₅OH 的溶液中(体积比为 1:5), 待 Ti(OBu)₄ 完全水解后得暗黄色溶胶, 室温陈化成凝胶后, 再经室温干燥, 393 K 真空干燥, 在 623 K 下煅烧 4 h, 得到了 NiPMo/TiO₂(记为 NiPMo/T)催化剂.

2.2 催化剂的表征

使用 CHEMBET3000 脉冲气相色谱化学吸附仪(Quantachrom 公司, USA)测定催化剂的比表面积.

催化剂元素分析(Ni、Mo、P、Ti)用美国 T. J. A 公司的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-9000(N+M))测定.

催化剂的物相结构, 用日本理学 2308 型 X 射线衍射仪测定, 实验条件 CuKα 辐射(Ni 滤波), 扫描 2θ = 8° ~ 60°, 管电压 27.5 kV, 管电流 25 mA.

TG-DTA 分析采用 WCT-1 微差热天平测定, 程序升温速率 10 K/min.

催化剂及吸附态的红外光谱, 用 HITACHI 270-30 型红外光谱仪测定. KBr 片负载法制样, 双光路扫描. 铜制红外池与高真空(1.33 × 10⁻⁴ Pa)系统相连, 用来净化催化剂的表面.

TPD-MS 表征在静态化学吸附装置上进行. 300 mg 样品置于石英管反应器内, 573 K 和 1.33 MPa 下净化表面 2 h. 超纯 CO₂ 或 C₃H₆ 气体室温下吸附 2 h, 高真空清除吸附余气后, 进行 TPD 测定. 升温速率 10 K/min, 用四级质谱仪检测产物.

2.3 反应性能评价

用 MRS-901 微型催化反应实验装置评价催化剂的反应性能. 固定床反应器, 催化剂 0.6 ~ 1 g, 反应产物用 102G-D 气相色谱在线分析. 填充柱的担体为 Chromosorb WAW, 固定液 5% DEGS + 1% H₃PO₄. 使用 TCD 检测器, 氢气作载气, 进样器温度 463 K, 柱温 423 K. 以丙烯为基准计算转化率.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的化学组成及表面积

样品的 ICP 分析及 BET 测试结果综合列在表 1 中, NiPMo/T 系列催化剂表面积保持在 60 m²/g 左右, 负载后 TiO₂ 载体的部分微孔被堵死, 所以表面积有所降低.

表 1 NiPMo/TiO₂ 催化剂化学组成* 及 S_{BET}测量结果

Table 1 Chemical composition* and S_{BET} of the NiPMo/TiO₂ catalysts

Sample	Mo/Ti	Ni/Ti	P/Ti	S _{BET} /(m ² /g)
TiO ₂ (this work)	—	—	—	70
5% NiPMo/T	0.027	0.002	0.002	65
10% NiPMo/T	0.056	0.004	0.004	63
20% NiPMo/T	0.127	0.011	0.010	55

* Atomic ratio. Sample after calcined at 623 K for 4 h.

3.2 催化剂的结构特征

MPA 的杂多阴离子属于 Keggin 结构模型, 它是以 PO₄ 四面体为中心, 被 12 个 MoO₆ 八面体包围, 四面体上每个氧原子被 3 个钼原子共享, 并形成 4 个 Mo₃O₁₃ 结构, 所以, 在 Keggin 结构模型中氧原子可分成三类, 中心氧 P-O-Mo, 桥氧 Mo-O-Mo

