

MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应机理

李荣春, 伊晓东, 章小兵, 黄传敬, 翁维正, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 考察了丙烷以及丙烷选择氧化反应的有关中间体或其探针分子(如丙烯、烯丙醇、异丙醇和正丙醇)和产物(如丙烯醛、丙酮和丙醛)在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应行为,用以探明该催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的可能路径。结果表明,异丙氧基是 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的主要中间体,异丙氧基脱 -H 生成丙烯或脱 -H 生成丙酮,而丙烯则经 -氧烯丙基转化为丙烯醛。

关键词: 氧化钼; 氧化硅; 磷; 丙烷; 选择氧化; 丙烯醛; 反应机理

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Reaction Mechanism of Selective Oxidation of Propane to Acrolein over MoPO/SiO₂ Catalyst

LI Rongchun, YI Xiaodong*, ZHANG Xiaobing, HUANG Chuanjing, WENG Weizheng, WAN Huilin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: To elucidate possible reaction pathways for propane selective oxidation to acrolein over the MoPO/SiO₂ catalyst, oxidative conversions of propane and possible intermediates or their probe molecules as well as the reaction products of the selective oxidation of propane to acrolein on the catalyst were studied. The results suggested that isopropoxy species is one of the intermediates for the selective oxidation of propane to acrolein over the MoPO/SiO₂ catalyst. The isopropoxy species can be converted either to acetone by dehydrogenation or to propene by -hydrogen elimination, and the latter can be further converted to acrolein through an allylic process.

Key words: molybdenum oxide; silica; phosphorus; propane; selective oxidation; acrolein; reaction mechanism

丙烷选择氧化制丙烯醛是低碳烷烃优化利用的重要反应之一。由于丙烷较为惰性,在临氧选择转化过程中需要相当苛刻的条件才能使其活化,这容易造成较活泼的反应中间体和目的产物乃至烷烃本身的深度氧化,导致丙烷活化与定向转化难以兼得^[1~4]。因而从基础研究出发,深入了解丙烷选择氧化制丙烯醛的反应机理,对高效催化剂的研制具有重要的意义。

综合文献所述,研究者们认为丙烷转化为丙烯醛可能有以下 3 种途径^[5~7]: (1) 丙烷氧化以丙烯

为反应中间体,丙烯经烯丙基和 -氧烯丙基进一步生成丙烯醛; (2) 丙烷在催化剂表面活化生成正丙氧基,后者以丙烯或丙醛为中间体进一步转化为丙烯醛; (3) 丙烷在催化剂表面活化生成异丙氧基,异丙氧基以丙烯为中间体进一步生成丙烯醛。

我们的前期研究^[8,9]表明, MoPO/SiO₂ 催化剂具有较好的丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能。为了进一步探讨该催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的可能路径,本文详细考察了丙烷、丙烷选择氧化反应的有关中间体或其探针分子(如丙烯、烯丙醇、异

收稿日期: 2006-05-25。第一作者: 李荣春,女,1978年生,硕士研究生。

联系人: 伊晓东,万惠霖。Tel: (0592)2186569; Fax: (0592)2183047; E-mail: xdyi@xmu.edu.cn, hlwan@xmu.edu.cn。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2005CB221408)、国家自然科学基金(20433030, 20423002)和福建省科技重大专项(2005HZ01-3)资助项目。

丙醇和正丙醇)和产物(如丙烯醛、丙酮和丙醛)在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应行为,以期获得此催化剂上丙烷选择氧化反应机理方面的信息。

1 实验部分

MoPO/SiO₂ 催化剂用浸渍法制备,其 Mo P Si 摩尔比为 3.5 5 100,具体步骤见文献[8]。

丙烷选择氧化制丙烯醛反应的有关中间体或其探针分子在催化剂上转化的实验在常压固定床微型反应装置上进行。原料气和产物用上海海欣 GC-950 型气相色谱仪在线分析,反应尾气在进入色谱取样阀前保持在 120 ℃,以防止反应产物冷凝。C₃H₈, C₃H₆, C₂H₄, CH₄, CO 和 CO₂ 等组分经涂渍角鲨烷的 Al₂O₃ 柱(柱温为室温)和碳分子筛柱(柱温 80 ℃)分离后由热导检测器检测;丙烯醛、丙醛、丙酮和乙醛等含氧有机产物经 GDX-103 柱(柱温 120 ℃)分离后由火焰离子化检测器检测。

