

学校编码: 10384  
学号: 19120051301902

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

甲基丙烯醛氧化酯化制甲基丙烯酸甲酯的  
Pd/MgO 催化剂的研究

Studies on Pd/MgO Catalysts for Oxidative Esterification of  
Methacrolein to Methyl methacrylate

王 惠 纯

指导教师姓名: 王 野 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 7 月

论文答辩时间: 2008 年 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2008 年 7 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Studies on Pd/MgO Catalysts for Oxidative Esterification of  
Methacrolein to Methyl methacrylate**

**By Huichun Wang**

**Supervisor: Prof. Ye Wang**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

July, 2008

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要	I
Abstract	II
<b>第一章 绪论</b>	
1.1 引言	1
1.2 甲基丙烯酸甲酯合成的研究背景	1
1.2.1 制备甲基丙烯酸甲酯的技术进展	1
1.2.1.1 丙酮氰醇 (ACH) 法	3
1.2.1.2 以乙烯为原料的 MMA 合成方法	4
1.2.1.3 以丙烯为原料的 MMA 合成方法	5
1.2.1.4 以甲基乙炔 (丙炔) 为原料的 MMA 合成方法	6
1.2.1.5 以 C <sub>4</sub> 为原料的 MMA 合成方法	7
1.2.1.6 各工艺路线的综合经济性比较	9
1.2.2 异丁烯选择氧化-酯化制备甲基丙烯酸甲酯的现状	10
1.2.3 异丁烯气相氧化制备甲基丙烯醛的研究现状	11
1.2.4 甲基丙烯醛氧化酯化直接制备甲基丙烯酸甲酯的研究现状	15
1.3 论文的构思和目的	17
1.4 论文组成与概要	18
参考文献	19
<b>第二章 实验部分</b>	
2.1 原料与试剂	22
2.2 催化剂的制备	23
2.3 催化剂反应性能的评价和计算方法	24
2.3.1 催化剂的性能评价	24
2.3.2 计算方法	24
2.4 催化剂的表征	25
2.4.1 ICP 分析	25

2.4.2 低温 N <sub>2</sub> 物理吸附 (BET) .....	25
2.4.3 X-射线光电子能谱 (XPS) .....	25
2.4.4 高分辨透射电镜 (TEM) .....	25
2.4.5 X 射线粉末衍射 (XRD) .....	25
2.4.6 电子能谱测试 (EDS) .....	26
2.4.7 CO <sub>2</sub> 程序升温脱附 (CO <sub>2</sub> -TPD) .....	26
2.3.8 NH <sub>3</sub> 程序升温脱附 (NH <sub>3</sub> -TPD) .....	26
<b>第三章 Pd/MgO 催化剂上甲基丙烯醛氧化酯化制甲基丙烯酸甲酯的 催化反应性能</b>	
3.1 引言 .....	28
3.2 结果与讨论 .....	28
3.2.1 载体对 Pd 催化剂催化性能的影响 .....	28
3.2.2 MgO 负载不同活性金属催化剂的性能比较 .....	30
3.2.3 还原方法对 Pd/MgO 催化性能的影响 .....	31
3.2.4 钯含量对 Pd/MgO 催化性能的影响 .....	32
3.2.5 各种动力学参数对 MAL 氧化酯化制 MMA 反应性能的影响 .....	33
3.2.5.1 反应温度对催化反应性能的影响 .....	33
3.2.5.2 O <sub>2</sub> 压力对催化反应性能的影响 .....	35
3.2.5.3 反应时间对催化反应性能的影响 .....	35
3.2.5.4 催化剂用量对催化反应性能的影响 .....	36
3.3 本章小结 .....	37
参考文献 .....	37
<b>第四章 Pd/MgO 催化剂的表征及构效关联</b>	
4.1 引言 .....	38
4.2 结果与讨论 .....	38
4.2.1 N <sub>2</sub> 物理吸附表征 .....	38
4.2.2 酸碱性表征 .....	43
4.2.2.1 CO <sub>2</sub> -TPD 表征 .....	43

