

## 不同晶相 TiO<sub>2</sub> 负载 Au 催化剂用于巴豆醛选择性加氢

谢冠群<sup>1,2</sup>, 刘西敬<sup>2</sup>, 陶丽萍<sup>2</sup>, 鲁继青<sup>2</sup>, 罗孟飞<sup>2</sup>, 李小年<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 浙江工业大学工业催化研究所绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江杭州 310032

<sup>2</sup> 浙江师范大学物理化学研究所浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江金华 321004

**摘要:** 以不同晶相的 TiO<sub>2</sub> 为载体, 利用沉积-沉淀法制备了 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 并将其用于巴豆醛选择性加氢反应, 考察了 TiO<sub>2</sub> 晶相和还原温度对 Au/TiO<sub>2</sub> 催化性能的影响. 结果表明, 锐钛矿比金红石更有利于提高巴豆醇选择性, 而复合相 TiO<sub>2</sub> 载体既可增加 Au 的催化活性, 又可提高巴豆醇选择性. 此外, 高温还原能促进 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂对 C=O 的选择性加氢, 当还原温度为 500 °C 时, 产物中巴豆醇是丁醛的 2.7 倍.

**关键词:** 金; 二氧化钛; 负载型催化剂; 巴豆醛; 选择性加氢; 巴豆醇; 晶相转化

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Au Catalysts Supported on Titania with Different Crystal Phases for Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde

XIE Guanqun<sup>1,2</sup>, LIU Xijing<sup>2</sup>, TAO Liping<sup>2</sup>, LU Jiqing<sup>2</sup>, LUO Mengfei<sup>2,\*</sup>, LI Xiaonian<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Institute of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China

<sup>2</sup> Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China

**Abstract:** Au catalysts supported on TiO<sub>2</sub> with different crystal phases were prepared by the deposition-precipitation method and evaluated for the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde. The influences of crystal phases of TiO<sub>2</sub> and reduction temperatures on Au/TiO<sub>2</sub> were investigated. It was found that the anatase phase favored the formation of crotyl alcohol (C=O hydrogenation). Compared with the pure phase (anatase or rutile), the mixed phase TiO<sub>2</sub> containing rutile and anatase could improve both the activity and the selectivity for crotyl alcohol. In addition, higher reduction temperature in H<sub>2</sub> also enhanced the hydrogenation of C=O bond. When the catalyst was reduced at 500 °C, the hydrogenation ratio of C=O bond (crotyl alcohol) to C=C bond (butanal) was 2.7.

**Key words:** gold; titania; supported catalyst; crotonaldehyde; selective hydrogenation; crotyl alcohol; phase transformation

自从 Haruta 等<sup>[1]</sup>发现纳米 Au 催化剂具有很高的 CO 氧化活性以来, Au 催化剂引起了人们的广泛关注. 近年来 Au 催化剂在选择性加氢方面的应用取得了一些进展, 如乙炔加氢生成乙烯<sup>[2,3]</sup>, 1,3-二丁烯选择性加氢生成 1-丁烯<sup>[4-7]</sup>等. 其中  $\alpha,\beta$ -不饱和醛酮选择性加氢生成  $\alpha,\beta$ -不饱和醇极具挑战性<sup>[8]</sup>, 一方面是  $\alpha,\beta$ -不饱和醇具有重要的工业应用价值, 另一方面该反应在热力学上不利于 C=O 加氢生成  $\alpha,\beta$ -不饱和醇. 因此, 如何提高  $\alpha,\beta$ -不饱和醛酮中 C=O

