文章编号：1001-3555(2021)06-0538-11

Au/MBFCN 多组分复合型催化剂用于低温催化氧化丙烯制丙烯醛

赵亚俐, 孙　逊*, 闫　啸, 刘野淳子, 苏慧娟, 祁彩霞*
(烟台大学 化学化工学院, 山东省黄金工程技术研究中心, 烟台市黄金催化与过程重点实验室, 山东 烟台 264005)

摘要：钼铋系催化剂在丙烯氧化制丙烯醛反应中具有独特优势，但对反应温度、水汽配比的要求均较高. 金催化剂的低温催化性能优异且对产物选择性高，我们结合两者的优势，通过调变载体制备过程中沉淀终止时的 pH 值得到了一系列多组分复合氧化物担载金催化剂（Au/MBFCN）. 反应结果显示，pH=4、载金量为 0.5%（质量分数）时得到的催化剂 Au/MBFCN-4 性能较优，在水汽配比 5%（体积分数）、反应温度 300 ℃下，丙烯转化率可达 22.9%, 丙烯醛选择性为 91.2%. 用 HRTEM、XRD、Raman 和 XPS 等对催化剂进行表征，发现 pH 值较低时得到的催化剂中 MoO_3、$Bi_2Mo_3O_{12}$、$Fe_2(MoO_4)_3$ 等活性晶相的含量较多，是 Au/MBFCN-4 低温催化性能优异的主要原因.

关键词：钼铋系复合氧化物；纳米金；丙烯选择氧化；丙烯醛
中图分类号：TQ426.8　　**文献标志码**：A　　**DOI**: 10.16084/j.issn1001−3555.2021.06.005

丙烯醛是一种简单的不饱和醛(化学式为 $CH_2=CH-CH=O$)，其碳碳双键和羰基之间能够形成共轭效应，是化工和医疗产品的重要中间体[1-2]，例如：用于合成动物饲料添加剂蛋氨酸；生成丙烯酸，进而制备丙烯酸酯、吸水性树脂；经还原生成丙醇、甘油；生产用于治疗哮喘的嘧啶类药物等[3-5]. 当前工业生产丙烯醛最主要的方法是丙烯催化氧化法，其反应机理主要分为三步：(1) α-H 被进攻，丙烯分子在催化剂表面形成烯丙基中间体；(2) 烯丙基中间体与催化剂表面的晶格氧发生作用，氧化生成丙烯醛；(3) 反应后的催化剂被 O_2 氧化，重新具有催化活性[6-7].

上世纪 70 年代，日本触媒公司开发出在丙烯氧化制丙烯醛反应中具有高转化率和高选择性的 Mo-Bi-Fe-Co 系催化剂并投入工业生产[8]，Mo-Bi 系催化剂已成为目前该反应的主导催化剂. 研究发现，单组分 Mo 或 Bi 的氧化物对反应的催化效果很差，而 Mo-Bi-Fe-Co 系复合金属氧化物则具有良好的催化性能[9]. 刘国同等[10]分别将 Cs 和 K 掺入 Mo-Bi-Co-Fe 系催化剂中制备了催化剂(Ⅰ)和(Ⅱ)，发现单独使用两种催化剂时，丙烯醛单程收率要比 Cs 和 K 复配的催化剂低 1%~3%. 甘玉花[6]将 Fe 引入 Mo-Bi 双组分催化剂中，发现生成的 $Fe_2(MoO_4)_3$ 新相提高了丙烯醛的选择性，但 $Bi_2Mo_3O_{12}$ 活性相的含量减少，导致丙烯转化率降低；而将 Fe、Co 同时引入 Mo-Bi 双组分催化剂时，生成的 $CoMoO_4$ 新相有利于丙烯的转化，丙烯醛的选择性也同步提高. 在工业应用方面，目前国内外丙烯气相催化氧化生产丙烯醛的技术主要来自日本触媒、三菱化工、日本化药、巴斯夫等公司的工艺. 三菱化工将两台固定床反应器串联，分别采用 Mo-Bi 系和 Mo-V 系催化剂，以高浓度丙烯为原料，最终产物丙烯醛的单程收率可达 87%[11]. 巴斯夫通过固定床二步反应法，使用 Mo-Bi 系和 Mo-Co 系催化剂，用高沸点有机溶剂作为反应气的吸收剂，氮气作为反应的循环气体，最终可实现约 94% 的丙烯转化率，丙烯醛和丙烯酸的选择性为 97%[12]. 但是，作为主导的 Mo-Bi 系催化剂仍存在如下问题：(1) 丙烯氧化制丙烯醛反应温度较高(> 300 ℃)且为强放热性反应，催化剂床层容易形成热点而导致丙烯醛过度氧化，降低收率；(2) 原料气中高配比水蒸汽(体积分数 15%~20%)的存在，容易破坏催化剂的形貌、结构，甚至造成催化剂受到冲击后粉化而影响使用寿命.

1987 年，Haruta 等[13]发现纳米金催化剂在 CO 低温催化氧化反应中具有优异的性能. 至

收稿日期：2021−08−04；**修回日期**：2021−09−15.
基金项目：国家自然科学基金(21773202, 21802117)，烟台市重点研发计划(2019LJRC140, 2021XDHZ068)(National Natural Science Foundation of China (No.21773202, 21802117), the Key Research and Development Plan of Yantai(2019LJRC140, 2021XDHZ068)).
作者简介：赵亚俐(1997−)，女，硕士研究生，E-mail: 2275783086@qq.com (Zhao Ya-li(1997−), master degree candidate, E-mail: 2275783086@qq.com).
*　通讯联系人，E-mail：sunxun@ytu.edu.cn; qicx@ytu.edu.cn.

今，金催化剂已在烯烃环氧化、醇醛选择性氧化、水煤气变换、硝基化合物选择性加氢等反应中得到了广泛应用[14-17]. 而在丙烯氧化反应中，纳米金催化剂主要集中于制备环氧丙烷的研究，对其制备丙烯醛的研究相对较少. 索掌怀等[5]用等体积浸渍法制备的 Au/SiO_2 催化剂在丙烯催化氧化反应中具有高于 90% 的丙烯醛选择性；Song 等[18]采用均相沉积 - 沉淀法将金纳米颗粒负载在 $MgCuCr_2O_4$ 尖晶石载体上用于丙烯氧化制丙烯醛，发现金纳米粒子有助于丙烯分子中 α-H 的活化并且对丙烯醛的吸附较弱，反应温度在 200 ℃时，丙烯转化率为 1.6%，丙烯醛选择性为 83%；Grzelak 等[19]在 SBA-15 上通过 H_2 还原合成了 Cu、Au 物种彼此接近的双金属 AuCu-SBA-15 催化剂，在 250 ℃的反应温度下可实现约 5% 的丙烯转化率和 59% 的丙烯醛选择性；Guo 等[20]制备了具有 Au/CuO 核壳结构的 $Au-Cu/SiO_2$ 催化剂并发现 Au、Cu 之间的协同作用有利于吸附氧的活化而提高催化性能，反应温度在 240 ℃时，$Au-Cu/SiO_2$ 催化剂的丙烯转化率为 11.4%，丙烯醛选择性约为 76.3%. 可以看出，金催化剂在丙烯醛制备反应中，尤其是提高丙烯醛选择性方面具有显著的优势.

