

以一氧化二氮或氧气为氧化剂的丙烯环氧化催化反应

王 野, 朱文明, 张庆红

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

摘要: 丙烯环氧化制环氧丙烷是催化领域的最关键的挑战之一. 本文对作者等近年来开展的以一氧化二氮为氧化剂的铁催化体系和以氧气为氧化剂的铜催化体系的研究进展进行了综述. 在这两类催化体系中, 碱金属离子(特别是 K^+) 的修饰作用均是获得较高环氧丙烷选择性的关键. 碱金属离子通过调变催化剂中铁或铜物种的分散度、配位环境和酸碱性等, 实现了对反应途径的调控, 使反应朝着有利于环氧丙烷生成的方向进行. 活性金属组分(铁或铜)与氧化剂(一氧化二氮或氧气)间的特定的组合对丙烯环氧化反应的发生也起着重要作用. 推测在两类催化体系中, 氧化剂均在具有特定结构和价态的铁或铜活性位上活化, 产生导致丙烯环氧化反应发生的亲电性活性氧物种.

关键词: 一氧化二氮; 氧气; 丙烯; 环氧化; 环氧丙烷; 铁催化剂; 铜催化剂

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Catalytic Epoxidation of Propylene Using Nitrous Oxide or Oxygen as Oxidant

WANG Ye^{*}, ZHU Wenming, ZHANG Qinghong

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

Abstract: The epoxidation of propylene to propylene oxide is one of the most challenging research targets in catalysis. This review highlights our recent studies on the epoxidation of propylene by nitrous oxide and oxygen catalyzed by iron- and copper-based heterogeneous catalysts. For both iron- and copper-based catalysts, the modification with an alkali metal ion (especially K^+) plays pivotal roles in obtaining high selectivity to propylene oxide. Alkali metal ions may enhance the dispersion of iron and copper species, change their coordination environments, and regulate the surface acid and base properties, and thus contribute to the selective formation of propylene oxide. The unique combination of active metal component (iron or copper) and oxidant (nitrous oxide or oxygen) is also crucial for the epoxidation of propylene. We propose that the oxidant is activated on active iron or copper sites with peculiar structures and oxidation states, forming active oxygen species responsible for the epoxidation of propylene.

Key words: nitrous oxide; oxygen; propylene; epoxidation; propylene oxide; iron-based catalyst; copper-based catalyst

环氧丙烷(PO)目前仅次于聚丙烯和丙烯腈而成为丙烯的第三大衍生物, 是非常重要的基本有机化工原料, 位列全球最大的 50 种化学品之一^[1]. 由于 PO 广泛应用于轻工、制药、食品和纺织等行业,

年需求量不断增大. 目前, PO 的工业生产方法主要为氯醇法和间接氧化法(又称过氧化法或 Halcon 共氧化法)^[2]. 氯醇法每生产 1 t PO 排放 40 t 以上含 $CaCl_2$ 和 1, 2-二氯丙烷等的废水, 带来严重的环

收稿日期: 2008-07-31.

联系人: 王 野. Tel: (0592)2186156; Fax: (0592)2183047; E-mail: wangye@xmu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20625310, 20773099, 20433030); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2003CB615803, 2005CB221408).

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

境问题. 间接氧化法也是一个原子经济性不高的过程, 其经济性受大量的联产品决定, 且该过程工艺复杂, 投资巨大.

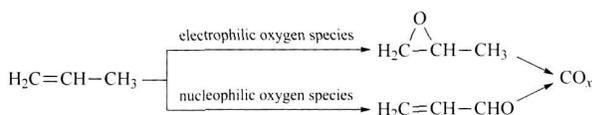
环境问题和资源问题已经成为 21 世纪人类所共同面临的严重而深刻的挑战. 建立原子经济性高的丙烯环氧化绿色催化反应过程以代替现有的污染严重或联产品较多的传统化学过程, 已迫在眉睫. 利用 H_2O_2 为氧化剂实施丙烯的催化环氧化, 由于副产物为水, 是典型的绿色化学过程. 近年来, 通过科研工作者的不懈努力, 在以 H_2O_2 为氧化剂的丙烯环氧化催化剂研制方面已取得突出进展. 特别是钛硅分子筛(如 TS-1)催化剂在以 H_2O_2 为氧化剂的丙烯环氧化反应中的成功应用为 PO 的合成开辟了一条新的绿色催化途径^[3]. 针对 H_2O_2 成本仍太高的问题, 人们随后开展了许多侧重于如何在反应体系中原位合成 H_2O_2 并用于丙烯环氧化反应的研究. Dow 与 BASF 公司采用葱醌法原位合成 H_2O_2 并用于 PO 生产, 这一集成化学过程极大地缩减了 H_2O_2 的成本, 使得经由 H_2O_2 的丙烯催化环氧化反应的工业化成为可能. 最近, 在比利时 Antwerp 即将建成的一套 PO 生产装置就采用这种集成工艺, 年生产能力达 $30 \times 10^5 \text{ t}^{[4]}$. 将 Pd, Pt 等贵金属担载在 TS-1 分子筛表面, 可直接在 TS-1 表面由 H_2 和 O_2 原位生成 H_2O_2 , 并可在该催化剂上实现丙烯液相环氧化反应^[5-7]. 若采用超临界 CO_2 代替通常使用的甲醇等作为溶剂, 可大大降低该体系因 H_2 和 O_2 混合带来的风险^[8].