的加氢能力一直受到学术界的关注. 目前, 关于 Au 催化剂催化  $\alpha,\beta$ -不饱和醛酮选择性加氢生成  $\alpha,\beta$ -不饱和醇有一些报道, 如丙烯醛选择性加氢生成丙烯醇<sup>[9,10]</sup>, 肉桂醛加氢选择性生成肉桂醇<sup>[11-13]</sup>等. 2004 年 Zanella 等<sup>[14]</sup>在研究 Au/TiO<sub>2</sub> 催化巴豆醛选择性加氢生成巴豆醇时, 发现 Au 颗粒大小影响催化剂活性, 但不改变各产物选择性, 并指出在 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂上 H<sub>2</sub> 的解离是决速步骤. 但他们没有报道 TiO<sub>2</sub> 载体晶相对 Au 催化剂性能的影响. 由于 TiO<sub>2</sub>

常有锐钛矿和金红石两种晶相,且在 500~750 °C 二者存在相转变过程<sup>[15,16]</sup>,而 TiO<sub>2</sub> 催化剂经常需要高温预处理,可能会改变 TiO<sub>2</sub> 中的晶相比例,因此很有必要考察 TiO<sub>2</sub> 晶相相变对催化剂性能的影响. 本文以含有不同锐钛矿和金红石晶相比例的 TiO<sub>2</sub> 为载体,制备了 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂,并将其用于巴豆醛选择性加氢反应,重点考察了 TiO<sub>2</sub> 晶相对 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用三种类型的 TiO<sub>2</sub>, 其中纯锐钛矿相是 Hombikat 公司的 UV100 型 TiO<sub>2</sub> (比表面积为 260 m<sup>2</sup>/g, 晶粒小于 5 nm), 记作 TiO<sub>2</sub>-A, 使用前于 120 °C 干燥过夜; 复合相载体是 Degussa 公司的 P25 型 TiO<sub>2</sub> (比表面积为 50 m<sup>2</sup>/g, 颗粒约 20 nm, 锐钛矿和金红石的比例为 90:10), 使用前高温处理, 以改变样品中的锐钛矿相与金红石相比例, 焙烧温度分别为 400, 600 和 700 °C, 所得到的载体分别记作 P25-400, P25-600 和 P25-700; 纯金红石相是由 P25 型 TiO<sub>2</sub> 经过 800 °C 焙烧得到的 (比表面积为 9 m<sup>2</sup>/g, 颗粒约 130 nm), 记作 TiO<sub>2</sub>-R.

以上述制得的 TiO<sub>2</sub> 为载体, 采用沉积-沉淀法制备 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂<sup>[14]</sup>. 取浓度为 1 mg/ml 的 HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (上海久岳化工厂) 溶液 100 ml, 在 70 °C 用 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值至 7.0, 然后在搅拌状态下加入 1.0 g TiO<sub>2</sub> 载体, 恒温搅拌 2 h 后离心和抽滤, 最后在 100 °C 真空干燥过夜, 即得到新鲜 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂.

### 1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 实验在 PANalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K<sub>α</sub> 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 3°/min. 拉曼 (Raman) 光谱在 Renishaw 公司 RM1000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪上测定, 激光波长 514 nm, 扫描范围 1000~200 cm<sup>-1</sup>. 比表面积采用 Quantachrome 公司 Autosorb-1 型 N<sub>2</sub> 物理吸附仪于 -196 °C 下测定, 采用 BET 公式计算比表面积. TiO<sub>2</sub> 载体颗粒的大小由 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电镜 (SEM) 观测, 工作电压为 5 kV, 样品做导电预处理. Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Au 颗粒的大小和形貌由

JEOL 公司 JEM-2000EX 型透射电镜 (TEM) 观测, 加速电压为 120 kV. 测试前, 研磨样品并在无水乙醇中超声扩散, 然后取上层液涂于铜网上. 催化剂中 Au 含量采用美国热电公司的 Iris Intrepidz 型 ICP 等离子发射光谱仪测定, Au/TiO<sub>2</sub> 样品用适量王水溶解后过滤并稀释.