和端氧 Mo-O_t。图 1 为 NiPMo/T 不同负载量催化剂的红外光谱。在 700 ~ 1200 cm⁻¹ 有 4 个吸收峰,即为 Keggin 结构的特征吸收峰^[6,7]。说明负载后的 MPA 镍盐保持了原有的 Keggin 结构。1060、957 cm⁻¹ 分别是 ν_{as}(P-O_d), ν_{as}(Mo-O_t) 的特征吸收峰,870 和 785 cm⁻¹ 是 ν_{as}(Mo-O_b-Mo) 和 ν_{as}(Mo-O_c-Mo) 的特征吸收峰,712 cm⁻¹ 是 Ni-O 键的振动吸收峰。随着负载量的增大特征吸收峰的强度增强,图 2 是催化剂在不同温度煅烧后的红外谱图,通过图 2b 和 c 的对比可知,煅烧温度在 623 K 时,Mo-O_t 键由原来的 962 cm⁻¹ 移至 957 cm⁻¹ 处,Mo-O_t 键向低波数移动,是由于在热作用下,端氧与 TiO₂ 载体表面发生作用。端氧是强的亲电基团,而且 TiO₂ 载体表面存在大量羟基,所以更有利于这种相互作用。样品的处理温度达 773 K 时,在 993 和 810 cm⁻¹ 处有吸峰,这是 MoO₃ 的特征吸收峰^[8],表明此时 Keggin 结构杂多阴离子已发生分解生成 MoO₃。

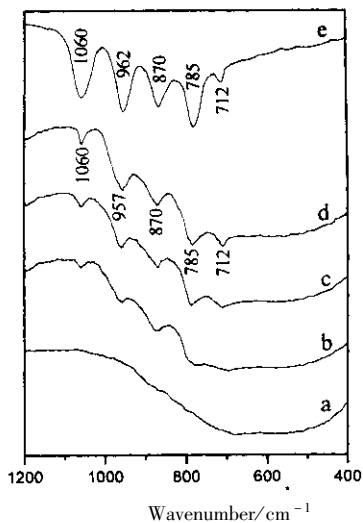


图 1 经 623 K 煅烧后 NiPMo/T 系列催化剂的红外光谱
Fig. 1 Infrared spectra of NiPMo/T catalysts after being calcined at 623 K
a : TiO₂ ; b 5% NiPMo/T ; c : 10% NiPMo/T ;
d : 20% NiPMo/T ; e : NiPMo

在 NiPMo/T 系列催化剂的 XRD 谱图(图 3)中,主要是 TiO₂ 的特征衍射峰,通过对比可知,TiO₂ 主要是以锐钛矿^[9]的形式存在。杂多钼酸盐的衍射强度非常弱,没有明显的特征衍射峰,而是出现弥散的宽峰,这说明 NiPMo 杂多化合物相高度分散在 TiO₂ 表面或以微晶态存在。由以上的研究可知,在 623 K 以下,TiO₂ 负载的杂多钼酸盐仍保持了原有

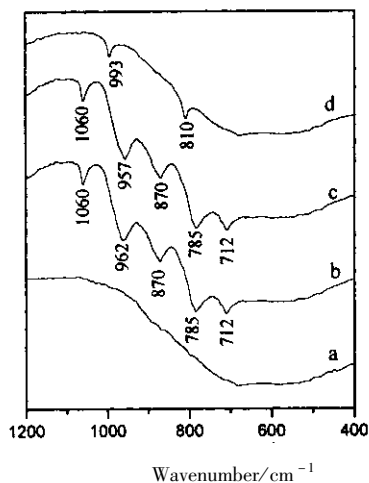


图 2 不同温度煅烧后 20% NiPMo/T 催化剂的红外光谱
Fig. 2 Infrared spectra of NiPMo/T catalysts after being calcined at different temperatures
a : TiO₂ , 623 K ; b : NiPMo/T , 300 K ;
c : NiPMo/T , 623 K ; d : NiPMo/T , 773 K

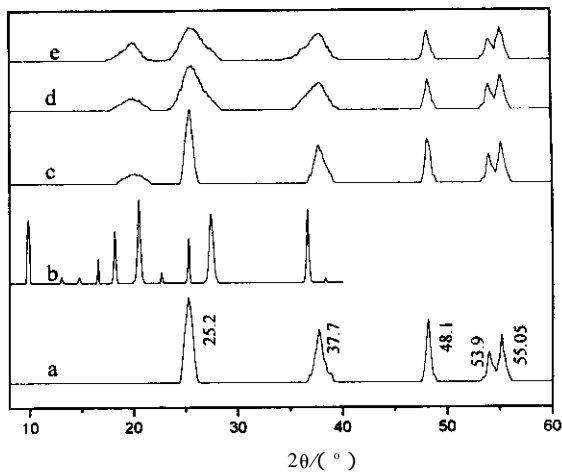


图 3 NiPMo/T 系列催化剂的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of NiPMo/T catalysts
a : TiO₂(anatase phase) ; b : NiPMo ; c : 5% NiPMo/T ;
d : 10% NiPMo/T ; e : 20% NiPMo/T