4.2.2.2 NH <sub>3</sub> -TPD 表征.....	44
4.2.3 X 射线粉末衍射表征.....	46
4.2.4 高分辨透射电镜 HRTEM 表征.....	48
4.2.5 XPS 表征.....	53
<b>4.3 本章小结</b> .....	<b>59</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>60</b>
<b>第五章 助剂对 Pd/MgO 催化剂的甲基丙烯醛氧化酯化反应催化性能的影响</b>	
<b>5.1 引言</b> .....	<b>61</b>
<b>5.2 结果与讨论</b> .....	<b>61</b>
5.2.1 添加不同助剂对 Pd/MgO 催化性能的影响.....	61
5.2.2 Pb 和 Pd 相对含量对 Pb-Pd/MgO 催化性能的影响.....	62
5.2.3 各种反应条件参数对 Pb-Pd/MgO 催化反应性能的影响.....	64
5.2.3.1 反应温度对催化反应性能的影响.....	64
5.2.3.2 氧气压力对催化反应性能的影响.....	65
5.2.3.3 反应时间对催化反应性能的影响.....	66
5.2.3.4 催化剂用量对催化反应性能的影响.....	67
5.2.3.5 不同醇醛比对催化反应结果的影响.....	68
5.2.4 催化剂的稳定性.....	68
<b>5.3 催化剂的相关表征</b> .....	<b>69</b>
5.3.1 N <sub>2</sub> 物理吸附表征.....	69
5.3.2 CO <sub>2</sub> -TPD 表征.....	70
5.3.3 X 射线粉末衍射表征.....	71
5.3.4 高分辨透射电镜 HRTEM 表征.....	72
5.3.5 电子能谱表征(EDS).....	78
5.3.6 XPS 表征.....	81
<b>5.4 本章小结</b> .....	<b>85</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>86</b>
<b>第六章 结论</b> .....	<b>87</b>

硕士在读期间发表论文目录.....90

致谢.....92

厦门大学博硕士论文摘要库

**CONTENTS****Abstract in Chinese** ..... I**Abstract in English** ..... II**Chapter 1 General Introduction****1.1 Introduction** ..... 1**1.2 Research Background for Producing Methyl Methacrylate** ..... 1

1.2.1 Technical Progress for Producing Methyl Methacrylate ..... 1

1.2.1.1 ACH Process ..... 3

1.2.1.2 Ethylene as Raw Material to Produce Methyl Methacrylate  
Routes ..... 41.2.1.3 Propylene as Raw Material to Produce Methyl Methacrylate  
Routes ..... 51.2.1.4 Methyl Acetylene as Raw Material to Produce Methyl  
Methacrylate Routes ..... 61.2.1.5 C<sub>4</sub> as Raw Material to Produce Methyl Methacrylate Routes ..... 71.2.1.6 Comparison of Comprehensive Economy of Routes to Produce  
Methyl Methacrylate ..... 91.2.2 Current Research Situation of Oxidation-Esterification of Isobutylene  
to Methyl Methacrylate ..... 101.2.3 Current Research Situation of Gas-Phase Oxidation of Isobutylene to  
Methacrolein ..... 111.2.4 Current Research Situation of Direct Oxidation-Esterification of  
Methacrolein to Methyl Methacrylate ..... 15**1.3 Objectives of this Thesis** ..... 17**1.4 Outline of this Thesis** ..... 18**References** ..... 19**Chapter 2 Experimental****2.1 Materials and Reagents** ..... 22