### 1.3 催化剂评价

催化剂在自建固定床 (内径 8 mm) 催化反应装置上进行活性评价<sup>[17]</sup>, 催化剂用量为 100 mg, 石英砂稀释, 反应前用 6% H<sub>2</sub>-94% N<sub>2</sub> 混合气在不同温度下还原 90 min (气体经 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 除氧和 5A 分子筛除水, 总气体流量为 50 ml/min). 反应温度为 120 °C, 用氢气将巴豆醛带入反应器中, H<sub>2</sub> 流量 26 ml/min. 除盛放巴豆醛的饱和器置于冰浴中 (巴豆醛分压为 1.6 kPa) 外, 整个管道系统恒温 60 °C. 产物分析采用日本岛津公司的 2014 型气相色谱仪, FID 检测器, 色谱柱为 DB-WAX (J&W Scientific, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 柱温为 90~200 °C 程序升温. 作为对照实验, 将新鲜 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂先在空气中于 400 °C 焙烧 3 h, 然后进行催化性能评价, 以考察不同气氛预处理对催化剂性能的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 载体和 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的物化性质

表 1 为不同 TiO<sub>2</sub> 载体和 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的物化性质. 从表 1 可见, 焙烧温度对 TiO<sub>2</sub> 载体比表面积有明显影响, 温度越高比表面积越小. 图 1 为不同 TiO<sub>2</sub> 载体的 XRD 和 Raman 图谱. 由图 1(a) 可见, TiO<sub>2</sub>-A 为单一的锐钛矿晶相, TiO<sub>2</sub>-R 为单一的金红石晶相. 800 °C 以下处理的 P25 型 TiO<sub>2</sub> 均为混合晶相, 其中在 600~700 °C 之间 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿相变为金红石相. 当焙烧温度低于 600 °C 时, 锐钛矿的 XRD 衍射峰明显强于金红石的衍射峰, 表明样品以锐钛矿晶相为主; 当焙烧温度高于 700 °C 时, 金红石的 XRD 衍射峰强于锐钛矿的衍射峰, 表明样品以金红石晶相为主. 图 1(b) 的 Raman 谱结果与 XRD 一致. 利用 Raman 光谱可以计算出 TiO<sub>2</sub> 中锐钛矿和金红石之间的比例<sup>[18]</sup>. 根据文献, 拟合 Raman 光谱中位于 398 和 449 cm<sup>-1</sup> 处峰面积比值, 得到 P25 型 TiO<sub>2</sub> 经不同温度焙烧后锐钛矿和金红石晶相含量, 结果见表 1. 由表 1 可知, 随着 P25 型

表 1 不同晶相 TiO<sub>2</sub> 载体和 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的物化性质  
Table 1 Physicochemical properties of TiO<sub>2</sub> supports and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts

Catalyst	Support			Au loading (%)	Au diameter <sup>b</sup> (nm)
	Calcination temperature (°C)	<i>A</i> <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> /g)	Phase composition <sup>a</sup>		
Au/TiO <sub>2</sub> -A	120	260	100% anatase	2.4	4
Au/P25-400	400	48	91.6% anatase, 8.4% rutile	2.8	3
Au/P25-600	600	40	88.7% anatase, 11.3% rutile	2.5	3
Au/P25-700	700	20	22.8% anatase, 77.2% rutile	2.6	4
Au/TiO <sub>2</sub> -R	800	9	100% rutile	0.8	4

<sup>a</sup> Calculated from the ratio of Raman bands at 398 and 449 cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Determined by TEM.