综上所述，我们利用纳米金催化剂的低温反应活性和高选择性特点，结合 Mo-Bi 系复合氧化物在丙烯转化率方面的优势，制备了系列 Au/MBFCN 催化剂（M ： Mo, B ： Bi, F ： Fe, C ： Co, N ： Ni）. 在低水汽配比和较低的反应温度下，考察了催化剂用于丙烯选择氧化制丙烯醛的反应性能，结果显示，5% 水汽、300 ℃下，0.5%Au/MBFCN-4 催化剂其丙烯转化率可达 22.9%，对丙烯醛的选择性为 91.2%. 通过 HRTEM、XRD、Raman 和 XPS 等对催化剂进行构效关系研究，认为载体制备过程中沉淀终止时的 pH 值对催化剂活性晶相的生成以及催化性能有主要影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

钼酸铵（分析纯）、硝酸铋（分析纯）、硝酸铁（分析纯）、硝酸镍（分析纯）、硝酸（分析纯）均购于国药集团化学试剂有限公司；硝酸钴（分析纯）购于天津致远化学试剂有限公司；硝酸钾（分析纯）购于天津河东区红岩试剂厂；氨水（分析纯）购于天津科密欧化学试剂有限公司；去离子水为实验室自制；氩气（高纯）、丙烯（高纯）、氧气（高纯）均购于烟台飞鸾特气有限公司.

1.2 Au/MBFCN-X 催化剂的制备

称取一定量的钼酸铵和硝酸钾于烧杯中，加入 10 mL 水，在 60 ℃下搅拌溶解得到溶液 A；称取一定量硝酸铋、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍于另一烧杯中，加入 1.0 mol · L^{-1} 稀硝酸溶液，搅拌溶解得溶液 B；将溶液 A、B 混合，用氨水调节混合物的 pH 值，搅拌 30 min 后放入 150 ℃烘箱中干燥，干燥后的固体研磨，焙烧得到载体，记为 MBFCN-X（X 为载体制备时的 pH 值，分别为 4、7、9）.

取金含量为载体质量 0.5% 的 $HAuCl_4$ 溶液于小烧杯中，用 1.0 mol · L^{-1} KOH 调节 $HAuCl_4$ 溶液的 pH 值在 9~10，将载体加入上述溶液中超声震荡均匀，静置 4 h 后用稀氨水处理 24 h，抽滤、干燥、在 300 ℃下 H_2 气氛中处理 1 h 得到最终催化剂，按照载体编号将催化剂命名为 Au/MBFCN-X（X 分别为 4、7、9）.

1.3 Au/MBFCN-X 催化剂的表征

在 JSM-7900F 型扫描电镜（JEOL, Japan）和 JEM-2100F 型透射电镜（JEOL, Japan）上观察催化剂的形貌和结构特征. X 射线粉末衍射（XRD）在 Shimadzu XRD-6100 型 X 射线衍射仪上进行测试，使用 Cu Kα 衍射光源，波长 0.154 nm，工作电压 40 kV，工作电流 100 mA，测试范围 5° ~80° ，扫描速度 20° /min. 使用 Senterra 共焦拉曼显微镜（德国，BRUKER）进行拉曼光谱分析，激光光源 532 nm，光谱范围 40~4000 cm^{-1}. X 射线光电子能谱（XPS）在 Escalab 250 型光谱仪上分析测试，采用结合能在 284.8 eV 处的 C 1*s* 峰对测试结果进行校正. 催化剂体相中的元素组成通过电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES, PE optima8000 型）进行测定. NH_3-TPD 测试在 TP-5080 全自动多用吸附仪上进行，称取 0.1 g 催化剂装样，载气流量（He 气流，30 mL/min）稳定后，于 400 ℃下预处理 2 h. 待温度降至 30 ℃，切换成 NH_3 吸附 30 min，随后切换成 He 气流吹扫，以除去未吸附、残余在系统内的 NH_3. 待基线稳定后，以 10 ℃ /min 的升温速率在 30~700 ℃范围内进行测试，用 TCD 检测器检测记录. O_2-TPD 测试在 PCA-1200 型化学吸附分析仪上进行，称取 0.1 g 催化剂装样，于 He 气流（50 mL/min）中，以

10 ℃ /min 的升温速率升至 200 ℃预处理 2 h. 待温度降至 50 ℃ , 切换成 20%O_2/He 吸附 1 h, 随后切换成 He 气流吹扫 1 h 以除去未吸附、残余在系统中的 O_2. 最后在 He 气流中以 10 ℃ /min 的升温速率从 50 升至 800 ℃进行脱附测试 .

1.4 Au/MBFCN-X 催化剂性能评价

称取 0.15 g 催化剂置于 U 型石英管反应器中进行丙烯氧化制丙烯醛催化性能测试 , 每个温度点下测试两次 , 每次间隔 25 min. 总气速为 10 mL·min^{-1}, 气体组成为 19%O_2+9.5%C_3H_6+66.5%Ar+5%H_2O (体积分数). 通过配备有 TCD (Porapak Q 和 5A 色谱柱) 和 FID (FFAP 毛细管色谱柱) 检测器的安捷伦 7820A 型气相色谱仪对反应后气体的组成及含量进行在线分析 . 基于分析结果 , 采用如下公式对丙烯转化率 (X)、丙烯醛的选择性 (S) 进行计算 :

$$X=\frac{(PO)_{out}+(propanal)_{out}+(acetone)_{out}+(n\text{-}propanol)_{out}+(isopropanol)_{out}+(C_3H_4O)_{out}+(ethanal)_{out}\frac{2}{3}+(CO_2)_{out}\frac{1}{3}}{(C_3H_6)_{out}+(PO)_{out}+(propanal)_{out}+(acetone)_{out}+(n\text{-}propanol)_{out}+(isopropanol)_{out}+(C_3H_4O)_{out}+(ethanal)_{out}\frac{2}{3}+(CO_2)_{out}\frac{1}{3}}\times 100\%$$

$$S=\frac{(C_3H_4O)_{out}}{(PO)_{out}+(propanal)_{out}+(acetone)_{out}+(n\text{-}propanol)_{out}+(isopropanol)_{out}+(C_3H_4O)_{out}+(ethanal)_{out}\frac{2}{3}+(CO_2)_{out}\frac{1}{3}}\times 100\%$$

其中 $(C_3H_6)_{out}$、$(PO)_{out}$、$(propanal)_{out}$、$(acetone)_{out}$、$(n\text{-}propanol)_{out}$、$(isopropanol)_{out}$、$(C_3H_4O)_{out}$、$(ethanal)_{out}$、$(CO_2)_{out}$ 分别是出口丙烯、环氧丙烷、丙醛、丙酮、正丙醇、异丙醇、丙烯醛、乙醛、CO_2 的浓度 .