除上述液-固多相催化体系外, 针对以 H_2O_2 为氧化剂的丙烯环氧化均相催化体系也有许多研究报道, 其中以多金属氧酸盐催化剂的工作较为突出^[9]. 2001 年奚祖威等^[10] 提出的反应控制相转移催化体系, 可克服传统的均相催化剂回收难的问题, 具有很好的创新意义.

气-固相催化环氧化可以避免因使用甲醇等有机溶剂所带来的环境问题, 是更为理想的绿色化学过程. 研究人员采用 Au/ TiO_2 和 Au/含钛分子筛等催化剂, 实现了 H_2 和 O_2 共存下的丙烯气相环氧化反应, 获得了 90% 以上的 PO 选择性^[11-20]. 由于同时还涉及到金催化这一研究热点, 该体系引起了国内外的广泛关注^[2]. 为了解决该体系存在的丙烯转化率低($< 5\%$)、 H_2 利用率低和催化剂失活快等问题, 人们近几年来对该体系进行了多方位的改进. 如采用 CsCl 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等碱金属或碱土金属盐修

饰^[12, 17], 可以中和催化剂表面的酸性位, 进一步提高 PO 选择性; 采用大孔道结构的三维蠕虫状含钛介孔分子筛作为载体^[17, 18], 可克服传质的限制; 通过对催化剂表面进行硅烷化处理^[17, 19], 可增强催化剂表面的疏水性, 使 PO 更容易脱附; 在反应气中添加三甲胺以毒化载体上孤立的 Lewis 酸性位 Ti^{4+} , 可抑制 PO 的后续转化, 同时也可抑制 H_2 在 Au 颗粒表面上的燃烧, 提高 H_2 利用率和催化剂的稳定性^[20]. 例如, 在经三甲基硅烷处理的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Au/}$ 三维蠕虫状含钛介孔分子筛催化剂上, 在 $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ 反应混合气中添加 0.001% ~ 0.002% 的三甲胺, 反应 5 h 后丙烯转化率仍可保持初始转化率的 80%, PO 选择性和 H_2 利用率几乎保持不变^[20]. 在 250 °C 和含微量三甲胺的 $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ 气氛中再生后的催化剂显示了更为优异的催化性能, 在 150 °C 反应 250 min, 丙烯转化率为 8.5%, PO 选择性为 91%, H_2 利用率约为 30%, PO 时空收率为 1.1 ~ 1.4 $\text{mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})^{[20]}$.

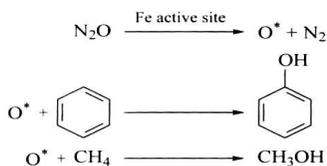
显然, 以 O_2 为氧化剂的丙烯环氧化催化反应是最理想的生产 PO 的过程. 在以 O_2 为氧化剂的 Ag 催化剂上的乙烯环氧化反应已工业化数十年, 然而迄今尚未发现以 O_2 为氧化剂时可实现丙烯环氧化的高效催化剂^[2]. 一般认为, 丙烯环氧化的主要难点表现在以下两个方面: (1) 由于丙烯分子中的甲基氢较为活泼, 因而在大多数催化剂表面丙烯易被氧化为丙烯醛, 并可能进而深度氧化为 CO 和 $\text{CO}_2(\text{CO}_x)$; (2) 在许多催化剂上, PO 极易发生异构化、聚合或连续氧化等反应. 因此, 要获得高的 PO 选择性, 既需要抑制丙烯分子中甲基氢的氧化, 还需要防止 PO 的后续的反应. 由图式 1 可知, 构建能生成亲电性活性物种的催化体系, 是实现丙烯环氧化反应的关键. 近几年来, 本研究小组较系统地开展了丙烯环氧化多相催化体系的构建方面的研究工作, 本文主要对其中颇具特色的以 N_2O 为氧化剂的 Fe 催化体系和以 O_2 为氧化剂的 Cu 催化体系作简要综述.