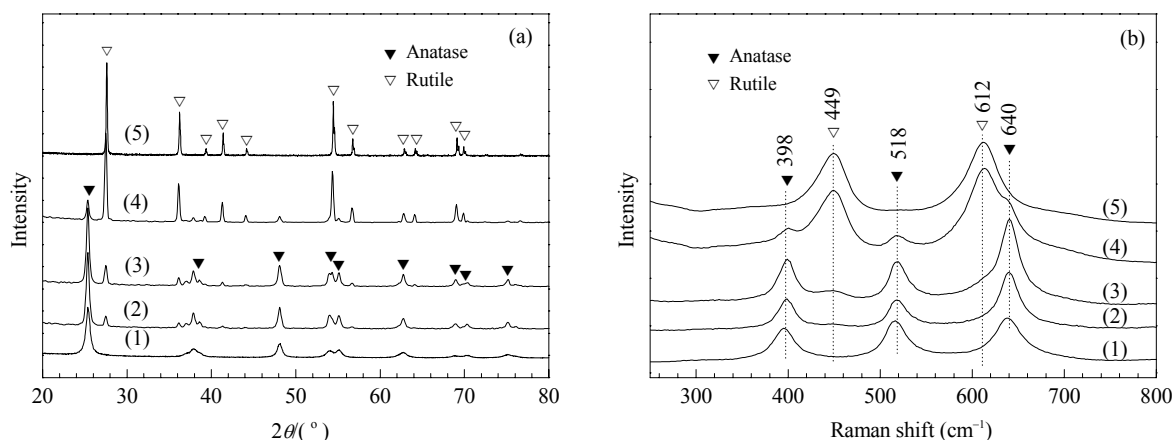


图 1 不同 TiO<sub>2</sub> 载体的 XRD 谱 (a) 和 Raman 谱 (b)

Fig. 1. XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of TiO<sub>2</sub> with different crystal phases. (1) TiO<sub>2</sub>-A; (2) P25-400; (3) P25-600; (4) P25-700; (5) TiO<sub>2</sub>-R.

TiO<sub>2</sub> 的焙烧温度升高, 金红石晶相含量逐渐增加, 与文献基本一致. 此外, 在 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱中, 没有看到明显的 Au 颗粒衍射峰, 这可能是由于催化剂上的 Au 颗粒比较小或高度分散.

图 2 为不同 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 照片. 由图 2(b) 可见, 虽然 Au/TiO<sub>2</sub>-R 催化剂中的 TiO<sub>2</sub> 载体颗粒很大 (约 130 nm)、比表面积很小 (9 m<sup>2</sup>/g), 但 Au 颗粒粒径在 2~5 nm, 接近于 Au/P25-600 催化剂,

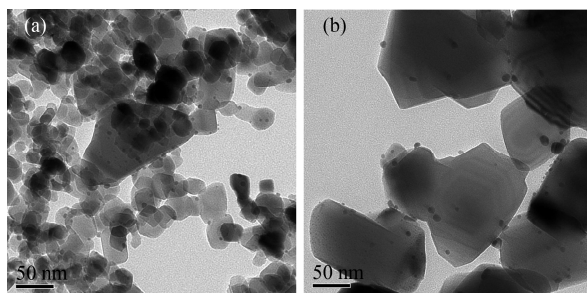


图 2 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 照片

Fig. 2. TEM images of Au/P25-600 (a) and Au/TiO<sub>2</sub>-R (b) catalysts.

见图 2(a). 其它 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂也都具有类似大小的 Au 颗粒, 见表 1. 由此可见, 采用 NaOH 沉积-沉淀法可以得到超细 Au 颗粒的催化剂 (小于 5 nm), 且 Au 颗粒粒径不随载体晶相和比表面积变化. Sinha 等<sup>[19]</sup>指出, 粒径小于 5 nm 的 Au 颗粒具有较好的催化性能.

## 2.2 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂上巴豆醛选择性加氢反应

图 3 是 Au/P25-600 催化剂上巴豆醛选择性加氢反应的结果. 由图 3 可见, 初始巴豆醛转化率为 50% 左右, 随后逐渐降低并稳定在约 10%; 稳态产物中主要有巴豆醇 (约 60%)、丁醛 (约 30%)、丁醇 (约 3%) 以及一些裂解和聚合产物 (约 5%), 且各种产物的比例相对稳定, 几乎不随催化活性和反应时间的变化而变化. 其它催化剂如 Au/P25-400 和 Au/P25-700 也具有类似的催化特性. Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有稳定的巴豆醇选择性 (C=O 加氢) 的原因可能有两个: 一是巴豆醛在 Au 催化剂上的反应模式, 二是 Au 解离 H<sub>2</sub> 的能力. Zanella 等<sup>[14]</sup>指出, 巴豆醛