2 结果与讨论

2.1 Au/MBFCN-X 催化剂的形貌表征

Au/MBFCN 系列催化剂的形貌表征结果如图 1 所示 . 从图 1 (a)、(c)、(e) 的扫描电镜图中可以看出 Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7、Au/MBFCN-9 3 种催化剂的形貌为无规则颗粒状结构 , 部分堆叠 , 说明载体制备过程中 pH 值对催化剂的整体形貌影响不大 . 由图 1 (b)、(d)、(f) 的高分辨透射电镜图中金颗粒的分散状态和金粒径分布图可以看出 , 3 种催化剂中金纳米粒子多为分散的以圆形状平铺在载体上 , 显示出较强的结合 . 对应于 Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7 和 Au/MBFCN-9 催化剂上金纳米粒子的平均粒径分别为 5.4、4.0 和 3.9 nm, 尺寸分布较为集中 .

催化剂中各组分的分散程度对催化剂的性能有

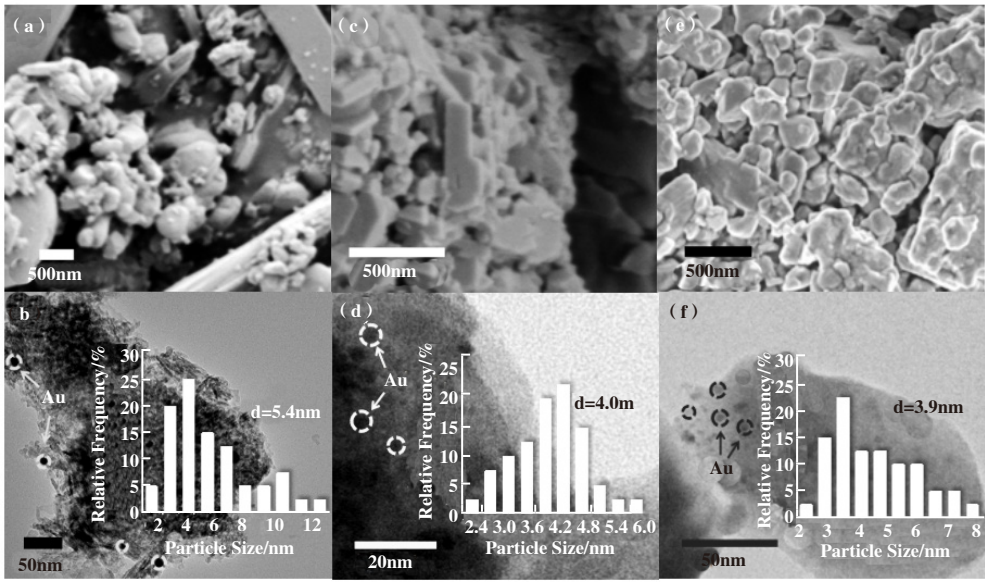

图 1 Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7 和 Au/MBFCN-9 催化剂的 SEM 图、HRTEM 图

(圆圈表示金颗粒在催化剂中的分布) 和粒径分布 ((a)(b): Au/MBFCN-4;(c)(d): Au/MBFCN-7;(e)(f): Au/MBFCN-9)

Fig.1 SEM, HRTEM images (circles indicate the distribution of gold particles in catalysts), particle size distribution of Au/MBFCN-4, Au/MBFCN-7 and Au/MBFCN-9 catalysts ((a)(b): Au/MBFCN-4;(c)(d): Au/MBFCN-7;(e)(f): Au/MBFCN-9)

重要影响，载体的组成在一定程度上会影响活性组分在载体表面的分布．为进一步了解金纳米颗粒与载体中各元素的分散情况，对 Au/MBFCN-4 催化剂进行了 mapping 测试，结果如图 2 所示．可以看出 Fe 和 Ni 元素在催化剂中的分布情况是一致的，没有明显的团聚现象，Mo、Bi、Co 3 种元素在催化剂中分布得比较均匀，与高度分散的金纳米颗粒一致，表明 Mo、Bi、Co 物种对分散金纳米颗粒具有积极的作用．

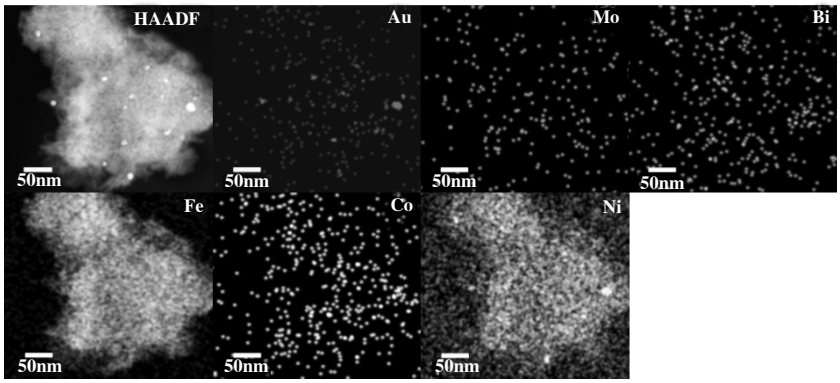

图 2　Au/MBFCN-4 催化剂的 mapping 图

Fig.2　Mapping images of Au/MBFCN-4 catalyst

2.2 催化剂的物相分析

利用 XRD 对催化剂进行物相分析（如图 3（A）），从 a 曲线可以看出 Au/MBFCN-4 催化剂中的主要晶相是 MoO_3（JCPDS 35-0609）、$Bi_2Mo_3O_{12}$（JCPDS 78-2420），同时还有 $Fe_2(MoO_4)_3$（JCPDS 35-0183）[6]、$Bi_3FeMo_2O_{12}$（JCPDS 27-0047）、$NiMoO_4$（JCPDS 33-0948）晶相的弱衍射峰．对比曲线 b 和曲线 c，随着载体前驱物的 pH 值调高，MoO_3 和 $Bi_2Mo_3O_{12}$ 等晶相的衍射峰强度明显减弱，而 $NiMoO_4$ 晶相的特征衍射峰显著增多．说明随着 pH 值的提高，MoO_3、$Bi_2Mo_3O_{12}$、$Fe_2(MoO_4)_3$ 等晶相逐渐向 $NiMoO_4$ 晶相发生转变，在较高的 pH 值下更容易形成 $NiMoO_4$ 晶相．图中没有观察到 Au 的衍射峰，说明催化剂中金含量较低且分散程度较高．

为了讨论物相中的细微结构，我们对催化剂进行了拉曼光谱表征（如图 3（B）所示），Au/MBFCN-4 催化剂在 814、884 和 936 cm^{-1} 处均有明显的吸收峰，其中，位于 814 cm^{-1} 处的弱峰属于 $Fe_2(MoO_4)_3$ 相的特征峰，884 cm^{-1} 处的吸收峰是 $Bi_2Mo_3O_{12}$ 相的特征峰[21]，在 936 cm^{-1} 处的强峰归属于四配位 Mo 离子中 M=O 物种的伸缩振动[2,22]．Au/MBFCN-7 催化剂在 814、884、936 cm^{-1} 处也有明显的出峰，但相比于 Au/MBFCN-4 催化剂，Au/MBFCN-7 的特征峰强度相对较弱．Au/MBFCN-9 仅