图式 1 丙烯选择氧化的主要反应途径
Scheme 1 Main reaction pathways for selective oxidation of propylene

1 以 N₂O 为氧化剂的催化体系

N₂O 是一种温室气体, 工业上己二酸的生产过程中副产大量的 N₂O, 造成环境污染. 若能以 N₂O 作为氧化剂实施选择氧化反应, 则可以充分利用这些 N₂O, 消除因 N₂O 排放造成的环境污染和温室效应. 而且反应副产物仅为 N₂, 属环境友好过程. N₂O 作为一种温和的氧化剂, 在一些选择氧化反应中已表现出独特的反应性. 一个著名的例子是, 在 Fe-ZSM-5 催化剂上, N₂O 可选择氧化苯一步制得苯酚, 因可获得很高的苯酚选择性, 该过程已引起人们极大的兴趣, 且一度由 Solutia 公司实施了中试^[21]. N₂O/Fe-ZSM-5 体系还对丙烷选择氧化或氧化脱氢反应表现出了较好的催化性能^[22]. 我们也曾报道以 N₂O 为氧化剂时, 在 FePO₄/MCM-41 催化剂上甲烷可以较高的选择性转化为甲醇等含氧化合物^[23]. 因此, N₂O 和 Fe 活性位的组合有利于产生导致苯和烷烃选择氧化的高选择性的活性氧物种(图式 2). Panov 等^[21] 将在 Fe-ZSM-5 催化剂上由 N₂O 活化所产生的有利于苯氧化为苯酚的氧物种称为“ α -oxygen”. 有关 Fe 活性位的结构(单核还是双核)和“ α -oxygen”的本质(O⁻ 还是 Fe=O 或 O₂²⁻) 仍存在分歧^[24~27]. Panov 曾提及 N₂O/Fe-ZSM-5 体系可能和单加氧酶(如甲烷单加氧酶)有某些相似之处. 单加氧酶可以在温和条件下进行催化烷烃选择氧化和烯烃环氧化等反应. 模拟单加氧酶体系构建高效均相或多相选择氧化催化剂无疑是一个极其重要的研究方向.



图式 2 铁催化剂上以 N₂O 为氧化剂的苯和甲烷的选择氧化反应

Scheme 2 Selective oxidation of benzene and methane by N₂O over Fe-based catalysts

上述研究进展给了我们极大的启示, 可以预期这种由 N₂O 在 Fe 活性位上分解生成的亲电性的氧物种应该同样可以进攻丙烯的双键使其生成环氧丙烷. 然而, 在本小组工作之前所开展的以 N₂O 为氧化剂的丙烯环氧化方面的研究甚少^[28]. 因此, 我们系统地开展了以 N₂O 为氧化剂、以 Fe 为催化活性

中心的丙烯环氧化反应催化体系的研究^[29~35].

在研究中, 我们主要采用具有较大比表面积和规整六方孔道结构的介孔分子筛 SBA-15 为载体以获得具有较高分散度的 Fe 物种. 研究发现, 在 FeO_x/SBA-15 催化剂上 C₃H₆ 和 N₂O 反应的主产物为丙烯醛、丙烯醇和丙醛等, 几乎没有 PO 生成. 然而催化剂经碱金属盐(特别是 K⁺)修饰后, 主产物转变为 PO, 且 C₃H₆ 转化率亦因碱金属盐的添加而大幅提升(图 1)^[29]. 由此可见, 碱金属盐的修饰对 PO 的生成起着至关重要的作用(图式 3). 我们对以各种过渡金属元素为活性组分的催化剂进行了比较研究, 发现 Fe 催化剂表现出十分独特的性能(表 1)^[31], 即 N₂O 和 Fe 活性位的组合对丙烯环氧化反应十分独特.

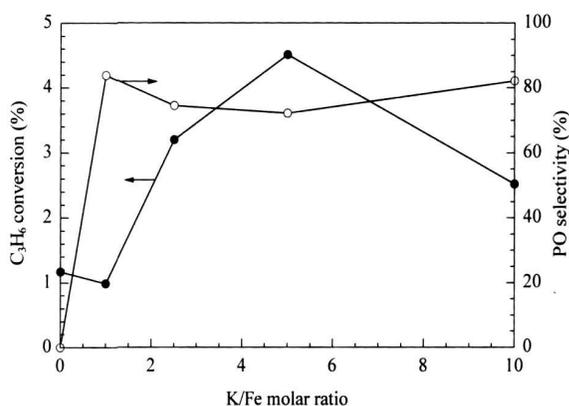
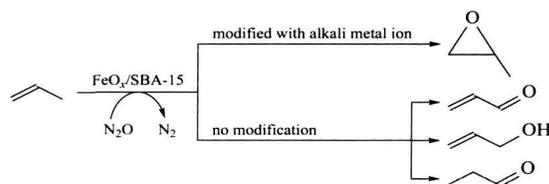


图 1 经 KCl 修饰的 FeO_x/SBA-15 催化剂中 K/Fe 摩尔比对以 N₂O 为氧化剂的丙烯环氧化反应催化性能的影响

Fig 1 Effect of K/Fe molar ratio on catalytic performance of KCl modified FeO_x/SBA-15 catalysts for propylene epoxidation using N₂O as oxidant

(Reaction conditions: $p(\text{C}_3\text{H}_6) = 2.5 \text{ kPa}$, $p(\text{N}_2\text{O}) = 25.3 \text{ kPa}$, $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$, $W = 0.2 \text{ g}$, $F = 60 \text{ mL/min}$, time on stream = 30 min.)