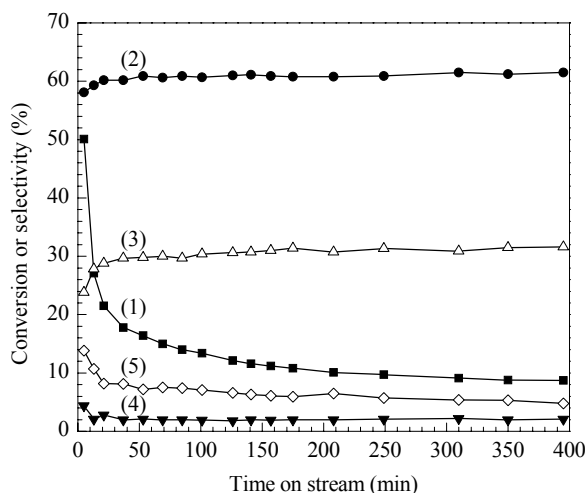


图 3 Au/P25-600 催化剂的巴豆醛加氢性能

Fig. 3. Crotonaldehyde hydrogenation over Au/P25-600 catalyst. (1) Crotonaldehyde conversion; (2) Crotyl alcohol selectivity; (3) Butanal selectivity; (4) Butanol selectivity; (5) Others selectivity. Reaction conditions: reduction temperature 300 °C, reaction temperature 120 °C, space velocity 15 600 h<sup>-1</sup>.

在 Au/TiO<sub>2</sub> 上为多金属位的混合型吸附 ( $\eta_4$  或  $\eta_5$ ), 即 C=O 和 C=C 一起吸附在 Au 催化剂上, 这样会形成 C=O 和 C=C 之间的竞争加氢. 我们认为, 在 Au/P25-600 催化剂上进行巴豆醛加氢反应, 巴豆醛中的 C=O 和 C=C 加氢是一对平行反应, 且二者平衡常数之比为定值, 可以保持产物中巴豆醇和丁醛的比例不变. 另外, 由于在 Au 催化剂上 H<sub>2</sub> 的解离是决速步骤<sup>[20]</sup>, 当 H<sub>2</sub> 解离后, 可以迅速按照一定比例与巴豆醛中的 C=O 或 C=C 反应. 因此, 随着反应时间延长, 虽然 Au 催化剂活性由于积炭而下降, 但只要没有被覆盖的 Au 能够解离 H<sub>2</sub>, 则随后对 C=O 或 C=C 的加氢就以一定比例进行, 即产物选择性不随 Au 催化活性的变化而变化.

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 晶相结构对 Au/TiO<sub>2</sub> 催化性能影响

表 2 给出了不同晶相的 TiO<sub>2</sub> 载体对 Au 催化巴豆醛加氢性能的影响, 催化剂还原温度为 300 °C, 所有数据均是稳态条件下获得的. 由于 TiO<sub>2</sub> 晶相不同, Au 负载量有差异, 因此采用催化剂比活性  $A$  ( $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$ ) 来比较各催化剂性能,  $A = aF/\omega$ , 其中  $a$  是巴豆醛转化率 (%),  $F$  是巴豆醛进料量 ( $\mu\text{mol}/\text{s}$ ),  $\omega$  是 Au 质量 (g). 由表 2 可见, 随着金红石晶相含量的升高, Au 催化剂比活性和巴豆醇选择性均先升高后降低. 相对于纯锐钛矿相或金红石相 TiO<sub>2</sub> 载体, 复合相 TiO<sub>2</sub> 载体负载 Au 催化剂不但具有较高的活