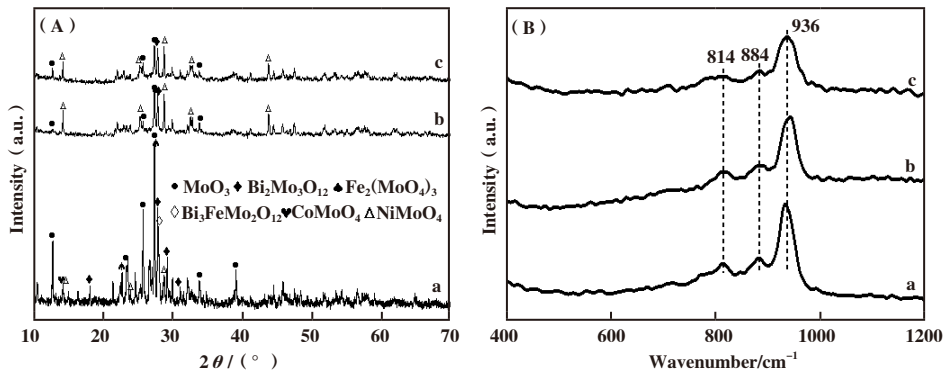

图 3　Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7、Au/MBFCN-9 催化剂的(A)XRD 图和(B)Raman 图

Fig.3 (A)XRD patterns and (B)Raman spectrums of Au/MBFCN-4, Au/MBFCN-7, Au/MBFCN-9 catalysts

(a: Au/MBFCN-4; b: Au/MBFCN-7; c: Au/MBFCN-9)

在 884、936 cm^{-1} 处有明显的特征峰，并且特征峰强度进一步减弱．这表明随着载体前驱物的 pH 值提高，催化剂中 $Fe_2(MoO_4)_3$、$Bi_2Mo_3O_{12}$ 和 MoO_3 等相的特征峰强度逐渐变弱，与 XRD 的结果一致．

2.3 催化剂表面各元素价态分析

催化剂中各组分的化学状态对催化剂的性能有较大影响 . Au/MBFCN-4 和 Au/MBFCN-9 催化剂表面各元素的 XPS 测试结果分别如图 4 中曲线 a 和 b 所示 . 由 Au 4*f* 谱图可以看出 , 两种催化剂在结合能为 84.1 和 87.9 eV 附近出现了特征峰 , 分别对应

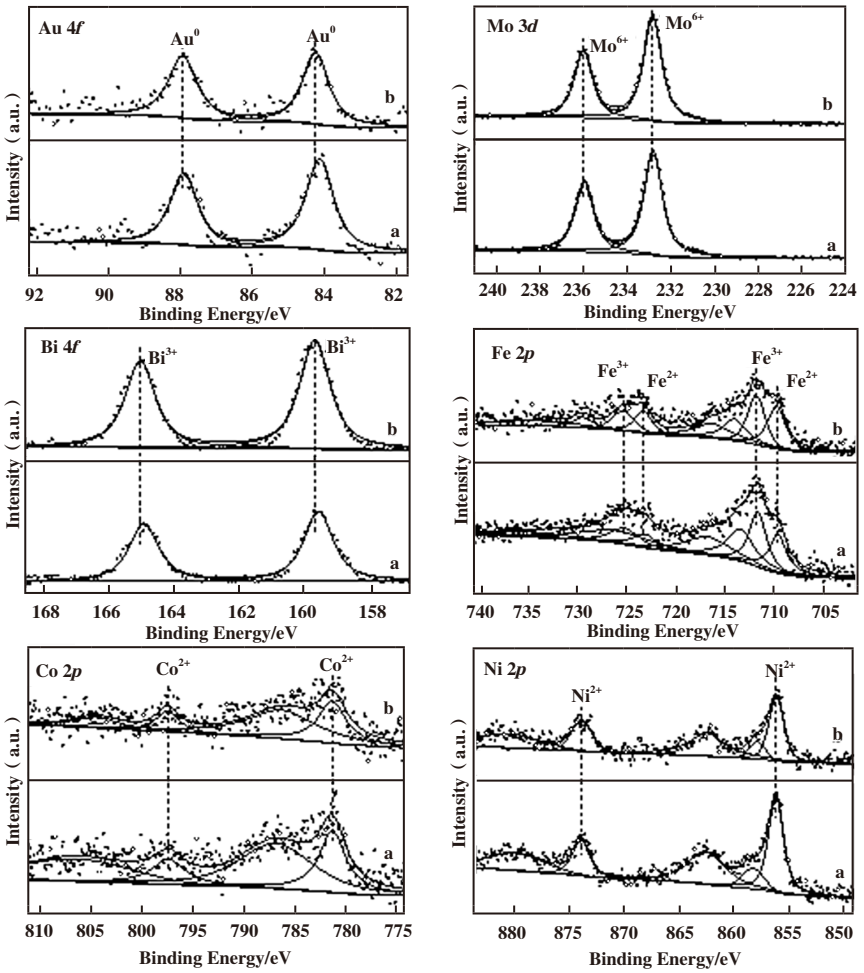

图4 Au/MBFCN-4和Au/MBFCN-9催化剂中Au 4*f*、Mo 3*d*、Bi 4*f*、Fe 2*p*、Co 2*p*、Ni 2*p*的XPS谱图

Fig.4 XPS profiles of Au 4*f*、Mo 3*d*、Bi 4*f*、Fe 2*p*、Co 2*p*、Ni 2*p* of Au/MBFCN-4 and Au/MBFCN-9 catalysts

(a: Au/MBFCN-4; b: Au/MBFCN-9)

于 Au^0 物种的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道, 表明 Au 在两种催化剂上以 Au^0 形式存在[23-24]; Mo 3*d* 和 Bi 4*f* 的 XPS 谱图表明在催化剂中 Mo 和 Bi 分别以 Mo^{6+} 和 Bi^{3+} 的形式存在, 结合能分别为 232.82、159.6 eV, 这与 XRD 检测到的催化剂中存在 MoO_3、$Bi_2Mo_3O_{12}$ 的结果一致; 根据 Fe 2*p* 的 XPS 谱图, 可以看出催化剂中 Fe 以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种价态同时存在, 结合能分别在 709.62 和 711.62 eV 处; 从 Co 2*p* 和 Ni 2*p* 的谱图可以看出, 在催化剂上 Co 和 Ni 都以 +2 价形式存在, 结合能分别位于 781.35、856.2 eV 处, 对应催化剂中的 $CoMoO_4$ 和 $NiMoO_4$[6,21]. 图 5 为两种催化剂中 O 1*s* 的 XPS 谱图, 位于 530.75 eV 处的峰归属于催化剂中的晶格氧(O_I), 在 531.49 和 532.61 eV 处的峰与吸附氧