<b>2.2 Preparation of Catalysts</b> .....	23
<b>2.3 Evaluation of Catalytic Properties and Method of Calculation</b> .....	24
2.3.1 Evaluation of Catalytic Properties .....	24
2.3.2 Method of Calculation .....	24
<b>2.4 Characterizations of Catalysts</b> .....	25
2.4.1 ICP .....	25
2.4.2 N <sub>2</sub> Physical Adsorption .....	25
2.4.3 XPS .....	25
2.4.4 HRTEM.....	25
2.4.5 XRD .....	25
2.4.6 EDS .....	26
2.4.7 CO <sub>2</sub> -TPD.....	26
2.4.8 NH <sub>3</sub> -TPD.....	26
<b>Chapter 3 Catalytic Performances for Oxidation-Esterification of Methacrolein to Methyl Methacrylate over Pd/MgO Catalysts</b>	
<b>3.1 Introduction</b> .....	28
<b>3.2 Results and Discussion</b> .....	28
3.2.1 Effect of Support for Catalytic Performance of Pd Catalysts .....	28
3.2.2 Comparison of Catalytic Performance for Different Active Metals on MgO .....	30
3.2.3 Effect of Reduction Method in the Process of Preparing Catalyst .....	31
3.2.4 Effect of Pd Contents .....	32
3.2.5 Effect of Various Kinetics for Oxidation-Esterification of Methacrolein to Methyl Methacrylate.....	33
3.2.5.1 Effect of Reaction Temperature .....	33
3.2.5.2 Effect of O <sub>2</sub> Pressure.....	35
3.2.5.3 Effect of Reaction Time .....	35
3.2.5.4 Effect of Amount of Catalysts.....	36

---

<b>3.3 Conclusions</b> .....	37
<b>References</b> .....	37
<b>Chapter 4 Characterizations and Structure-Reactivity Relationships of Pd/MgO Catalysts</b>	
<b>4.1 Introduction</b> .....	38
<b>4.2 Results and Discussion</b> .....	38
4.2.1 N <sub>2</sub> Physical Adsorption.....	38
4.2.2 Surface Acid-Base Properties of Catalysts .....	43
4.2.2.1 CO <sub>2</sub> -TPD.....	43
4.2.2.2 NH <sub>3</sub> -TPD.....	44
4.2.3 XRD .....	46
4.2.4 HRTEM.....	48
4.2.5 XPS .....	53
<b>4.3 Conclusions</b> .....	59
<b>References</b> .....	60
<b>Chapter 5 Effect of Modifier on Pd/MgO Catalysts for Catalytic Performances of Oxidation-Esterification of Methacrolein to Methyl Methacrylate</b>	
<b>5.1 Introduction</b> .....	61
<b>5.2 Results and Discussion</b> .....	61
5.2.1 Effect of Modifier .....	61
5.2.2 Effect of Relative Amount of Pb and Pd.....	62
5.2.3 Effect of Various Kinetics for Oxidation-Esterification of Methacrolein to Methyl Methacrylate over Pb-Pd/MgO .....	64
5.2.3.1 Effect of Reaction Temperature .....	64
5.2.3.2 Effect of O <sub>2</sub> Pressure.....	65
5.2.3.3 Effect of Reaction Time .....	66
5.2.3.4 Effect of Amount of Catalysts.....	67

---

5.2.3.4 Effect of Methanol / Methacrolein Molar Ratios.....	68
5.2.1 Stability of Catalyst.....	68
<b>5.3 Characterizations of Catalysts.....</b>	<b>69</b>
5.3.1 N <sub>2</sub> Physical Adsorption.....	69
5.3.2 CO <sub>2</sub> -TPD.....	70
5.3.3 XRD.....	71
5.3.4 HRTEM.....	72
5.3.5 EDS.....	78
5.3.6 XPS.....	81
<b>5.4 Conclusions.....</b>	<b>85</b>
<b>References.....</b>	<b>86</b>
<b>Chapter 6 General Conclusions.....</b>	<b>87</b>
<b>List of Publication.....</b>	<b>90</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>92</b>