表 2 不同晶相的 TiO<sub>2</sub> 载体对 Au 催化巴豆醛加氢性能的影响

Table 2 Effect of TiO<sub>2</sub> support with different crystal phases on crotonaldehyde hydrogenation over Au/TiO<sub>2</sub> catalysts in steady-state regime

Catalyst	Selectivity (%)		Activity ( $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$ )
	Crotyl alcohol	Butanal	
Au/TiO <sub>2</sub> -A	55.7	33.2	5.1
Au/P25-400	60.7	29.9	9.9
Au/P25-600	60.9	31.3	12.7
Au/P25-700	58.4	31.3	9
Au/TiO <sub>2</sub> -R	46.9	43.2	8.2

Reaction conditions are the same as in Fig. 3.

性, 而且还提高了巴豆醇选择性. Zhang 等<sup>[21]</sup>在研究 TiO<sub>2</sub> 晶相对光催化性能影响时, 也发现复合相 TiO<sub>2</sub> 具有较高的催化活性.

比较三种复合相载体可以发现, 锐钛矿含量较高的催化剂 (Au/P25-400 和 Au/P25-600) 具有更高的巴豆醇选择性. 比较两个纯相载体负载的催化剂 Au/TiO<sub>2</sub>-A 和 Au/TiO<sub>2</sub>-R, 前者的巴豆醇选择性较高. 这进一步表明锐钛矿成分能促进 C=O 加氢, 有利于提高巴豆醇选择性.

尽管不同 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂上巴豆醛选择性加氢性能的差异, 也可能是由于 Au 颗粒大小和形貌不同而造成的, 但由 TEM 结果可见, 各种 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Au 颗粒大小基本保持在 3~5 nm, 不随载体晶相和比表面积而改变. 因此载体 TiO<sub>2</sub> 晶相组成是影响 Au/TiO<sub>2</sub> 上巴豆醛加氢性能的主要原因. Claus 等<sup>[22]</sup>在研究 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂对巴豆醛选择性加氢时, 发现不同晶相载体吸附巴豆醛及其加氢产物能力不同, 从而导致产物不同. 当复合相 P25 负载 Pt 时, 吸附巴豆醛能力较强, 且巴豆醇相对容易脱附, 因此 Pt/P25 催化剂具有较高的催化活性和巴豆醇选择性. 另外, Su 等<sup>[23]</sup>在研究不同温度焙烧的 TiO<sub>2</sub> 的表面酸碱性时, 指出金红石相 TiO<sub>2</sub> 表面的碱性较强 (含有较多的 OH 基团), 而锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 表面富含 L 酸. Campo 等<sup>[24]</sup>研究了 Au/CeO<sub>2</sub> 对巴豆醛的选择性加氢, 发现载体表面过多的 OH 基团不利于 C=O 加氢, 而载体表面的 L 酸会促进产物聚合. 综上所述可推测, 纯金红石相和纯锐钛矿相均不利于巴豆醇的生成, 而复合相 TiO<sub>2</sub> 负载的 Au 催化剂则具有较好的巴豆醇选择性.

## 2.4 H<sub>2</sub> 还原温度对 Au/TiO<sub>2</sub> 催化性能的影响

图 4 为还原温度对 Au/P25-600 催化剂巴豆醛加氢反应性能的影响, 反应数据为稳态条件下获得. 由图 4 可见, 随着还原温度的升高, 巴豆醛转化率逐渐降低, 这可能是由于 Au 颗粒随着还原温度升高而增大<sup>[14,24]</sup>, 降低了解离 H<sub>2</sub> 的能力, 导致催化活性下降. 而巴豆醇选择性随着还原温度的升高先增加后降低, 在 500 °C 还原时达到最大值 (68.0%), 巴豆醇生成量是丁醛的 2.7 倍. 较高温度还原的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂有利于提高巴豆醇选择性, 可能是因为 Au 和载体 TiO<sub>2</sub> 之间产生强相互作用, 即 SMSI 机理<sup>[25]</sup>, 从而促进了 C=O 的加氢.