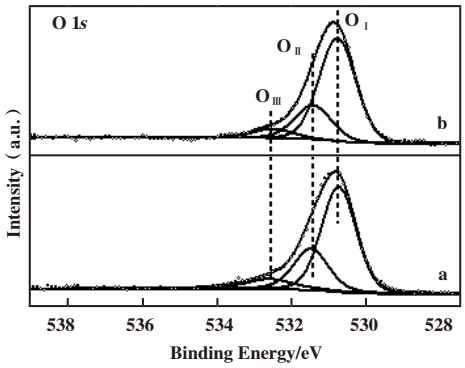

图5 Au/MBFCN-4和Au/MBFCN-9催化剂中O 1*s*的XPS谱图

Fig.5 XPS profiles of O 1*s* of Au/MBFCN-4 and Au/MBFCN-9 catalysts

(a: Au/MBFCN-4; b: Au/MBFCN-9)

物种有关，分别对应于氧空位($O_{Ⅱ}$)、化学吸附氧或表面羟基($O_{Ⅲ}$). 在 Au/MBFCN-9 催化剂中 $O_{Ⅰ}$ 的占比为 0.69，高于 Au/MBFCN-4(0.62)，$O_{Ⅱ}$ 占比为 Au/MBFCN-4(0.27) ＞ Au/MBFCN-9(0.24)，$O_{Ⅲ}$ 占比 Au/MBFCN-4(0.11) ＞ Au/MBFCN-9(0.07)，因此相比于 Au/MBFCN-9，Au/MBFCN-4 催化剂表面存在更多氧缺陷[25]，我们推测氧缺陷的存在可促进氧在催化剂表面的吸附，有利于反应的进行. Au/MBFCN-4 和 Au/MBFCN-9 催化剂表面及体相的元素组成列于表 1，可以看出两种催化剂表面和体相中各元素的含量相差不大，均以 Mo 元素占主要部分.

表 1　Au/MBFCN-4 和 Au/MBFCN-9 催化剂中表面及体相的元素组成

Table 1　Element composition of surface and bulk phase in Au/MBFCN-4 and Au/MBFCN-9 catalysts

	XPS (element content/%)						ICP (element content/%)					
Catalyst	Au	Mo	Bi	Fe	Co	Ni	Au	Mo	Bi	Fe	Co	Ni
Au/MBFCN-4	0.17	10.7	0.53	3.2	1.7	2.3	0.15	45.8	8.7	4.3	1.4	5.1
Au/MBFCN-9	0.16	11.2	0.87	2.7	1.3	1.9	0.15	40.3	8.4	4.5	1.2	4.5

2.4 催化剂的酸碱性分析

通过 NH_3-TPD 对 Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7 和 Au/MBFCN-9 催化剂表面的酸性进行分析，结果如图 6（A）所示，3 种催化剂均有一个明显的 NH_3 脱附峰，位于 60~120 ℃之间. 其中 Au/MBFCN-4 对 NH_3 的脱附温度最高为 88 ℃，Au/MBFCN-9 最低为 75 ℃. 3 种催化剂对 NH_3 的脱附温度都比较低，说明催化剂表面主要存在弱酸性位点[26-27]. 图 6（B）为根据 NH_3 脱附量计算得到的催化剂表面的酸量，可以看出随着载体前驱物的 pH 值调低，3 种催化剂表面的酸量逐渐升高. 其中，Au/MBFCN-4 上的酸量较高，为 0.03 mmol·g^{-1}，Au/MBFCN-9 较低，为 0.004 mmol·g^{-1}.

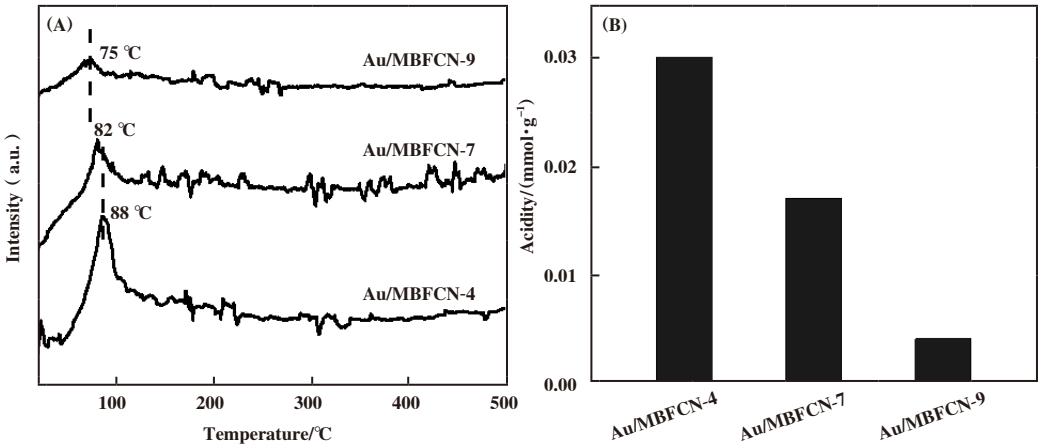

图 6　Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7、Au/MBFCN-9 催化剂的(A)NH_3-TPD 图及(B)酸量

Fig.6 (A) NH_3-TPD profiles and (B) acidity of Au/MBFCN-4, Au/MBFCN-7, Au/MBFCN-9 catalysts

2.5 催化性能评价

催化剂的性能评价结果如图 7 所示. 图 7（A）是载体前驱物 pH 值不同的 3 种催化剂的性能评价结果，从图中可以看出，丙烯转化率随载体前驱物 pH 值的增加逐渐降低，300 ℃时 Au/MBFCN-4 催化剂的丙烯转化率为 22.9%，是 Au/MBFCN-7 催化剂的 2.7 倍，Au/MBFCN-9 的 9 倍. 催化剂对丙烯醛的选择性结果如图 7（A）中曲线所示，300 ℃时载体前驱物 pH 值为 4 和 7 的催化剂对丙烯醛的选择性相当，可达 91%；pH 值调到 9 的催化剂对丙烯醛的选择性略低，为 85%，该现象与苗善云[28]报道的钼铋系催化剂在载体制备过程中沉淀终止时较低的 pH 值有利于提高丙烯转化率和丙烯醛收率的结果一致. 基于以上结果，推测载体前驱物 pH 值较低时生成的 MoO_3、$Bi_2Mo_3O_{12}$、$Fe_2(MoO_4)_3$ 晶相是该反应的活性晶相，催化剂表面较多的酸量能增强丙烯的吸附，促进丙烯转化，同时 Au/MBFCN-4 催化剂表面的氧缺陷较多，氧缺陷的存在可促进氧在催