的Keggin结构。

3.3 催化剂的热稳定性

NiPMo/T 催化剂的 TG-DTA 曲线如图 4 所示。在 TG 曲线中,催化剂样品的失重分两个阶段,失去物质主要是水,300 ~ 383 K 失去了样品中大部分的水,这主要是 T(OH)₄ 分子间失水和杂多化合物中的部分结晶水丢失,相应的在 DTA 曲线中,373 K 附近出现了一个较大的吸热峰;383 ~ 573 K 失去的水主要是钛胶的分子内水和杂多钼酸盐中镍离子的配位水。一般而言,在杂多酸的盐类化合物中,金属

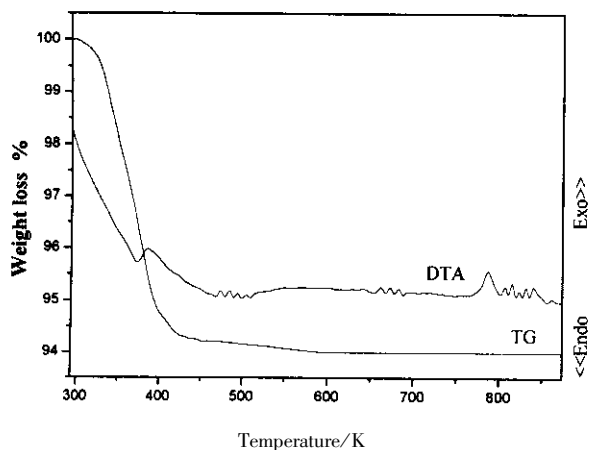


图4 20% NiPMo/T 催化剂的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA plots of 20% NiPMo/T catalyst sample after being desiccated at 293 K

阳离子可与水分子形成比较稳定的含水配合物. 经过两个阶段的失水, 杂多阴离子变成了无水的 Keggin 结构, DTA 曲线在 480 K 左右出现一些小吸热峰, 这些吸热峰与第二阶段的失水有关, 同时也与杂多化合物与载体 TiO_2 表面的相互作用有关, 在热作用下, 杂多钼酸盐通过端氧锚定在 TiO_2 表面, 并形成键连结构; 673 K 的一系列小放热峰, 可能是杂多钼酸盐在失水后发生了部分分解. 773 K 的放热峰, 是杂多钼酸盐分解的放热峰, IR 光谱也证明了这一点. 杂多钼酸盐首先分解成 β 型单斜晶 MoO_3 , 随着温度进一步升高, 由 β 型转化为 α 型斜方晶 MoO_3 [10].

3.4 NiPMo/ TiO_2 催化剂的配位结构模型

通过多种技术手段的表征可知, 溶胶凝胶法制得的 NiPMo/T 催化剂, 杂多钼酸盐与 TiO_2 载体有很强的相互作用. 这与端氧 ($\text{Mo}-\text{O}_t$) 强的亲电性 (端氧裸露在 Keggin 空间结构表面) 和 TiO_2 表面羟基的存在有关, 在热作用下, 钛胶脱水的过程中, 端氧对 Ti^{4+} 亲核进攻, $\text{Mo}=\text{O}$ 键被打开并与钛原子通过 O^{2-} 形成桥式键连结构.