图式 3 FeO_x/SBA-15 催化剂经碱金属离子修饰前后主要氧化反应产物

Scheme 3 Main oxidation products for the oxidation of propylene with N₂O over FeO_x/SBA-15 catalysts with and without alkali metal ion modification

通过对 Fe 含量、碱金属盐的种类及碱金属盐含量的优化, 我们发现 KCl-1%FeO_x/SBA-15 (K/Fe

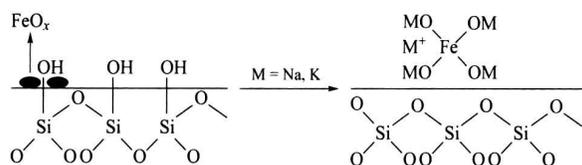
表 1 KCl 修饰前后 1%MO_x/SBA-15(M 为各种过渡金属) 催化剂在以 N₂O 为氧化剂的丙烯环氧化反应中的催化性能(K/M=1)

Table 1 Catalytic performance of various SBA-15-supported transition metal oxides (1% MO_x/SBA-15) with and without KCl modification for C₃H₆ oxidation by N₂O (K/M=1)

Metal	Without KCl		With KCl	
	Conversion (%)	PO selectivity (%)	Conversion (%)	PO selectivity (%)
V	0.21	0	< 0.01	0
Cr	0.17	0	0.13	0
Mn	0.03	0	0.04	0
Fe	1.17	0	0.99	84
Co	0.06	0	0.02	0
Ni	0.76	2.0	0.06	8.3
Cu	0.12	1.2	0.54	23
Ag	0.18	0	< 0.01	15
Au	0.03	13	0.03	0
Zn	< 0.01	0	< 0.01	20
Mo	< 0.01	0	< 0.01	43
W	< 0.01	0	0.10	0

Reaction conditions are the same as in Fig 1.

5) 催化剂表现出最佳的催化性能, 在 325 °C 时能获得 4.5% 的丙烯转化率和 72% 的 PO 选择性^[30]. 我们针对碱金属盐的作用开展了详细研究^[30]. UV-vis, XANES 及 Raman 等表征结果表明, KCl 提高了 Fe 物种的分散度, 并且使得 Fe 物种的配位状态发生改变, 即由氧化 Fe 小簇中 Fe 的八面体配位转化为四面体配位. 图式 4 中显示了由 K⁺ 所稳定的可能的四面体配位的 Fe 物种的结构, 我们推测这种四配位的 Fe 中心是以 N₂O 为氧化剂的丙烯环氧化反应的活性位^[30]. 然而, 必须指出的是, 位于分子筛 (MFI 或 MCM-41) 骨架中的四面体配位的 Fe 物种并不具有好的丙烯环氧化催化性能^[32], 因而除配位结构外, Fe 的微环境对 N₂O 的活化及丙烯环氧化亦非常关键. H₂-TPR 结果表明, KCl 抑制了氧化 Fe 小簇中晶格氧的反应性. 因为晶格氧



图式 4 FeO_x/SBA-15 经钾盐或钠盐修饰前后铁活性位的可能配位结构

Scheme 4 Possible coordination structure of iron in FeO_x/SBA-15 catalysts before and after modification with potassium or sodium salt

是亲核性氧物种, 易导致丙烯中甲基氢的氧化, 因而 KCl 的修饰可抑制甲基氢的氧化. NH₃-TPD 研究表明, 钾盐修饰也抑制了催化剂的酸性. 因为即使是弱的 Lewis 酸也会促进 PO 的异构化等反应, 因而可以理解碱金属盐的修饰有利于获得高的 PO 选择性. 由此可见, 碱金属盐所起的作用是多方面的.