化剂表面的吸附，有利于反应的进行．

随后我们以 MBFCN-4 为载体，考察了载金量不同的催化剂的性能（见图 7（B）），从图中可以看出，各催化剂的丙烯转化率均随反应温度的升高而

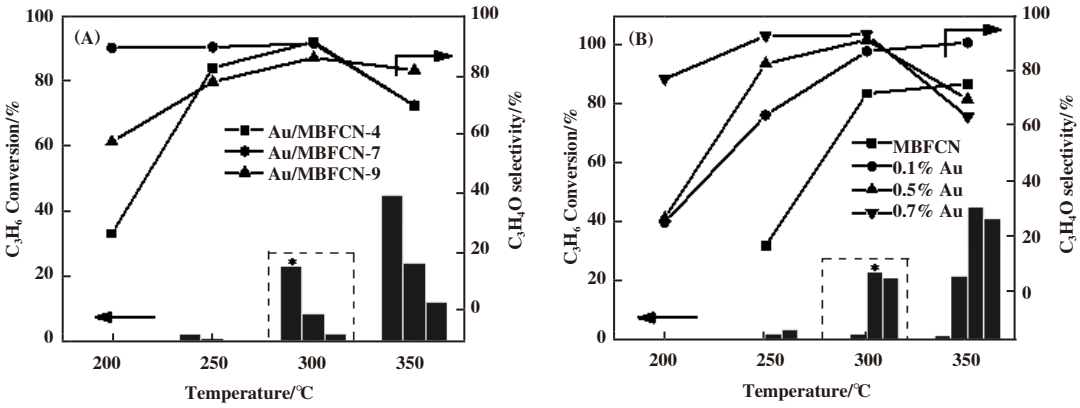

图7 催化性能评价

（(A)载体前驱物 pH 值不同的催化剂，柱形从左至右分别代表 Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7、Au/MBFCN-9；(B)载金量不同的催化剂，柱形从左至右分别代表 MBFCN、0.1%Au、0.5%Au、0.7%Au）

Fig.7 Catalytic performance evaluation

((A) catalysts with different pH values of support precursors, the columns in order from left to right represent Au/MBFCN-4, Au/MBFCN-7, Au/MBFCN-9); (B) catalysts with different gold loading, the columns in order from left to right represent MBFCN, 0.1%Au, 0.5%Au, 0.7%Au)

增加，对丙烯醛的选择性总体呈先增加后减少的趋势．300 ℃时，单纯的 MBFCN 载体其丙烯转化率和丙烯醛的选择性在所有催化剂中最低；载金量为 0.1% 时催化剂的性能略有提升，丙烯转化率为 2%，丙烯醛的选择性为 87%；载金量为 0.5% 和 0.7% 时催化剂的催化活性更好，丙烯转化率可达 21%，对丙烯醛的选择性为 91%．这些结果表明将金负载到 MBFCN 载体上，有利于提高丙烯的转化率，改善催化剂对丙烯醛的选择性．

2.6 催化剂表面的氧物种分析

载金量为 0.1% 和 0.5% 的催化剂的 O_2-TPD 测试结果见图 8，可以看出图中的解吸峰区可分为低温区（130~300 ℃）和高温区（300~700 ℃）．位于高温区的峰（0.1%Au：407 ℃；0.5%Au：458 ℃）来源于催化剂中氧化物载体的晶格氧，在低温区的两个峰（0.1%Au：190、234 ℃；0.5%Au：230、283 ℃）归属于催化剂表面吸附的分子氧[24]．此外，0.5%Au 催化剂在低温区的氧解吸峰强度及温度均高于 0.1%Au 催化剂，表明 Au 能促进催化剂吸附更多的分子氧，并增强其在催化剂表面的吸附强度．

基于 XRD 测试和 Raman 分析结果，可知随着载体前驱物的 pH 值调高，催化剂中 $NiMoO_4$ 晶相的量显著增多，MoO_3、$Bi_2Mo_3O_{12}$、$Fe_2(MoO_4)_3$ 等晶相的

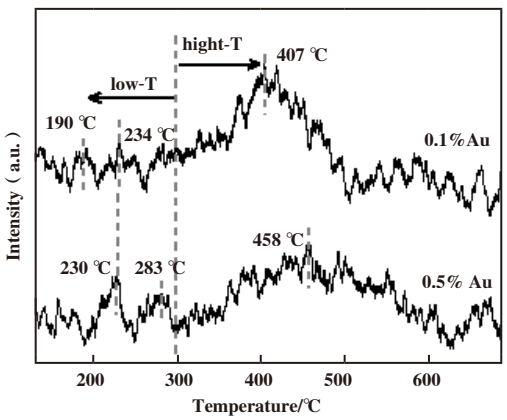

图8 载金量为 0.1% 和 0.5% 的催化剂的 O_2-TPD 图

Fig.8 O_2-TPD profiles of catalysts with gold loading of 0.1% and 0.5%

含量逐渐减少，同时 Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7、Au/MBFCN-9 3 种催化剂的性能随载体前驱物 pH 值的调高逐渐下降，因此，我们认为催化剂中的主要活性晶相为 MoO_3、$Bi_2Mo_3O_{12}$、$Fe_2(MoO_4)_3$，载体制备过程中沉淀终止时较高的 pH 值不利于活性相而有利于 $NiMoO_4$ 的生成，导致 Au/MBFCN-7 和 Au/MBFCN-9 催化剂中活性相的含量减少，催化性能下降．通过 NH_3-TPD 对催化剂表面的酸量进行计算，发现 Au/MBFCN-4、Au/MBFCN-7 和 Au/

MBFCN-9 3种催化剂表面的酸量逐渐降低，甘等[6]认为催化剂的酸性减弱会减小丙烯与催化剂表面的吸附力，导致丙烯转化率降低. 结合催化剂的性能评价结果，我们认为Au/MBFCN-4上较多的酸量有利于丙烯在催化剂表面的吸附，从而提高丙烯的转化. 对催化剂表面各元素的价态进行分析，发现Au/MBFCN-4表面氧缺陷的占比高于Au/MBFCN-9，我们推测氧缺陷的存在能促进氧在催化剂表面的吸附. O_2-TPD测试结果表明Au可使催化剂吸附更多分子氧，并增强分子氧在催化剂表面的吸附强度，有助于分子氧的活化.

2.7 催化机理探究

一般认为，以 Mo-Bi 为主的金属氧化物体系在催化丙烯氧化制丙烯醛的过程中，Bi 为脱氢中心，Mo 为主要的供氧中心[6]. 由于低温时催化剂体相内氧的传递速度较慢，导致体相内氧无法及时补给表面晶格氧的空缺，此时反应的活性氧物种主要为催化剂表面的吸附氧（如图 9（A）所示）. 通过 O_2-TPD 分析，我们发现 0.5%Au 催化剂在低温区的氧解吸峰强度及温度均高于 0.1%Au 催化剂，即 Au 能促进分子氧在催化剂表面的吸附并增强其吸附强度，有助于分子氧在催化剂表面的活化. 这与 Lin 等[29]得到的金属氧化物通过金纳米颗粒的沉积，氧活化能力将大幅提升的结果一致. 因此我们推测载金后催化剂性能更好的原因可能是金纳米粒子促进了催化剂表面吸附氧的活化，该部分氧参与到丙烯氧化反应中，及时填补了表面晶格氧的空缺，促进了反应的进行（如图 9（B）所示）.

