

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520081151706

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛 Mo-Bi 基复  
合氧化物催化剂的研究

Study on the Mo-Bi Based Complex Oxide Catalysts for  
Selective Oxidation of Isobutene to Methylacrolein

赖群萍

指导教师姓名: 翁维正 教授

万惠霖 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2012 年 2 月

论文答辩日期: 2012 年 2 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席 \_\_\_\_\_

评 阅 人 \_\_\_\_\_

2012 年 2 月

---

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

**Study on the Mo-Bi Based Complex Oxide Catalysts for  
Selective Oxidation of Isobutene to Methylacrolein**

**By Qunping Lai**

**Supervisor: Prof. Weizheng Weng**

**Prof. Huilin Wan**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

February, 2012

---

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

|   |           |
|---|-----------|
| 目 录.....                                  | i         |
| Contents.....                             | v         |
| 摘 要.....                                  | I         |
| Abstract.....                             | III       |
| <b>第一章 绪论</b> .....                       | <b>1</b>  |
| 1.1 甲基丙烯酸甲酯(MMA)的应用背景.....                | 1         |
| 1.2 甲基丙烯酸甲酯的合成工艺.....                     | 1         |
| 1.3 异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛催化剂的研究进展.....            | 6         |
| 1.3.1 CuO 系催化剂.....                       | 6         |
| 1.3.2 杂多化合物催化剂.....                       | 7         |
| 1.3.3 Mo-Bi 系复合氧化物催化剂.....                | 8         |
| 1.4 异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛的反应机理.....               | 9         |
| 1.4.1 异丁烯选择氧化机理.....                      | 10        |
| 1.4.2 异丁烯选择氧化催化剂的活性位.....                 | 12        |
| 1.5 本课题的研究意义与目的.....                      | 13        |
| 1.6 论文组成与概要.....                          | 14        |
| 参 考 文 献.....                              | 16        |
| <b>第二章 实验部分</b> .....                     | <b>23</b> |
| 2.1 原料与试剂.....                            | 23        |
| 2.2 催化剂反应性能的评价以及计算方法.....                 | 24        |
| 2.2.1 催化剂性能的评价.....                       | 24        |
| 2.2.1 计算方法.....                           | 25        |
| 2.3 催化剂表征.....                            | 26        |
| 2.3.1 BET 测试.....                         | 26        |
| 2.3.2 X-射线粉末衍射 (XRD).....                 | 26        |
| 2.3.3 X-射线光电子能谱 (XPS).....                | 26        |
| 2.3.4 程序升温还原实验 (H <sub>2</sub> -TPR)..... | 27        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>第三章 Mo-Bi 基系列复合氧化物催化剂的异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛催化性能</b> .....           | <b>29</b> |