进一步的研究表明, 钾盐修饰剂中共存阴离子的电子亲和势也是影响催化反应性能的重要因素之一^[33]. 阴离子的电子亲和势(Cl_{3.61} > F_{3.4} > Br_{3.36} > I_{3.06} > O_{1.46}) 越大, 可能由 N₂O 所产生的活性氧物种的亲电性越高, 表现出的催化性能就越好(表 2). 根据这一结果, 我们设计了不含 Cl⁻ 的硼修饰的 B-K⁺-1%FeO_x/SBA-15 (KAc 为前驱体) 催化剂, 并证实硼的修饰可大幅度提高催化性能(图 2)^[34,35]. 经过对 K/Fe 比与 B/K 比的进一步优化后得到, B-K⁺-1%FeO_x/SBA-15 (K/Fe=2.5, B/K=0.5) 催化剂呈现出较 KCl-FeO_x/SBA-15 更好的催化性能, 在 350 °C 时可获得 4.8% 的丙烯转化率和 79% 的 PO 选择性^[33]. 表征研究表明, 硼的引入使得 SBA-15 规整的孔道结构在碱金属离子修饰后仍能得到很好的保持, 这防止了 FeO_x 小簇的聚合, 有利于 PO 选择性的提高. 同时, 硼的引入降低了催化剂表面较弱的 Lewis 酸性和表面碱性, 抑制了产物 PO 的转化^[35]. 研究表明, 硼、碱金属离子和 Fe 物种三者之间合适的相互作用对提高丙烯环氧化反应性能起到至关重要的作用.

表 2 添加不同阴离子钾盐催化剂的丙烯环氧化催化性能

Table 2 Catalytic performance of different potassium salt-modified 1%FeO_x/SBA-15 catalysts

Potassium salt	Conversion (%)	PO selectivity (%)
KF	1.75	53
KCl	4.51	72
KBr	3.77	69
KI	1.36	35
KAc	0.99	33
KNO ₃	0.22	14

Reaction conditions are the same as in Fig 1.

丙烯环氧化气-固相催化体系存在的一个不可忽视的问题就是催化剂的失活. N₂O/Fe 催化剂也同样存在失活. 如图 3 所示, 不论 K⁺-1%FeO_x/SBA-15 还是 B-K⁺-1%FeO_x/SBA-15 催化剂, 随着反应时间的延长, 丙烯转化率均逐渐下降^[35]. 通过在含 O₂ 流中高温活化后, 催化性能可得以恢复, 这说明催化剂的失活可能是由于催化剂表面积炭引起

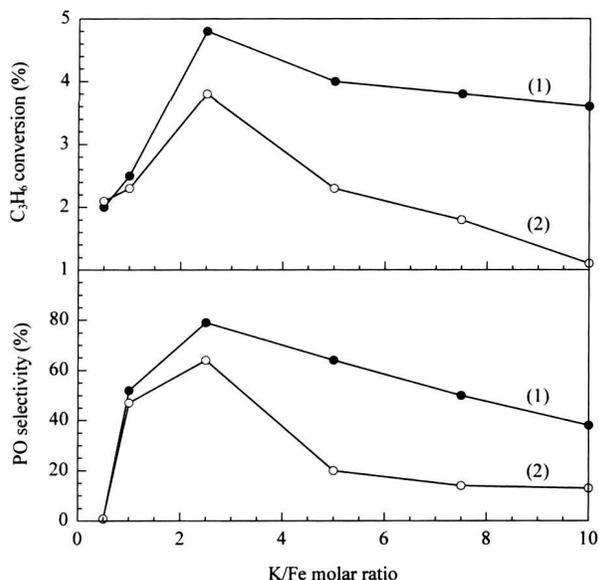


图 2 硼修饰对含不同 K/Fe 摩尔比的 $K^+-1\%FeO_x/SBA-15$ 催化剂的性能的影响

Fig 2 Effect of boron modification on catalytic performance of $K^+-1\%FeO_x/SBA-15$ catalysts with different K/Fe ratios (B/K=0.5)

(1) With B (2) Without B

(Reaction conditions: $W=0.2\text{ g}$, $p(C_3H_6)=2.53\text{ kPa}$, $p(N_2O)=25.3\text{ kPa}$, $F=60\text{ ml/min}$, $T=350\text{ }^\circ\text{C}$.)

的。据此,我们对反应体系进行了改进,如在反应气中添加少量的 O_2 或在催化剂中添加 CeO_2 进行修

饰以抑制积碳,这些改进手段对抑制催化剂的失活取得了一定的效果。例如,对于不添加 CeO_2 的 $B-K^+-1\%FeO_x/SBA-15$ ($K/Fe=2.5$, $B/K=0.5$) 催化剂,丙烯转化率下降较快,使用 0.7 g 催化剂反应 240 min ,丙烯转化率从 11% 下降至 4.7% (图 4);而对于 $Ce-B-K^+-1\%FeO_x/SBA-15$ ($Ce/B=0.3$, $K/Fe=2.5$, $B/K=0.5$) 催化剂,虽然初始的丙烯转化率有所下降,但其随着反应时间的延长失活缓慢,反应 240 min 后丙烯的转化率仍能维持在 5.5% 左右,且 PO 选择性维持在近 70% 。