液体试剂的饱和蒸气用 O₂/He 混合气通过带夹套的鼓泡装置带入催化剂床层,通过调节鼓泡装置的温度来调节液体试剂的饱和蒸气压。

2 结果与讨论

2.1 丙烷在催化剂上的反应行为

不同温度下 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛的反应性能见表 1。MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷氧化的主要产物有丙烯醛、丙烯和 CO_x, 同时还有少量丙醛、丙酮、乙醛和裂解产物。随着温度的升高,丙烷转化率逐渐增加,丙烯选择性逐渐降低,而烃裂解产物和深度氧化产物的选择性随之增加,丙烯醛选择性则先升高后降低,反应温度为 500 ℃时,丙烯醛的选择性和收率较高。

表 1 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛的反应性能

Table 1 Selective oxidation of propane to acrolein over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X(C ₃ H ₈)		S/ %					
	%	C ₃ H ₆	ACR	PAL	ACE	Oxy	Crack	CO _x
450	11.7	50.4	14.7	0.5	4.1	2.3	2.1	25.9
500	30.2	30.3	19.8	0.8	6.2	4.8	6.0	32.1
550	36.8	22.6	8.5	—	—	8.2	6.3	54.4

Reaction conditions: 500 ℃, C₃H₈/O₂/N₂ volume ratio 1/1/4, 25 ml/min, catalyst 0.25 g.

— Reaction temperature; X — Conversion; S — Selectivity; ACR — Acrolein; PAL — Propanal; ACE — Acetone; Oxy — Acetaldehyde + methanol + formaldehyde; Crack — C₂H₆ + C₂H₄ + CH₄; CO_x — CO + CO₂.

2.2 丙烯、烯丙醇和丙烯醛在催化剂上的反应行为

MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烯选择氧化反应的结果见表 2。温度较低时丙烯氧化的主要产物是丙酮、丙烯醛和 CO_x, 高温时,还有少量丙醛、烃裂解产物、C₂ 和 C₁ 含氧化合物生成。随着反应温度的升高,丙烯转化率逐渐增加,丙酮选择性逐渐降低;丙烯醛选择性则先随温度的升高而增加,当温度高于 350 ℃后开始下降;而烃裂解产物和深度氧化产物 CO_x 的选择性则随温度的升高不断增加。这表明在 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烯氧化在低温下有利于生成丙酮,在较高温度下有利于生成丙烯醛,但温度高于 350 ℃后易导致产物丙烯醛深度氧化。

表 2 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烯选择氧化的反应性能
Table 2 Propene selective oxidation over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X(C ₃ H ₆)		S/ %				
	%	ACR	PAL	ACE	Oxy	Crack	CO _x
250	10.8	39.5	—	47.3	—	—	13.2
300	15.3	46.7	—	35.5	—	—	17.8
350	31.8	56.1	—	12.8	3.5	4.4	23.2
400	37.4	45.6	2.5	8.3	7.1	6.0	30.5
450	42.6	44.6	2.0	5.4	5.2	7.3	35.5
500	47.8	32.7	1.8	4.2	8.6	9.8	42.9

Reaction conditions: C₃H₆/O₂/He volume ratio 2/1/4, 6000 ml/(g·h), catalyst 0.2 g.