## 摘要

本论文针对在氧气和甲醇存在下, 甲基丙烯醛氧化酯化直接制甲基丙烯酸甲酯反应的催化剂, 从催化性能及结构特征两个方面, 开展了较为系统的研究。

论文选择 Pd 为活性组分, 首先探索了各种金属氧化物负载 Pd 催化剂的催化性能, 发现 Pd/MgO 催化剂表现了较为优异的活性和选择性。随后, 通过对不同还原剂还原制备的 Pd/MgO 催化剂的催化性能的比较研究, 发现还原剂及还原条件均可能影响 Pd/MgO 的催化性能, 其中以甲醛为还原剂在较强的碱性条件下还原制备的 Pd/MgO 具有较佳甲基丙烯醛转化率和甲基丙烯酸甲酯选择性。论文进一步考察了 Pb、Bi、Fe、Sn 等助剂对 Pd/MgO 的催化性能的影响。发现 Pb 的添加可在保持 Pd/MgO 催化剂高活性的基础上有效地提高目标产物甲基丙烯酸甲酯的选择性。通过调变 Pb 和 Pd 的相对含量, 进一步优化反应条件, 发现在 3.2 wt% Pb-6.1 wt% Pd/MgO 催化剂上, 在 50℃、甲醇/甲基丙烯醛 = 40 /1、O<sub>2</sub> 压力为 0.2 MPa 的条件下反应 2 h, 甲基丙烯醛转化率达 97.4%, 甲基丙烯酸甲酯选择性达 90.8%, 甲基丙烯酸甲酯收率达 88.4%。

研究表明, 不同金属氧化物负载 Pd 催化剂的催化性能与载体的酸碱性有一定关联。酸性和碱性均很弱的载体其活性很低, 具有较强碱性的 MgO 和较强酸性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均具有较高的催化活性。进一步研究发现, 在碱性条件下经甲醛等还原剂还原制备的 Pd/MgO 的比表面积显著地高于载体 MgO, 且在各种还原剂中, 甲醛还原法制备的 Pd/MgO 催化剂具有最大的比表面积。对于以不同还原剂还原制备的 Pd/MgO 催化剂的活性与其比表面积之间有良好的顺变关系, 即较大的比表面积对应于较高的甲基丙烯醛的转化率。XRD 和 XPS 表征均表明, 在碱性条件下还原制备 Pd/MgO 的过程中, 载体 MgO 大部分已转变为 Mg(OH)<sub>2</sub>。TEM 研究表明不同还原剂和还原条件可导致催化剂中 Pd 粒子粒径的不同, 然而催化活性和 Pd 粒径之间没有明确的对应关系。EDS 表征表明 Pb-Pd/MgO 催化剂中 Pb 和 Pd 均匀分布。XRD 和 HRTEM 分析可知在 Pd/MgO 中添加 Pb 后, Pb 和 Pd 发生强相互作用形成了 PbPd<sub>3</sub> 金属间化合物, 该金属间化合物可能有利于甲基丙烯酸甲酯的生成。

**关键词:** 甲基丙烯醛; 氧化酯化; 甲基丙烯酸甲酯

## Abstract

This dissertation contributes to the studies on the catalyst for oxidative esterification of methacrolein (MAL) to methyl methacrylate (MMA) in the presence of O<sub>2</sub> and methanol. The catalytic performances and structural features of the catalysts effective for the conversion of MAL to MMA have been investigated systematically.

Pd was selected as the active component in our catalysts. Among many supported Pd catalysts investigated, Pd/MgO was found to be efficient for oxidative esterification of MAL to MMA. It was found that the reductants and reduction conditions used for preparation of the catalyst also influenced the catalytic performances. By using HCHO as a reductant in basic aqueous solution, we obtained the Pd/MgO catalyst with the best performance for the conversion of MAL to MMA. The effect of additives such as Pb, Bi, Fe or Sn was investigated, and the results showed that the addition of Pb to Pd/MgO could increase the selectivity of MMA while keeping the conversion of MAL. By optimizing Pb/Pd molar ratios and reaction conditions, we obtained a MMA selectivity of 90.8% at a MAL conversion of 97.4% over a 3.2 wt% Pb-6.1 wt% Pd/MgO catalyst under the following conditions: T = 50 °C, CH<sub>3</sub>OH/MAL = 40/1, O<sub>2</sub> pressure = 0.2 MPa, reaction time = 2 h.