除本小组外,还有多个研究小组近年来也开展了以 N_2O 为氧化剂、Fe 为催化活性位的丙烯环氧化方面的研究,这些工作大多集中在以 SiO_2 (硅胶) 为载体的体系,所使用的 Fe 含量一般较低(约 0.1%)^[36-38]。虽然不同工作中所报道的最优的碱金属盐的种类和含量不尽相同,但所有这些研究均表明,碱金属盐的修饰是获得较高 PO 选择性的必要条件^[36-38]。最近的报道显示^[38],在经 Rb_2SO_4 修饰的 $0.15\%FeO_x/SiO_2$ ($Rb/Fe=12$) 催化剂上,在 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 和极低的反应气流速(气体总流速 7.5 ml/min , $C_3H_6:N_2O:He=1:5:30$) 下反应 80 min ,可以获得 16.8% 的丙烯转化率和 59% 的 PO 选择性,但该催化剂的失活问题依然严重。针对以 N_2O 为氧

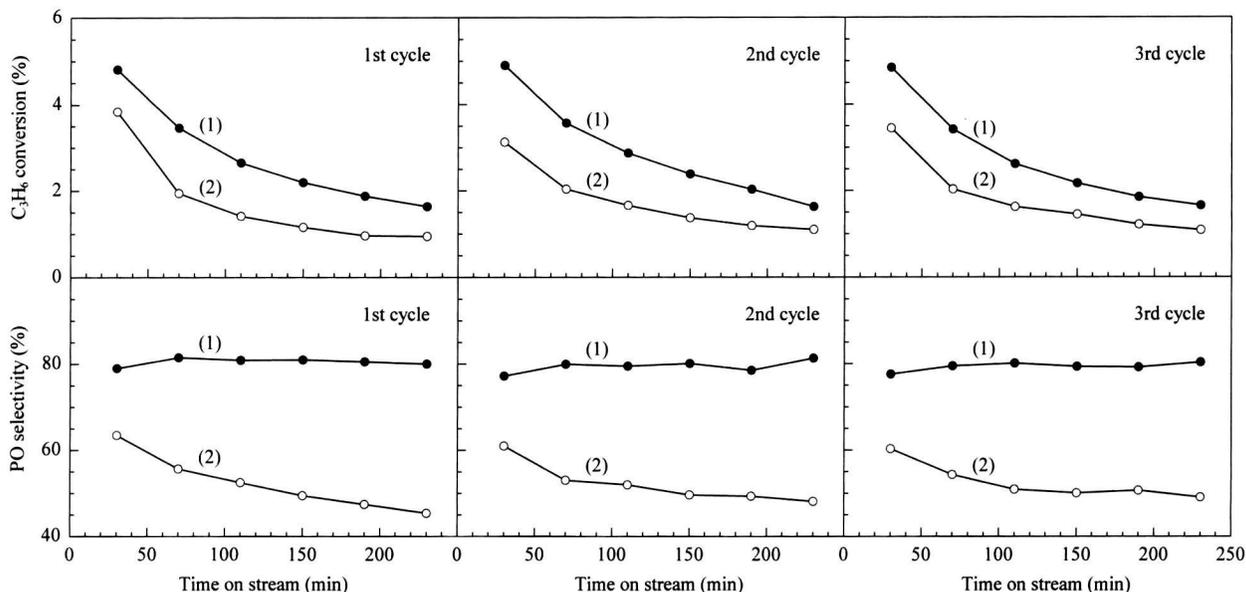


图 3 $K^+-FeO_x/SBA-15$ ($K/Fe=2.5$) 和 $B-K^+-FeO_x/SBA-15$ ($K/Fe=2.5$, $B/K=0.5$) 上催化性能随时间的变化

Fig 3 Changes of catalytic performance with time on stream over $K^+-FeO_x/SBA-15$ ($K/Fe=2.5$) and $B-K^+-FeO_x/SBA-15$ ($K/Fe=2.5$, $B/K=0.5$) catalysts

(1) With B (2) Without B

(Reaction conditions are the same as in Fig 2. After each cycle the catalyst was regenerated by flowing in an O_2 -containing gas He flow

($V(O_2)=40\text{ ml/min}$, $V(He)=10\text{ ml/min}$) at $550\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min .)

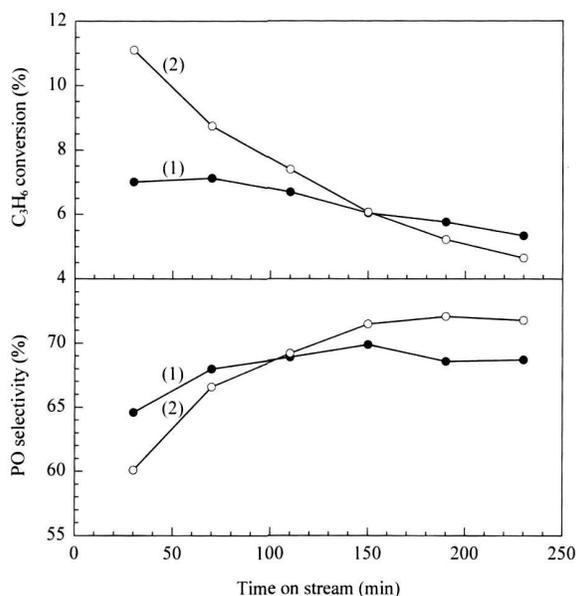


图 4 $B-K^+-FeO_x/SBA-15$ 和 $Ce-B-K^+-FeO_x/SBA-15$ 催化剂催化性能随时间的变化

Fig 4 Changes of catalytic performance with time on stream over $B-K^+-FeO_x/SBA-15$ and $Ce-B-K^+-FeO_x/SBA-15$ catalysts