烯丙醇在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的转化行为见表 3。反应温度为 200 ℃时,烯丙醇已完全转化,产物主要是丙烯醛,另外还有少量丙醛生成,该物种可能是由烯丙醇经烯醇盐物种异构而来^[10]。随着温度的升高,丙烯醛的选择性逐渐下降,而深度氧化产物 CO_x 的选择性逐渐增加。烯丙醇反应的结果表明,烯丙醇氧化主要生成丙烯醛,因此 -氧烯丙基是丙烯选择氧化制丙烯醛的中间体,这与文献[7]报道的丙烯氧化制丙烯醛的反应机理是一致的。

表 3 烯丙醇在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应性能

Table 3 Allyl alcohol oxidation over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X(allyl alcohol)		S/ %			
	%	ACR	PAL	Oxy	CO _x	
200	100	87.4	0.7	—	11.9	
250	100	74.6	3.5	—	21.9	
300	100	52.1	4.8	—	43.1	
350	100	44.3	4.2	1.2	50.3	
400	100	28.9	2.5	2.3	66.3	
450	100	25.1	1.2	2.2	71.5	
500	100	12.7	—	3.1	84.2	

Reaction conditions: allyl alcohol/O₂/He volume ratio 2/1/4, 6000 ml/(g·h), catalyst 0.2 g.

丙烯醛在 MoPO/SiO₂ 催化剂上氧化的产物(表 4) 较简单, 只有 CO_x 生成, 产物中无丙烯酸.

表 4 丙烯醛在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应性能

Table 4 Acrolein oxidation over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X(acrolein)/ %	S(CO _x)/ %
250	8.5	100
300	18.7	100
350	56.4	100
400	80.3	100
450	100	100

Reaction conditions: acrolein O₂ He volume ratio 2 1 4, 6000 ml/(g·h), catalyst 0.2 g.

以上氧化反应结果表明, 丙烯氧化主要生成丙烯醛和丙酮, 丙烯是经 -氧烯丙基中间体转化为丙烯醛的.

2.3 异丙醇和丙酮的反应行为

文献[11]和[12]认为, 在丙烷选择氧化制丙烯酸催化剂 MoV TeNbO 和丙烷燃烧催化剂 MgCr₂O₄ 上, 异丙氧基可能是丙烷氧化的反应中间体之一. 为了考察在 MoPO/SiO₂ 催化剂上异丙氧基是否与丙烯醛的生成有关, 我们以异丙醇为探针分子, 考察了它在催化剂上的反应行为, 结果列于表 5. 250 时异丙醇已完全转化, 这可能是丙烷选择氧化时产物中检测不到异丙醇的原因之一. 反应温度较低时, 异丙醇氧化的产物主要是丙烯和丙酮, 如 300 时, 丙烯选择性为 61%. 随着反应温度的升高, 丙烯和丙酮的选择性逐渐降低, CO_x 选择性则逐渐增大, 在温度高于 350 时, 开始有丙烯醛生成, 且丙烯醛选择性随着温度的升高而增加, 500 时丙烯醛选择性为 18.7%. 同时, 还有 CO_x, C₂ 和 C₁ 含氧产物、烃裂解产物以及少量丙醛生成.

表 5 异丙醇在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应性能

Table 5 Isopropanol oxidation over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X(isopropanol)		S/ %					
	%	C ₃ H ₆	ACR	PAL	ACE	Oxy	Crack	CO _x
250	100	50.5	—	—	42.3	2.1	—	5.1
300	100	61.2	—	—	25.8	3.5	—	9.5
350	100	55.2	5.3	trace	18.4	5.8	—	15.3
400	100	49.9	9.4	1.5	12.5	6.1	1.8	18.8
450	100	40.1	17.9	1.2	9.1	5.0	3.5	23.2
500	100	36.1	18.7	1.0	6.8	3.3	3.9	30.2

Reaction conditions: isopropanol O₂ He volume ratio 2 1 4, 6000 ml/(g·h), catalyst 0.2 g.

由于丙酮是异丙醇反应的产物之一, 我们也考察了丙酮在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的转化行为(见表 6). 250 时丙酮氧化的产物主要是乙醛和 CO_x,

450 时丙酮已完全转化, 产物中无丙烯醛.

表 6 丙酮在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应性能

Table 6 Acetone oxidation over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X(acetone)/ %	S(Oxy)/ %	S(CO _x)/ %
250	21.9	72.4	27.6
300	42.8	52.3	47.7
350	65.3	31.1	68.9
400	82.7	25.7	74.3
450	100	17.1	82.9
500	100	8.4	91.6

Reaction conditions: acetone O₂ He volume ratio 2 1 4, 6000 ml/(g·h), catalyst 0.2 g.