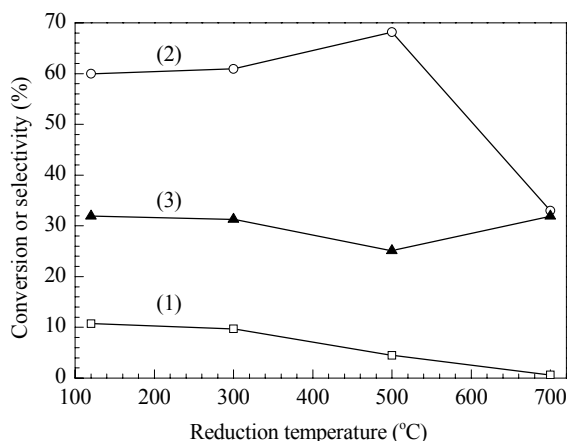


图 4 还原温度对 Au/P25-600 催化剂性能的影响

**Fig. 4.** Effect of reduction temperature on crotonaldehyde hydrogenation over Au/P25-600 catalyst in steady-state regime. (1) Crotonaldehyde conversion; (2) Crotyl alcohol selectivity; (3) Butanal selectivity. Reaction conditions: reaction temperature 120 °C; space velocity 15 600 h<sup>-1</sup>.

为了对比, 我们将新鲜 Au/P25-600 催化剂先在空气中于 400 °C 焙烧处理, 再进行活性评价. 结果发现, 巴豆醇选择性略有下降, 但仍为主要产物, 但巴豆醛转化率只有原来的 20%. 这表明直接还原新鲜 Au 催化剂的效果更好.

据文献<sup>[14]</sup>报道, H<sub>2</sub> 还原温度只影响 Au/TiO<sub>2</sub> 的催化活性, 不改变巴豆醇选择性. 但本文结果表明, 还原温度不仅影响 Au/TiO<sub>2</sub> 的催化活性, 还改变了巴豆醇选择性. 这可能是由于文献<sup>[14]</sup>对原料 P25 型 TiO<sub>2</sub> 只是在 120 °C 干燥处理, 而本文却进行了高温处理, 改变了其中锐钛矿和金红石晶相之间的比例, 因此导致相应 Au 催化剂性能有所差异.

## 2.5 空速对 Au/TiO<sub>2</sub> 催化性能的影响

图 5 示出了空速对 Au/P25-600 催化剂性能的影响, 还原温度为 300 °C, 反应数据在稳态条件下获得. 由图 5 可见, 随着空速的升高, 巴豆醛转化率逐渐降低, 而巴豆醇选择性略有增加 (55%~60%). 但产物中巴豆醇含量都约为丁醛的 2 倍, 不受空速影响, 这进一步表明 C=O 加氢和 C=C 加氢是平行反应, 二者在产物中比例保持不变. 如果以比活性衡量催化剂活性, 则催化活性随空速增加先升高后降低, 在 156 00 h<sup>-1</sup> 时达到最大 (约 12 μmol/(s·g)).

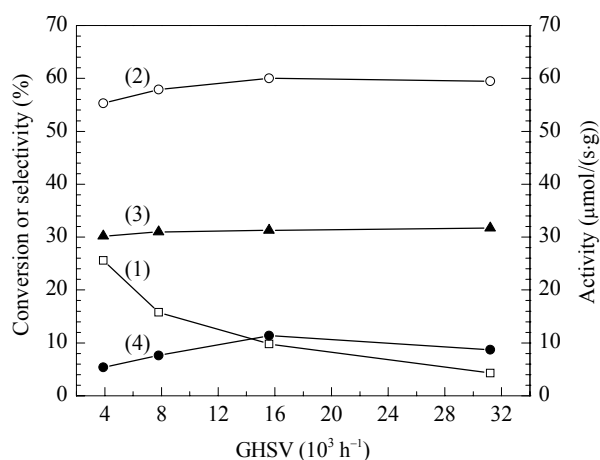


图 5 空速对 Au/P25-600 催化性能的影响

**Fig. 5.** Effect of space velocity on crotonaldehyde hydrogenation over Au/P25-600 catalyst in steady-state regime. (1) Crotonaldehyde conversion; (2) Crotyl alcohol selectivity; (3) Butanal selectivity; (4) Catalytic activity. Reaction conditions: reduction temperature 300 °C, reaction temperature 120 °C.