| <b>3.1 催化剂组分初探</b> .....                                       | <b>29</b> |
| 3.1.1 催化剂制备 .....  | 29        |
| 3.1.2 结果与讨论 .....  | 30        |
| 3.1.2.1 不同组成催化剂对异丁烯选择氧化反应的催化性能 .....                           | 30        |
| 3.1.2.2 不同组成催化剂的 XRD 表征及其与催化性能的关联 .....                        | 32        |
| 3.1.2.3 不同组成催化剂的 XPS 表征及其与催化性能的关联 .....                        | 34        |
| <b>3.2 Cs、K 对 Mo-Bi-Fe-Co-Ce 催化剂的影响</b> .....                  | <b>36</b> |
| 3.2.1 催化剂制备 .....  | 36        |
| 3.2.2 结果与讨论 .....  | 36        |
| 3.2.2.1 添加不同碱金属的 Mo-Bi-Fe-Co-Ce 催化剂的异丁烯选择氧化反应催化性能 .....        | 36        |
| 3.2.2.2 Mo-Bi-Fe-Co-Ce 系列催化剂的结构表征及其与催化性能的关联 .....              | 37        |
| 3.2.2.3 不同组成催化剂的 XPS 表征与催化性能的关联 .....                          | 39        |
| <b>3.3 Ce 含量对 Mo-Bi-Fe-Co-Ce-Cs-K 催化剂的影响</b> .....             | <b>41</b> |
| 3.3.1 催化剂制备 .....  | 41        |
| 3.3.2 结果与讨论 .....  | 42        |
| <b>3.4 合成催化剂的 pH 值以及焙烧温度对 Mo-Bi-Fe-Co-Ce-Cs-K 催化性能影响</b> ..... | <b>43</b> |
| 3.4.1 合成催化剂的 pH 值对催化性能的影响 .....                                | 43        |
| 3.4.1.1 催化剂的制备 .....   | 43        |
| 3.4.1.2 结果与讨论 .....  | 43        |
| 3.4.2 焙烧温度对催化剂的影响 .....  | 44        |
| 3.4.2.1 催化剂的制备 .....   | 44        |
| 3.4.2.2 结果与讨论 .....  | 45        |
| <b>3.5 不同金属助剂 M 对 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 为基础的催化剂的影响</b> .....        | <b>45</b> |
| 3.5.1 催化剂的制备 .....   | 45        |
| 3.5.2 结果与讨论 .....  | 46        |
| <b>3.6 本章小节</b> .....  | <b>47</b> |
| <b>参 考 文 献</b> .....   | <b>49</b> |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>第四章 合成方法对 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 为基础的催化剂的影响 ..</b>          | <b>51</b> |
| <b>4.1 Mn 的加入方式对 Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K 为基础的催化剂的影响.....</b>    | <b>51</b> |
| 4.1.1 催化剂的制备 .....                                       | 51        |
| 4.1.2 催化剂的性能和比表面积表征 .....                                | 52        |
| 4.1.3 催化剂的表征及其与催化性能的关联.....                              | 55        |
| <b>4.2 Ce 和 Bi 的加入方式对 Mo-Fe-Co-Cs-K 为基础的催化剂的影响 .....</b> | <b>62</b> |
| 4.2.1 催化剂的制备 .....                                       | 62        |
| 4.2.2 催化剂的性能评价 .....                                     | 63        |
| 4.2.3 催化剂的表征.....  | 64        |
| <b>4.3 本章小节.....</b>                                     | <b>68</b> |
| 参 考 文 献 .....  | 68        |
| <b>第五章 结论 .....</b>                                      | <b>71</b> |
| 发表文章目录 .....   | 73        |
| 致 谢.....   | 74        |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