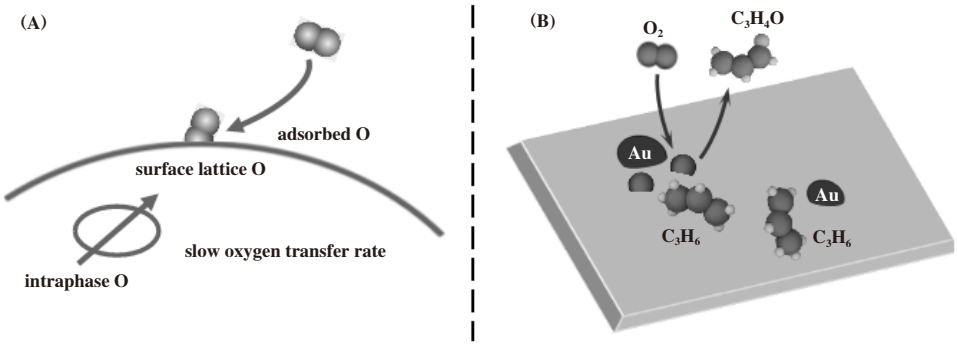

图9（A）参与反应的氧物种示意图；（B）Au/MBFCN催化剂用于丙烯氧化反应的可能机理图

Fig.9 (A) schematic diagram of oxygen species participating in the reaction; (B) possible mechanism diagram of Au/MBFCN catalyst for propylene oxidation

3 结论

制备了化学通式为 MoaBibFecCodNieOx 的复合氧化物，以其为载体制备了 Au/MBFCN 催化剂. 催化剂性能评价结果表明，将金负载到 MBFCN 载体上后，丙烯转化率有很大提升，反应温度在 300 ℃时，单纯 MBFCN 载体的丙烯转化率为 0.43%，而载金量 0.5% 的 Au/MBFCN 催化剂最高可达 22.9%. 对载金量为 0.1% 和 0.5% 的催化剂的 O_2-TPD 结果进行分析，发现 Au 可使催化剂吸附更多分子氧并增强分子氧在催化剂表面的吸附强度，因此我们认为载体上沉积的金纳米颗粒能促进反应中表面吸附氧的活化，从而促进低温下的丙烯转化. 通过调变载体制备过程中沉淀终止时的 pH 值，我们发现载体前驱物 pH 值为 4 的催化剂比 pH 值为 7 和 9 的催化剂表现出更好的催化性能，在原料气中水汽含量为 5%（体积分数）、反应温度为 300 ℃时，其丙烯转化率可达 22.9%，丙烯醛选择性为 91.2%. 根据 XRD 和 Raman 表征结果，认为催化剂中的主要活性晶相为 MoO_3、$Bi_2Mo_3O_{12}$ 和 $Fe_2(MoO_4)_3$，载体前驱物较低的 pH 值更有利于活性相的生成. 另一方面，NH_3-TPD 测试结果表明 Au/MBFCN-4 上的酸量较高，有利于丙烯在催化剂表面的吸附，提高丙烯的转化. 元素价态分析结果显示 Au/MBFCN-4 表面氧缺陷的占比高于 Au/MBFCN-9，有利于氧在催化剂表面的吸附，进一步促进了氧的活化，为金催化剂在丙烯氧化制丙烯醛的工业应用提供了数据支撑，具有一定的实践意义.

参考文献：

[1] Zhao Han-bin(赵汉彬), Deng Kai(邓 凯), An Ning(安宁), *et al*. Industry production process and downstream products development of acrolein(丙烯醛的工业生产工

艺及其下游产品的开发)[J]. *Chem Prod Tech*(化工生产与技术), 2015, **22**(1): 30–39.

[2] Wang Yang(王 阳). Research on selective oxidation of propane to acrolein and acrylic acid(丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸的研究)[D]. Hangzhou(杭州): Zhejiang University(浙江大学), 2012.

[3] Zhang Xu-zhi(张 旭 之), Tao Zhi-hua(陶 志 华), Wang Song-han(王 松 汉), *et al*. Propylene Derivatives Engineering(丙烯衍生物工学)[M]. Beijing(北京): Beijing Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 1995.

[4] Zhang Ye(张 业), Zhou Mei(周 梅), Wei Wen-long(魏文珑), *et al*. Progress in synthesis of acrolein and the catalysts thereof(丙烯醛合成工艺及催化剂研究进展)[J]. *Nat Gas Chem Ind*(天然气化工(*C1* 化学与化工)), 2008, **33**(2): 54–59.

[5] Suo Zhang-huai(索 掌 怀), Jin Ming-shan(金 明 善), Lu Ji-qing(鲁继青), *et al*. Selective oxidation of propene to acrolein using air as oxidant over Au/SiO_2 catalyst (Au/SiO_2 催化剂上丙烯空气氧化制丙烯醛)[J]. *Petrochem Tech*(石油化工), 2005, **34**(10): 932–937.

[6] a. Gan Yu-hua(甘玉花). Study on the catalysts for selective oxidation of propylene to acrolein(丙烯选择氧化制丙烯醛催化剂的研究)[D]. Xiamen(厦门): Xiamen University(厦门大学), 2014.

b. Zhang Chao(张 超), Wang Gang(王 刚), Li Yue(李越), *et al*. Effect of phosphates modification on TS-1 zeolite and its catalytic performance in epoxidation of propylene and hydrogen peroxide (磷酸盐改性对 TS-1 分子筛及其丙烯液相环氧化性能的影响)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2021, **35**(1): 1–12.

c. Lu Zi-xuan(卢 自 轩), Li Shuang-ming(李 双 明), Yu San-san(于三三). Research progress of composite metaloxide catalysts for the oxidation of glycerol to acrylic acid(复合金属氧化物催化剂用于甘油氧化制丙烯酸的研究进展)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2020, **34**(5): 484–494.

[7] Quan Ji-zhong(权 计 忠). Research of performance on acrylic acid catalyst(丙烯酸催化剂性能研究)[D]. Lanzhou(兰州): Lanzhou University(兰州大学), 2007.

[8] Xu Ju(徐 燏). Progress in the production process technology of acrolein(丙烯醛生产工艺技术进展)[J]. *Value Eng*(价值工程), 2014, **33**(22): 304–305.

[9] Wang Guo-liang(王国梁), Liu Bo(刘 波), Wang Lu(王璐), *et al*. Scale-up preparation of catalysts for selective oxidation to produce methacrolein and pilot evaluation(选择氧化制甲基丙烯醛催化剂的放大制备及中试评价研究)[J]. *Mod Chem Ind*(现代化工), 2019, **39**(12): 201–209.

[10] Liu Guo-tong(刘国同), Liu Peng(刘 鹏), Sun Huai-yi(孙怀义), *et al*. A catalyst for direct oxidation of propylene to acrolein and its preparation method(一种丙烯直接氧化生产丙烯醛用的催化剂及其制备方法)[P]. CN: 101402044, 2008.

[11] Kadowaki K, Sarumaru K, Shibano T. Process for producing acrolein and acrylic acid[P]. US: 4837360, 1989.

[12] Arnold H, Unverricht S, Hammon U, *et al*. Method for the catalytic gas phase oxidation of propene into acrolein[P]. US: 6395936, 2002.