从异丙醇和丙酮在 MoPO/SiO₂ 催化剂上氧化反应的结果可以看出, 异丙醇或表面异丙氧基是生成丙烯和丙酮的前驱体之一, 高温时异丙醇可经丙烯进一步生成丙烯醛. 高温时异丙醇氧化反应的产物分布与丙烷氧化的产物分布相似. 结合有关探针分子在催化剂上吸附和转化的原位 IR 光谱表征结果^[13], 200 下丙烷在催化剂表面吸附的 IR 谱与同温度下异丙醇吸附的 IR 谱相似, 均检测到吸附态丙酮物种和丙烯醛物种的谱峰, 表明异丙氧基是 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的主要中间体之一.

2.4 正丙醇和丙醛的反应行为

正丙醇在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的转化行为见表 7. 反应温度较低时, 正丙醇主要转化为丙醛; 随着反应温度的升高, 丙烯和丙醛选择性逐渐降低, 而 CO_x 选择性逐渐升高; 高温时除生成少量丙烯醛以外, 还有少量丙酸和一些未知产物生成.

表 7 正丙醇在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应性能

Table 7 Propanol oxidation over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X(propanol)		S/ %					
	%	C ₃ H ₆	ACR	PAL	Oxy	Crack	CO _x	Others
250	100	7.9	—	79.5	5.9	—	6.7	—
300	100	7.8	—	65.9	10.7	—	11.9	3.7
350	100	6.7	trace	33.7	19.0	—	33.6	7.0
400	100	4.2	2.9	18.3	23.4	3.4	41.3	6.5
450	100	2.6	4.6	13.5	17.1	5.8	51.4	5.0
500	100	2.3	3.2	11.5	15.7	6.3	58.2	2.8

Reaction conditions: propanol O₂ N₂ volume ratio 2 1 4, 6000 ml/(g·h), catalyst 0.2 g.

Others — Propionic acid and unknown compounds.

丙醛在 MoPO/SiO₂ 催化剂上氧化反应的结果列于表 8. 丙醛氧化产物主要是 C₂ 和 C₁ 含氧化合物、CO_x 和烃裂解产物, 高温时还有少量丙酸和一些未知产物生成, 可能是醇醛缩合产物, 反应中无丙烯醛生成.

表 8 丙醛在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应性能
Table 8 Propanal oxidation over MoPO/SiO₂ catalyst

/	X (propanal) %	S/ %			
		Oxy	Crack	CO _x	Others
200	100	87.4	0.7	—	11.9
250	24.6	62.7	10.1	27.2	—
300	49.3	35.4	8.3	51.8	4.5
350	82.4	29.5	4.4	60.3	5.8
400	100	21.6	3.5	67.8	7.1
450	100	13.5	3.2	78.0	5.3
500	100	12.7	—	3.1	84.2

Reaction conditions: propanal O₂ H₂ volume ratio 2 1 4,
6000 ml/(g·h), catalyst 0.2 g.

由此可见,正丙醇在 MoPO/SiO₂ 催化剂上主要生成丙醛,其氧化产物的分布也与丙烷氧化时的产物分布相差较大,而且丙烷和丙烯氧化反应时未检测到丙酸和成分未确定的产物。这些结果均表明,正丙氧基不是 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的主要中间体。

2.5 丙烷、丙烷选择氧化反应的有关中间体或其探针分子和产物的反应活性比较

图 1 为不同温度下丙烷、丙烯、异丙醇、正丙醇、丙烯醛、丙醛和丙酮在 MoPO/SiO₂ 催化剂上转化的活性比较。其相对活性大小为丙烷 < 丙烯 < 丙烯醛 < 丙酮 < 丙醛 < 正丙醇 < 异丙醇。醇最活泼,其次是羰基化合物和丙烯,丙烷最稳定,这与 Ai^[6]报道的丙烷选择氧化制丙烯酸 VPO 催化剂上反应物和产物的活泼顺序(丙烷 < 丙烯酸 < 乙酸 < 丙烯 < 丙烯醛)基本一致。产物的稳定性对丙烷选择氧化很