(1) With Ce (2) Without Ce

(Reaction conditions: $W=0.7$ g, $p(C_3H_6)=2.53$ kPa, $p(N_2O)=25.3$ kPa, $F=60$ ml/min, $T=350$ °C.)

化剂、Fe 为催化活性位的体系, 进一步提高丙烯转化率、PO 选择性及催化剂的稳定性仍是今后应重点努力的方向。

2 以 O_2 为氧化剂的催化体系

O_2 廉价易得, 是理想的氧化剂. 以 O_2 为氧化剂的丙烯环氧化反应是最具原子经济性的反应, 是催化领域重要的目标反应之一, 同时该反应也是催化领域最具挑战性的反应之一^[39~41].

鉴于 Ag 催化剂在以 O_2 为氧化剂的乙烯环氧化反应中的成功应用, 人们渴望将该体系推广到丙烯环氧化反应上, 实现丙烯和 O_2 直接合成 PO. 虽然人们对 Ag 催化剂进行了种种修饰和改进, 但其丙烯环氧化催化性能并不理想. 除几篇专利中报道了较好的结果(例如, 在 2% K-0.5% Mo-54% Ag/ $CaCO_3$ 上, 反应气中含 10% C_3H_6 , 5% O_2 , 0.02% C_2H_5Cl 和 0.0075% NO_2 时, C_3H_6 转化率为 3.2%, PO 选择性为 58%~59%)^[42, 43], 在大量的针对 Ag 催化剂的研究报道中, 即使在较低的丙烯转化率下, PO 选择性极少超过 50%^[41, 44~49].

Lambert 小组^[50~52] 通过表面化学研究发现, 对于不含 α -氢的烯烃, 在与表面吸附氧反应时, 金属

Cu 比金属 Ag 显示了更高的环氧化选择性. 而对于含有 α -氢的烯烃, 他们采用反式甲基苯乙烯作为模型分子进行了相关研究^[52], 结果表明, 反式甲基苯乙烯在 Cu(111)面上与吸附 O 原子反应时, 可同时发生环氧化反应和 α -氢原子的导致燃烧的反应, 且低温时明显有利于环氧化反应. 而在 Ag(100)表面上, 对于这类含 α -氢的烯烃只发生燃烧反应^[51]. 因此, Lambert 等认为在金属 Cu 表面可以较有效地实施含有 α -氢的烯烃的环氧化反应. 然而, Monnier 等^[53] 曾指出, 因为金属 Cu 在含氧气的反应气氛中极易被氧化为 Cu^I 或 Cu^{II} , 故金属 Cu 应很难作为烯烃环氧化的催化剂发挥作用. 事实上, 迄今仅有少数几例关于 Cu 催化剂可以催化以 O_2 为氧化剂的丙烯环氧化反应的研究报道^[54~56], 所涉及的催化剂有 $NaClVCe_{1-x}Cu_xO_y$, $NaCl-Cu/SiO_2$ 和以微乳法制备的 Cu/SiO_2 . 在这些催化剂上, 在丙烯转化率低于 0.3% 时, PO 选择性可以达到 40%~50%. 然而, 当提高反应温度或氧气分压以提高丙烯转化率时, PO 选择性急剧下降, 当丙烯转化率超过 1% 时, PO 选择性降至 5% 以下. PO 生成速率低于 0.2 mmol/(h·g). 金属 Cu 被认为是这些催化体系的丙烯环氧化反应的活性相.

近年来, 我们对以 O_2 为氧化剂的丙烯环氧化反应催化体系开展了研究^[57~59]. 我们首先探索了经 K^+ (以 KAc 为前驱体) 修饰前后的 SBA-15 负载各种过渡金属氧化物的催化性能. 由表 3 的结果可知, 在以 N_2O 为氧化剂时呈现优异催化性能的 $K^+-FeO_x/SBA-15$ 并不能催化以 O_2 为氧化剂的丙烯环氧化反应. 在表 3 的各催化剂中, Cu 催化剂显示了独特的催化性能; $CuO_x/SBA-15$ 在修饰前具有最高的丙烯转化率, 但主要部分氧化产物为丙烯醛, 经 K^+ 修饰后, Cu 催化剂显示了最佳的 PO 选择性(接近 20%)和较高的丙烯转化率(约 6%)^[58]. 因此, 合适的活性金属组分和氧化剂的组合对丙烯环氧化反应的发生起着重要作用. 非常有意思的是, 不论是以 N_2O 为氧化剂时的 Fe 催化剂体系还是以 O_2 为氧化剂时的 Cu 催化剂体系, 碱金属离子的修饰作用对环氧丙烷的生成均十分关键.