## 3 结论

利用沉积-沉淀法制备出 Au 颗粒为 3~5 nm 的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂, Au 颗粒不受 TiO<sub>2</sub> 载体的晶相和比表面积的影响. TiO<sub>2</sub> 载体的晶相组成影响 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂的巴豆醛加氢性能, 纯锐钛矿晶相比纯金红石相更有利于提高巴豆醇选择性, 而复合相 TiO<sub>2</sub> 既提高了 Au/TiO<sub>2</sub> 的催化活性, 又增加了巴豆醇选择性.

## 参 考 文 献

- 1 Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J Catal*, 1989, **115**: 301
- 2 Jia J F, Haraki K, Kondo J N, Domen K, Tamaru K. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 11153
- 3 Choudhary T V, Sivadinarayana C, Datye A K, Kumar D, Goodman D W. *Catal Lett*, 2003, **86**: 1

- 4 Okumura M, Akita T, Haruta M. *Catal Today*, 2002, **74**: 265
- 5 Zhang X, Shi H, Xu B Q. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**: 7132
- 6 Zhang X, Shi H, Xu B Q. *Catal Today*, 2007, **122**: 330
- 7 Hugon A, Delannoy L, Louis C. *Gold Bull*, 2008, **41**: 127
- 8 Boudart M. *Nature*, 1994, **372**: 320
- 9 Claus P, Hofmeister H, Mohr C. *Gold Bull*, 2004, **37**: 181
- 10 Mohr C, Hofmeister H, Radnik J, Claus P. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**: 1905
- 11 Milone C, Tropeano M L, Gulino G, Neri G, Ingoglia R, Galvagno S. *Chem Commun*, 2002: 868
- 12 Milone C, Crisafulli C, Ingoglia R, Schipilliti L, Galvagno S. *Catal Today*, 2007, **122**: 341
- 13 Milone C, Trapani M C, Galvagno S. *Appl Catal A*, 2008, **337**: 163
- 14 Zanella R, Louis C, Giorgio S, Touroude R. *J Catal*, 2004, **223**: 328
- 15 Li M J, Feng Z C, Xiong G, Ying P L, Xin Q, Li C. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 8107
- 16 Li C, Li M J. *J Raman Spectrosc*, 2002, **33**: 301
- 17 王月娟, 王雪俐, 谢冠群, 鲁继青, 金炜阳, 刘西敬, 罗孟飞. 催化学报 (Wang Y J, Wang X L, Xie G Q, Lu J Q, Jin W Y, Liu X J, Luo M F. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 482
- 18 Zhang J, Li M J, Feng Z C, Chen J, Li C. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 927
- 19 Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, Haruta M. *Top Catal*, 2004, **29**: 95
- 20 Hammer B, Norskov K. *Nature*, 1995, **376**: 238
- 21 Zhang J, Xu Q, Feng Z C, Li M J, Li C. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 1766
- 22 Claus P, Schimpf S, Schödel R, Kraak P, Mörke W, Hönicke D. *Appl Catal A*, 1997, **165**: 429
- 23 Su W G, Zhang J, Feng Z C, Chen T, Ying P L, Li C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 7710
- 24 Campo B, Volpe M, Ivanova S, Touroude R. *J Catal*, 2006, **242**: 162
- 25 Dandekar A, Vannice M A. *J Catal*, 1999, **183**: 344