杂多酸盐的含水配合物在失水前后与杂多阴离子的连接方式是不同的 [11], 由量子化学的密度泛函理论 (DFT) 可知, 连接方式遵循着整体能量最低、结构最优的原则. 失水前, $\text{Ni}(\text{II})$ 的含水配合物以扭曲多面体的构型与 MoO_6 八面体的端氧连接, 并形成了相对稳定的几何构型; $\text{Ni}(\text{II})$ 的配位水分解后, 镍原子完全裸露在 Keggin 结构的外部空间, 破坏了 Keggin 的高度对称性, 表面能高, 极不稳定, 在

热作用下, $\text{Ni}(\text{II})$ 与端氧发生了结构重整. 结果 $\text{Ni}(\text{II})$ 以 NiO 的形式与 $\text{Mo}(\text{VI})$ 形成异核桥连结构. 根据上述研究结果, 提出了 NiPMo/T 催化剂的配位结构模型 (图 5).

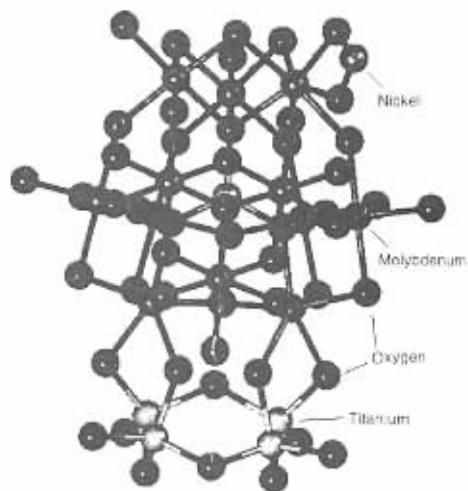


图5 NiPMo/T 催化剂的配位模型

Fig. 5 Proposed coordination model of the NiPMo/T catalysts

3.5 催化剂的化学吸附性能

在不同温度下, 对 CO_2 在 NiPMo/T 催化剂上吸附结果如图 6. 可以看出, CO_2 在催化剂表面吸附后, 由于 TiO_2 载体吸收峰的屏蔽效应, 在 670 cm^{-1} 处 CO_2 的特征吸收峰几乎看不到; 在不同吸附温度下, $\text{Ni}-\text{O}$ 键均发生了不同程度的移动, 这说明 CO_2 在 NiPMo/T 催化剂上的化学吸附与 $\text{Ni}-\text{O}$ 键有关.

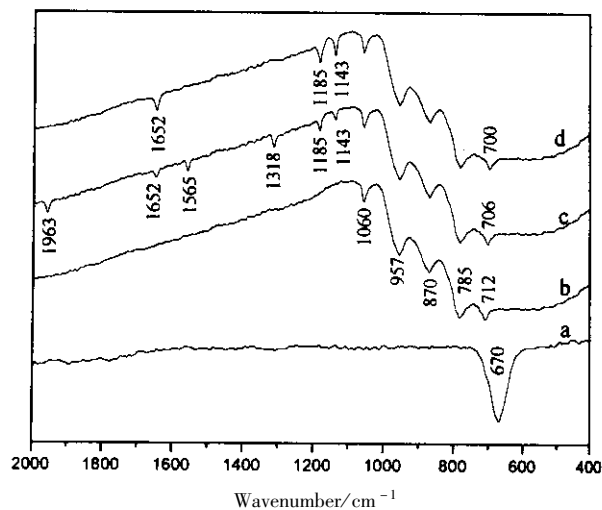


图6 CO_2 在 NiPMo/T 催化剂表面吸附的红外光谱

Fig. 6 IR spectra of carbon dioxide adsorbed on NiPMo/T catalyst
a: CO_2 ; b: NiPMo/T; c: NiPMo/T + $\text{CO}_2(\text{ad})$, 298 K;
d: NiPMo/T + $\text{CO}_2(\text{ad})$, 433 K