[13] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, *et al*. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 ℃ [J]. *Chem Lett*, 1987, **16**(2): 405–408.

[14] a. Lu Z, Piernavieja-Hermida M, Turner C H, *et al*. Effects of TiO_2 in low temperature propylene epoxidation using gold catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(3): 1688–1698.

b. Liu Qing-yun(刘青云), Xin Jia-ying(辛嘉英), Sun Li-rui(孙立瑞), *et al*. Research progress of nanogold particles-enzyme biohybrid(纳米金杂化酶研究进展)[J]. *J Mol Catal*(*China*) (分子催化), 2020, **34**(3): 252–260.

c. Gao Xi-ran(高希然), Dilinur·Ali(迪丽努尔), Fang Ya-ping(方亚平), *et al*. FTIR Studies of the metal-support interactions on Au/HZSM-**5**: Acidity and dehydrogenation of new Si-O(H)-Au species(Au/HZSM-5 催化剂上 Si-O(H)-Au 的酸性和脱氢性能研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2021, **35**(3): 226–234.

[15] a. Liu N, Xu M, Yang Y, *et al*. $Au^{\delta-}$-Ov-Ti^{3+} interfacial site: Catalytic active center toward low-temperature water gas shift reaction[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(4): 2707–2717.

b. Zhang Ke-xin(张 可 欣), Yang Chun-xiao(杨 春 晓), Zhang Yan-kun(张 艳 琨), *et al*. Theoretical study on decomposition mechanism of formic acid on Au_4 clusters (Au_4 团簇上甲酸分解反应机理的理论研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*) (分子催化), 2020, **34**(6): 534–545 .

c. Feng Xiao-qing(冯 晓 庆), Liang Jin-hu(梁 金 虎), Xiao Chao(肖 超). DRIFTS characterization of charge state of surface site in Au/SBA-15(Au/SBA-15 表面位点的红外光谱表征)[J]. *J Mol Catal*(*China*) (分子催化), 2020, **34**(4): 326–333.

[16] a. Sun L, Peng S, Jiang L, *et al*. Preparation of spindle-shaped polyaniline supported Au catalysts with enhanced

catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Colloid Polym Sci*, 2019, **297**(4): 651–659.

b. Su Hui-juan(苏慧娟), Zheng Yu-hua(郑玉华), Sun Xun(孙 逊), *et al*. The research of CO monoxide in different atmosphere on Au/Cu/FLA catalysts at low temperature(Au/Cu/FLA催化剂在不同气氛中CO低温氧化性能研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2020, **34**(1): 65–71.

[17] Ning Tian-yu(宁田雨). Synthesis and application of supported nano-gold catalyst(负载型纳米金催化剂的合成及其应用)[D]. Shanghai(上海): East China Normal University(华东师范大学), 2018.

[18] Song W, Ferrandez D M P, van Haandel L, *et al*. Selective propylene oxidation to acrolein by gold dispersed on $MgCuCr_2O_4$ spinel[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(2): 1100–1111.

[19] Grzelak K, Sobczak I, Yang C, *et al*. Gold-copper catalysts supported on SBA-15 with long and short channels - Characterization and the use in propene oxidation[J]. *Catal Today*, 2020, **356**: 155–164.

[20] Guo X, Sun X, Guo Y, *et al*. Enhanced catalytic performance for selective oxidation of propene with O_2 over bimetallic Au - Cu/SiO_2 catalysts[J]. *Rare Metals*, 2021, **40**(5): 1056–1066.

[21] Liu Chang-jiang(刘 长 江). Reduction mechanism and kinetic study of a multicomponent molybdate catalyst for propylene ammoxidation(多组分钼铋系催化剂还原机理及相关动力学研究)[D]. Beijing(北京): Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学), 2009.

[22] Wang Lei, Wang Lu, Wang Guo-liang, *et al*. Allylic selective oxidation of tert-butyl alcohol to methacrolein: Cooperative catalysis of two different active sites[J]. *Catal Commun*, 2019, **130**: 105765.

[23] Sun X, Li F, Shi J, *et al*. Gold nanoparticles supported on MgO_x-Al_2O_3 composite oxide: An efficient catalyst for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **487**(SEP.1): 625–633.

[24] Shi J, Li H, Zhao W, *et al*. Praseodymium hydroxide/gold-supported precursor: A new strategy for preparing stable and active catalyst for the water-gas shift reaction[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(21): 7291–7301.

[25] Zheng Y, Okumura M, Hua X, *et al*. Partial oxidation of propylene with H_2 and O_2 over Au supported on ZrO_2 with different structural and surface properities[J]. *J Catal*, 2021, **401**: 188–199.

[26] Hua X, Zheng Y, Yang Z, *et al*. Gold nanoparticles supported on Ce - Zr oxides for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Top Catal*, 2020, **64**(3/4): 206–214.

[27] Liu Q, Zhang M, Sun L, *et al*. The performance of catalytic conversion of ZSM-5 comodified with gold and lanthanum for increasing propylene production[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**(32): 14695–14704.

[28] Miao Shan-yun(苗善云). Study on the catalysts for propylene oxidation to acrolein(丙烯氧化制丙烯醛催化剂的研究)[J]. *Appl Chem Ind*(应用化工), 1992, **1992**(4): 40–46.

[29] Lin M, Mochizuki C, An B, *et al*. Elucidation of active sites of gold nanoparticles on acidic Ta_2O_5 supports for CO oxidation[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(16): 9328–9335.

Multi-Component Composite Au/MBFCN Catalyst for Catalytic Oxidation of Propylene to Acrolein at Low Temperature

ZHAO Ya-li, SUN Xun*, YAN Xiao, LIU Ye-chun-zi, SU Hui-juan, QI Cai-xia*

(*Yantai Key Laboratory of Gold Catalysis and Engineering, Shandong Applied Research Center of Gold Nanotechnology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China*)

Abstract: Molybdenum-bismuth catalysts have unique advantages in propylene oxidation to acrolein. Higher reaction temperature and water vapor ratio, however, are required. Taking the advantages of gold catalysts with excellent catalytic performance at low temperature and high selectivity to product, we prepared a series of multi-component composite oxide supported gold catalysts(Au/MBFCN) by adjusting the pH at the termination of precipitation during the preparation of the support. The reaction results showed that the catalyst Au/MBFCN-4 with pH=4 and gold loading of 0.5%(Mass fraction) presented nice performance. The propylene conversion of 22.9% and acrolein selectivity of 91.2% was achieved at the temperature of 300 ℃ when water vapor reduced to 5%(Volume Fraction). The catalysts were characterized by HRTEM, XRD, Raman and XPS, and it was found that the catalyst obtained at low pH contained more active crystal phases such as MoO_3, $Bi_2Mo_3O_{12}$, $Fe_2(MoO_4)_3$, which was the main reason for the excellent catalytic performance of Au/MBFCN-4 at low temperature.

Key words: molybdenum-bismuth composite oxide; nano-gold; selective oxidation of propylene; acrolein