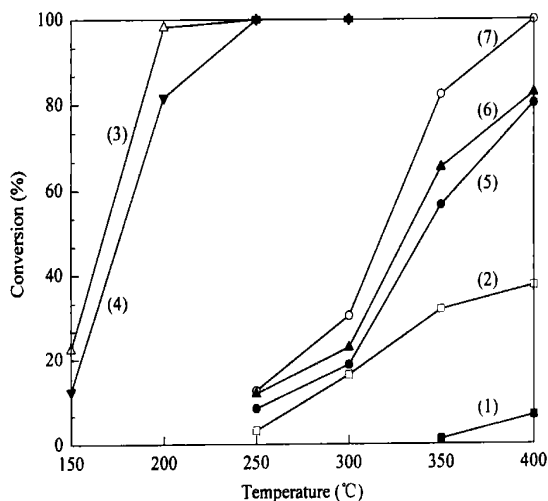


图 1 不同化合物在 MoPO/SiO₂ 催化剂上的反应活性

Fig 1 Reactivity of different compounds over MoPO/SiO₂ catalyst

(1) Propane, (2) Propene, (3) Isopropanol, (4) Propanol,
(5) Acrolein, (6) Acetone, (7) Propanal

重要,烯丙醇、异丙醇和正丙醇较活泼,在 250 °C 时已完全转化,这可能是在丙烷氧化反应中检测不到它们的主要原因之一。相对而言,丙烷较惰性,其活化需要较高的温度,这就容易导致较活泼的反应中间体和目的产物乃至烷烃本身的深度氧化。由此可见,如何在较温和的条件下活化丙烷,促进中间体转化为丙烯醛并且有效抑制反应中间体和目的产物的深度氧化,是丙烷选择氧化制丙烯醛的关键。

3 结论

通过对丙烷、丙烷选择氧化反应的有关中间体或其探针分子和产物的反应行为的考察和分析表明,异丙氧基是 MoPO/SiO₂ 催化剂上丙烷选择氧化制丙烯醛反应的主要中间体,异丙氧基脱 -H 生成丙烯或脱 -H 生成丙酮,丙烯则经 -氧烯丙基转化为丙烯醛。

参 考 文 献

- 1 Lin M M. *Appl Catal A*, 2001, **207**(1-2): 1
- 2 Novakova E K, Václavík J C, Derouane E G. *J Catal*, 2002, **211**(1): 226
- 3 Ieda S, Phiyalaninmat S, Komai S, Hattori T, Satsuma A. *J Catal*, 2005, **236**(2): 304
- 4 Hess C, Looi M H, Hamid S B A, Schlogl R. *Chem Commun*, 2006, (4): 451
- 5 Kaddouri A, Mazzocchia C, Tempesti E. *Appl Catal A*, 1998, **169**(1): L3
- 6 Ai M. *J Catal*, 1986, **101**(2): 389
- 7 Bettahar M M, Costentin G, Savary L, Lavalley J C. *Appl Catal A*, 1996, **145**(1-2): 1
- 8 伊晓东,翁维正,黄传敬,何益明,郭雯,万惠霖. 催化学报(Yi X D, Weng W Zh, Huang Ch J, He Y M, Guo W, Wan H L. *Chin J Catal*), 2003, **24**(10): 769
- 9 林洪,伊晓东,韩智三,何益明,黄传敬,陈陆千,翁维正,万惠霖. 催化学报(Lin H, Yi X D, Han Zh S, He Y M, Huang Ch J, Chen L Q, Weng W Zh, Wan H L. *Chin J Catal*), 2005, **26**(6): 497
- 10 Luo L, Labinger J A, Davis M E. *J Catal*, 2001, **200**(2): 222
- 11 Lin M, Desai T B, Kaiser F W, Klugherz P D. *Catal Today*, 2000, **61**(1-4): 223
- 12 Busca G, Finocchio E, Lorenzelli V, Ramis G, Baldi M. *Catal Today*, 1999, **49**(4): 453
- 13 Yi X D, Weng W Zh, Huang Ch J, He Y M, Guo W, Wan H L. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 667

(Ed ChRH)