|  |            |
|--|------------|
| <b>Abstract in Chinese</b> .....   | <b>I</b>   |
| <b>Abstract in English</b> .....   | <b>III</b> |
| <b>Chapter 1 Introduction</b> .....  | <b>1</b>   |
| <b>1.1 Application background of MMA</b> .....                                   | <b>1</b>   |
| <b>1.2 Synthesis process of MMA</b> .....  | <b>1</b>   |
| <b>1.3 Development of catalysts for selective oxidation of isobutene</b> .....   | <b>6</b>   |
| 1.3.1 CuO based catalyst .....   | 7          |
| 1.3.2 Heteropoly compound catalyst .....   | 7          |
| 1.3.3 Mo-Bi based catalyst .....   | 8          |
| <b>1.4 Mechanism of selective oxidation of isobutene to synthesis MAL</b> .....  | <b>10</b>  |
| 1.4.1 Mechanism of selective oxidation of isobutene.....                         | 10         |
| 1.4.2 Active site of selective oxidation of isobutene .....                      | 12         |
| <b>1.5 The significance of this thesis</b> .....                                 | <b>13</b>  |
| <b>1.6 The Outline of the Thesis</b> .....                                       | <b>14</b>  |
| <b>References</b> .....  | <b>16</b>  |
| <b>Chapter 2 Experimental</b> .....  | <b>23</b>  |
| <b>2.1 Materials and Reagents</b> .....  | <b>23</b>  |
| <b>2.2 Evaluation of catalytic properties and calculation method</b> .....       | <b>24</b>  |
| 2.2.1 Evaluation of catalytic properties .....                                   | 24         |
| 2.2.2 Calculation method.....  | 25         |
| <b>2.3 Catalyst Characterization</b> .....                                       | <b>26</b>  |
| 2.3.1 BET.....   | 26         |
| 2.3.2 X-ray Diffraction(XRD).....  | 26         |
| 2.4.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS).....                                 | 27         |
| 2.4.9 H <sub>2</sub> Temperature Programmed Reduction(H <sub>2</sub> -TPR) ..... | 27         |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Chapter 3 Catalytic performance of Mo-Bi based catalysts for critical oxidation of isobutene .....</b> | <b>29</b> |
| <b>3.1 Preliminary exploration of catalyst component.....</b>   | <b>29</b> |
| 3.1.1 Preparation of catalysts .....  | 29        |
| 3.1.2 Results and discussion.....   | 30        |
| 3.1.1.1 Catalytic performance of different catalysts .....  | 30        |
| 3.1.1.2 XRD characterization .....  | 32        |
| 3.1.1.3 XPS characterization .....  | 34        |
| <b>3.2 Influence of Cs, K to Mo-Bi-Fe-Co-Ce based catalysts .....</b>                                     | <b>37</b> |
| 3.2.1 Preparation of catalysts .....  | 37        |
| 3.2.2 Results and discussion.....   | 37        |
| 3.2.2.1 Catalytic performance of different catalysts .....  | 37        |
| 3.2.2.2 XRD characterization .....  | 38        |
| 3.2.2.3 XPS characterization .....  | 40        |
| <b>3.3 Influence of Ce content to Mo-Bi-Fe-Co-Ce-Cs-K catalysts .....</b>                                 | <b>43</b> |
| 3.3.1 Preparation of catalysts .....  | 43        |
| 3.3.2 Results and discussion.....   | 43        |
| <b>3.4 Influence synthesis condition to Mo-Bi-Fe-Co-Ce-Cs-K catalysts .....</b>                           | <b>44</b> |
| 3.4.1 Influence synthesis pH to Mo-Bi-Fe-Co-Ce-Cs-K catalysts .....                                       | 44        |
| 3.4.1.1 Preparation of catalysts.....   | 44        |
| 3.4.1.2 Results and discussion.....   | 45        |
| 3.4.2 Influence calcination temperature to Mo-Bi-Fe-Co-Ce-Cs-K catalysts....                              | 45        |
| 3.4.1.1 Preparation of catalysts.....   | 45        |
| 3.4.1.2 Results and discussion .....  | 46        |
| <b>3.5 Catalytic performance of Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K based catalysts with different additive.....</b>         | <b>46</b> |
| 3.5.1 Preparation of catalysts .....  | 46        |
| 3.5.2 Results and discussion.....   | 47        |
| <b>3.6 Summary.....</b>   | <b>48</b> |
| <b>References .....</b>   | <b>49</b> |