常温下, CO₂ 在 1963、1652、1565、1318、1185 和 1143 cm⁻¹ 处有吸收峰. 由文献^[12]可知, 1963 cm⁻¹ 是 CO₂ 与 Ni 位作用的线式吸附态的特征峰, 1652、1565、1318 cm⁻¹ 是 CO₂ 分别与 TiO₂ 和 Ni 位作用的剪式吸附态特征吸收峰, 1185、1143 cm⁻¹ 是 CO₂ 在 Ni 位上卧式吸附态吸收峰. 在 433 K 下 CO₂ 的吸附情况与常温下有所不同, 吸附形式减少, 吸附强度有所增强. 除 Ni-O 键从 712 cm⁻¹ 移至 700 cm⁻¹ 外, 只存在 CO₂ 与 TiO₂ 载体的剪式吸附态和 CO₂ 在 Ni-O 位上的卧式吸附态, Ni-O 键的移动更加明显. 这是由于 CO₂ 的化学吸附能力较常温下有所增强, 使 Ni-O 键的电子云更加分散, 力常数减小, 所以振动频率降低. CO₂ 的吸附与 Ni-O 键有关, 这是 Lewis 酸的 Ni(II) 位和与其相连的 Lewis 碱桥氧位共同作用的结果.

在丙烯的红外光谱(图 7)中, 3100、2900 cm⁻¹ 分别是 =C-H 键和 C-H 键伸缩振动吸收峰, 1630 cm⁻¹ 是 C=C 键的特征吸收峰, 1460 cm⁻¹ 是 C-H 键弯曲振动吸收峰, 819、910 cm⁻¹ 是 =C-H 键的面外摇摆振动吸收峰. 在常温下, 丙烯在 NiPMo₆/T 催化剂上吸附结果表明: =C-H 键和 C-H 键均发生了移动, 而 NiPMo₆/T 催化剂 Mo-O_i 键和 Ni-O 键都发生了移动, 可以推测, 是 =C-H 的氢和甲基氢在催化剂的表面活性基元上发生了竞争吸附. 433 K 的吸附(图 7c)与常温下相比, 吸附强度有所增强.

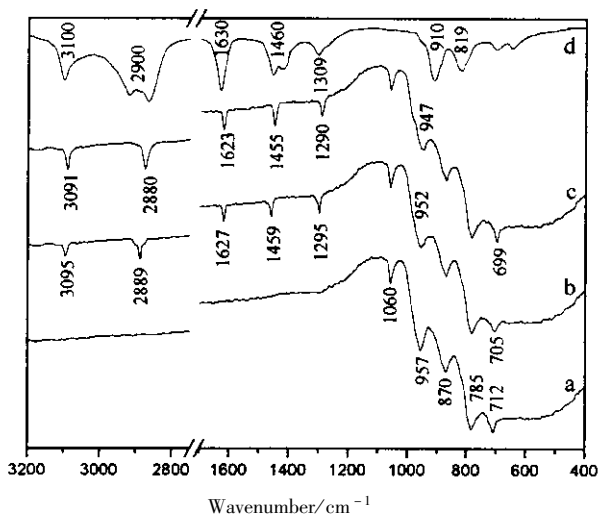


图 7 C₃H₆ 在 NiPMo₆/T 催化剂表面吸附的红外光谱

Fig. 7 IR spectra of propylene adsorbed on NiPMo₆/T catalyst
 a : NiPMo₆/T ; b : NiPMo₆/T + C₃H₆(ad), 298 K ;
 c : NiPMo₆/T + C₃H₆(ad), 433 K ; d : C₃H₆

TPD-MS 实验结果(图 8)表明, CO₂ 有两种以 m/e = 44 的脱附态, 分别在 460 和 484 K, 这是 CO₂ 分别吸附在 Ni-O 位以及载体 TiO₂ 上的结果, 而丙烯只有一种在 513 K 以 m/e = 41 的脱附态.

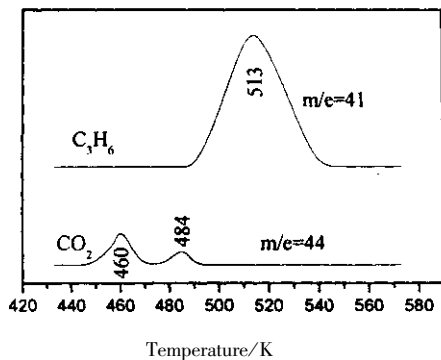


图 8 丙烯、CO₂ 在催化剂表面化学吸附的 TPD-MS 谱图

Fig. 8 TPD-MS Spectra of adsorbed propene or carbon dioxide on the surface of catalyst