It was found that the catalytic performances had some relationships with the acid-base properties of the supports. The support with weaker acidity or basicity, led to lower catalytic activity, whereas the support with either strong basicity such as MgO or strong acidity such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favored the conversion of MAL to MMA. Further study indicated that the surface area of the Pd/MgO catalysts prepared with different reductants or under different conditions may be different. The catalytic performances of these Pd/MgO catalysts increased with the surface area. XRD and XPS studies suggested that a large part MgO had been transformed into Mg(OH)<sub>2</sub> during the preparation. TEM observations clarified that the mean size of Pd in the Pd/MgO catalysts could be changed by preparation conditions, but there seemed no definite correlation between catalytic performances and the mean size of Pd. Characterizations by EDS suggested the uniform dispersion of Pb and Pd in the

Pb-Pd/MgO catalysts. XRD measurements combined with HRTEM studies revealed the formation of  $\text{PbPd}_3$  compound in the Pb-Pd/MgO catalyst. This compound may be beneficial to the selective formation of MMA.

**Keywords:** methacrolein; oxidative esterification; methyl methacrylate

厦门大学博硕士论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate, MMA) 是一种用途十分广泛的有机化工原料, 主要用于生产有机玻璃、制造塑料、涂料、粘合剂、PVC 改性剂 (ACR、MBS)、高档轿车漆、纺织浆料、高级酯类油品添加剂等精细化学品。20 世纪 80 年代以来, MMA 的应用领域不断开拓, 已广泛应用于航空、航天、电子、化工机械和建材等领域中<sup>[1]</sup>。

2005 年全球 MMA 的生产能力为每年 290 万吨, 开工率约为 94%。2006 年 MMA 的生产能力达每年 324 万吨, 全球对 MMA 的需求量为 275 万吨。预计 2009 年 MMA 需求量将增至 304 万吨, 年均增长率约为 4%。当前, 全球 MMA 的市场状况是: 欧美等发达国家 MMA 的市场发展比较成熟, 产量和消费量的增长都比较缓慢, 亚洲尤其是中国成为 MMA 生产和消费增长最为快速的国家和地区。由于中国国内快速发展的市场, 尤其是建筑、汽车等行业的强劲发展, 推动国内 MMA 的需求。我国目前 MMA 的总生产能力约为每年 29.8 万吨, 远小于实际需求量, 大量依赖进口, 供需矛盾突出。

目前国内 MMA 的生产主要沿用传统的丙酮氰醇法 (ACH 法)<sup>[2]</sup>, 此法存在工艺流程长、原子经济性低、经济效益差、原料氢氰酸对人体危害大、使用高腐蚀性的硫酸等缺点, 是一条环境污染严重的路线。因此, 开发一条制备 MMA 的绿色高效新途径意义重大。

## 1.2 甲基丙烯酸甲酯合成的研究背景

### 1.2.1 制备甲基丙烯酸甲酯的技术进展

1901 年, Otto Rohm 第一次试制成功了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 奠定了 MMA 类单体的应用基础。1934 年, 英国的 ICI 公司确立了采用丙酮氰醇 (ACH) 法生产 MMA 的工艺技术路线, 并于 1937 年实现了工业化生产, 在此后的几十年中, 该法成为 MMA 主要的工业生产方法。

ACH 法采用剧毒的氢氰酸及强腐蚀性的浓硫酸, 并且副产大量硫酸氢铵、原子经济性低、经济效益差, 促使世界各国不断对 MMA 的合成进行深入研究,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库