**Chapter 4 Influence of the form of auxiliary to Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>based catalysts .....</b>   | <b>51</b> |
| <b>4.1 Influence of the way of Mn adding to Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K based catalysts .....</b> | <b>51</b> |
| 4.1.1 Preparation of catalysts .....   | 51        |
| 4.1.2 Catalytic performance .....  | 53        |
| 4.1.3 Characterization of catalysts .....  | 55        |
| <b>4.2 Influence of the way of Ce adding to Mo-Bi-Fe-Co-Cs-K based catalysts .....</b> | <b>64</b> |
| 4.2.1 Preparation of catalysts .....   | 64        |
| 4.2.2 Catalytic performance .....  | 65        |
| 4.2.3 Characterization of catalysts .....  | 66        |
| <b>4.3 Summary.....</b>  | <b>68</b> |
| <b>References .....</b>  | <b>68</b> |
| <b>Chapter 5 Conclusions.....</b>  | <b>71</b> |
| <b>List of Publications .....</b>  | <b>73</b> |
| <b>Acknowledgments .....</b>   | <b>74</b> |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

本学位论文针对异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛 (MAL) 反应, 采用共沉淀法合成了一系列钼铋系复合氧化物催化剂, 并对其催化性能进行了评价, 对催化剂的组成以及合成条件、助剂的加入方式进行了优化, 筛选出性能优良的催化剂。在此基础上采用 BET、XRD、 $H_2$ -TPR 和 XPS 等实验技术对催化剂的比表面积、体相结构、氧化还原性能以及表面组成等进行了表征, 并将表征结果与催化剂的异丁烯选择氧化制 MAL 性能进行关联。主要研究结果如下:

1) 考察了 Fe、Co、Ce、K、Cs 等助剂对异丁烯选择氧化制甲基丙烯醛钼铋系复合氧化物催化剂性能的影响。研究表明,  $Mo_{12}Bi_1O_x$  上异丁烯的转化率和 MAL 选择性分别为 17.1 和 12.0 %。加入 Fe 或 Co 后, 异丁烯的转化率上升至约 60 %, 但 MAL 的选择性变化不大。若同时添加 Fe 和 Co, 在不影响异丁烯的转化率 (~ 62 %) 的情况下, MAL 的选择性明显上升 (达 48 %), 表明 Mo、Bi、Fe、Co 是性能优良的异丁烯选择氧化催化剂不可缺少的组分。XRD 分析结果表明, Fe 或 Co 的加入主要通过形成  $Fe_2(MoO_4)_3$  和  $CoMoO_4$  等物相提高异丁烯的转化率, 随着助剂种类的增多, 各组分之间的相互作用增强, 催化剂的性能得以进一步提高。碱金属 Cs、K 的加入并未改变  $Mo_{12}Bi_1Fe_3Co_8Ce_{0.3}O_x$  催化剂的晶型, 但可通过调节复合氧化物的酸碱性和氧化还原性能改善催化性能。在上述组成的基础上添加 Ce, 催化剂的 MAL 选择性可提高至 65.6 %。考察了 Ce 的添加量对催化剂性能的影响。当  $Mo/Ce = 12/0.3$  (原子比) 时,  $Mo_{12}Bi_1Fe_3Co_8Ce_yCs_{0.2}K_{0.2}O_x$  催化剂的性能最佳。

2) 考察了制备条件对催化剂性能的影响。结果表明, 合成催化剂的最佳 pH 为 6.0, 催化剂的最佳焙烧温度为 530 °C。在此优化的条件下合成了一系列  $Mo_{12}Bi_1Fe_3Co_8M_{0.3}Cs_{0.2}K_{0.2}O_x$  催化剂 (M 过渡金属元素 Ni, Cu, Zn 等), 研究发现当 M 为 Ni 时催化剂的性能最好, 异丁烯转化率和 MAL 选择性分别可达 94.6 和 91.0%。

3) 以 Ce 和 Mn 为例, 考察了助剂的加入方式对  $Mo_{12}Bi_1Fe_3Co_8M_{0.3}Cs_{0.2}K_{0.2}O_x$  催化剂的影响。实验结果表明, 在组成相同的情况下, 催化剂的性能还与制备过程中助剂的加入方式有关, 在以  $Ce(MoO_4)_2$  为前驱体取代  $Ce(NO_3)_2$  合成的

$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Ce}_{0.3}\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$  催化剂上, 异丁烯的转化率和 MAL 的选择性均为 90.9 %, 产物收率达 82.6 %, 而以  $\text{MnMoO}_4$  取代  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  为前驱体合成的  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_3\text{Co}_8\text{Mn}_{0.3}\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{O}_x$  催化剂上异丁烯的转化率和 MAL 选择性分别可达 92.8 和 93.5 %, 在 72 小时反应时间内催化剂性能稳定。XRD 和  $\text{H}_2$ -TPR 等测试结果表明, Mn 或 Ce 加入后, 促进了  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  和  $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$  等的晶相的生成, 改变 Mn 的添加方式有助于促进催化剂上生成 XRD 衍射峰位于  $25.6$  和  $28.5^\circ$  新物相, 催化剂性能的改善与该物相的生成密切相关。

**关键词:** 异丁烯; 选择氧化; 甲基丙烯醛; 铋钼系复合氧化物催化剂; Mn; Ce; 共沉淀法



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