3.6 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价表明(表 2), 反应的主要产物是甲基丙烯酸(MAA), 同时副产少量的 3-丁烯酸(β-butenic acid), 以及微量的其他化合物. 在 543 ~ 563 K 丙烯的摩尔转化率达 3.2%, MAA 的选择性达 95%. 随着反应温度的升高, MAA 的选择性下降, 3-丁烯酸(β-butenic acid)的选择性升高. 在反应中 CO₂ 含量的相对增加, 有利于 MAA 的生成, 当摩尔比超过 2 时, 对 MAA 的生成影响不是很明显.

表 2 反应温度对丙烯转化率(X_{C₃H₆})及 MAA 选择性 S 的影响*

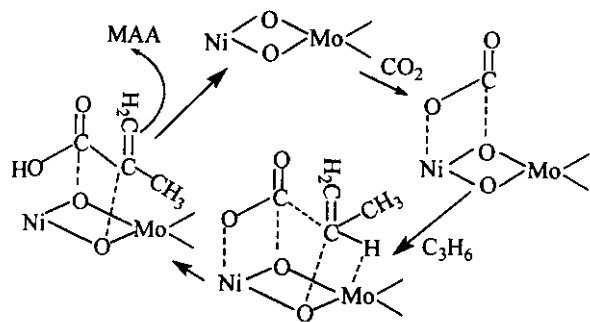
Table 2 Effect of the reaction temperature on the conversion of propylene (X_{C₃H₆}) and the selectivity S of MAA on NiPMo₆/T catalysts*

T/K	X _{C₃H₆} / %	S / %		
		MAA	β-butenic acid	Others
523	2.70	96.0	4.0	0
543	3.20	95.0	5.0	0
563	3.20	95.0	5.0	0
583	3.30	75.0	17.0	8.0
603	3.50	65.0	20.0	15.0
623	3.50	50.0	25.0	25.0

* Catalysts : 20% NiPMo₆/T, reaction condition : n (CO₂ / C₃H₆) = 2 ; SV = 1500 h⁻¹ ; P = 1 MPa.

3.7 CO₂ 与丙烯合成 MAA 的表面反应机理

基于上述反应机理可知, MAA 的生成机理与 Ni(II)和 Mo(VI)的异核桥连结构有关, 主要经历以下过程: 在 Lewis 酸 Ni(II)位和 Lewis 碱的桥氧位协同作用下, CO₂ 在催化剂的 Ni - O 位形成卧式吸附态; C₃H₆ 在镍原子异核桥连的 Mo - O 位吸附; 通过氢转移和碳插入生成目标产物 MAA. 由此可见, 二氧化碳的活化和丙烯的定位选择活化是生成目标产物的关键.



参 考 文 献

[1] Yu Changchun (余长春), Shen Shikong (沈师孔).

Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 1997, **10** : 233

[2] Zhong Shunhe (钟顺和), Li Hansheng (黎汉生). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2000, **21** : 117

[3] Zhong Shunhe (钟顺和), Geng Yunfeng (耿云峰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14** : 491

[4] Zhong Shunhe (钟顺和), Wang Xitao (王希涛). *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2002, **23** : 305

[5] Tsigdinos G A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1974, **13** : 274

[6] Misono M, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1987, **29** : 279

[7] Bardin B B, Davis R J. *Applied Catalysis A : General*, 1999, **185** : 287

[8] Damyanova S, Cuberio M L, Fierro J L G. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1999, **142** : 89

[9] Chary K V R, Reddy K R, Kumar C P. *Catal. Commun.*, 2001, **2** : 279

[10] Rocchiccioli-Deltcheff C, Aouissi A, Launay S, Fournier M. *J. Mol. Catal. A : Chem*, 1996, **114** : 335

[11] Borshch A, Duclusand H, Millet J M M. *Applied Catalysis A : General*, 2000, **200** : 104

[12] Zhong Shunhe (钟顺和), Li Hansheng (黎汉生), Wang Jianwei (王建伟). *J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报), 1999, **27** : 306