通过调变各种影响因素(如 Cu 含量、载体、碱金属或碱土金属盐修饰剂、修饰剂中的共存阴离子及 K/Cu 摩尔比)对催化剂进行优化后得到, 以 SBA-15 为载体、以 KAc 为前驱体、K/Cu 摩尔比为 0.7 的 $K^+-1\%CuO_x/SBA-15$ 催化剂表现出最佳的

表3 K^+ (KAc 为前驱体) 修饰前后 1% $MO_x/SBA-15$ 催化剂的丙烯环氧化反应催化性能

Table 3 Catalytic performance of $MO_x/SBA-15$ catalysts with and without K^+ modification for C_3H_6 oxidation by O_2

Metal	Without K^+		With K^+	
	Conversion (%)	PO selectivity (%)	Conversion (%)	PO selectivity (%)
Ti	0.23	0	0.03	13
V	0.30	0.9	0.06	3.2
Cr	8.84	0.2	0.87	0
Mn	11.5	0.1	10.1	0
Fe	3.43	0.3	0.19	2.4
Co	2.16	0.1	0.16	2
Ni	0.26	0.2	< 0.01	0
Cu	14.0	0.6	5.85	18
Zn	0.10	1.5	0.04	5.7
Mo	0.07	3.2	< 0.01	15
W	0.04	0	0.03	5.5
Ag	10.1	0.1	0.16	1.7
Au	0.17	1.7	0.14	1.9

Reaction conditions: $W = 0.2$ g, $p(C_3H_6) = 2.5$ kPa, $p(O_2) = 98.8$ kPa, $F = 60$ ml/min, $T = 300$ °C.

丙烯环氧化催化性能. 在常压、反应温度 300 °C、 $C_3H_6/O_2 = 1/39$ 和空速 18 000 ml/(h·g) 的条件下, 该催化剂在 1% ~ 12% 的丙烯转化率下可以获得 50% ~ 15% 的 PO 选择性. PO 的最高生成速率可达 2.1 mmol/(h·g), PO 生成的转化频率(TOF)达 17.5 h⁻¹[57, 58]. 这些结果与上述已报道的 Cu 催化剂相比, 提高了 1 ~ 2 个数量级. 特别需要指出的是, 与其它已报道的 Cu 催化剂不同, $K^+-1\%CuO_x/SBA-15$ 催化剂在反应前不需要经过预还原处理, 且反应在较高氧分压的条件下进行, 这种条件下极难产生金属 Cu 物种, 因此我们推测氧化态的 Cu 物种 (如 Cu^{II} 或 Cu^I) 可能是丙烯环氧化反应的活性位.

进一步的研究发现, 以溶胶-凝胶法制备的 5% CuO_x-SiO_2 催化剂在经碱金属盐修饰后同样具有较好的催化性能(表 4). 与以 Li^+ 和 Na^+ 修饰的催化

剂相比, 以 K^+ , Rb^+ 和 Cs^+ 修饰的催化剂虽然其丙烯转化率较低, 但 PO 选择性却显著提高, 且后三者性能相当. 在 $K^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($K/Cu = 0.2$) 催化剂上, 在 275 °C 改变接触时间, 使丙烯转化率在 0.2% ~ 13% 范围内变化时, PO 选择性在 78% ~ 13% 间变化. 丙烯转化率为 1.4% 时 PO 选择性可达 55%, 该值显著高于迄今报道的 Cu 催化剂^[59].

针对 $K^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($K/Cu = 0.2$) 催化剂上的动力学研究表明, 该催化剂上存在两种平行的选择氧化反应途径, 一条是丙烯环氧化生成 PO 的途径, 另一条是丙烯分子中甲基的氧化生成丙烯醛的途径, 且以环氧化为主. H_2 -TPR 研究表明, K^+ 的修饰使得催化剂中 CuO_x 晶格氧的反应性减弱, 从而可抑制甲基氢的氧化途径. NH_3 -TPD 表征表明, 催化剂表面 CuO_x 物种引起的 Lewis 酸性经 K^+ 修饰后显著减弱. 以 PO 作为反应物所开展的 PO 转化的实验结果表明, PO 在具有较多 Lewis 酸性位的 CuO_x-SiO_2 催化剂上极不稳定, 易发生异构化、裂解和进一步的氧化反应. 经 K^+ 修饰后, PO 的转化得到显著抑制. 因此, 与前述的 N_2O/Fe 催化体系相同, 抑制晶格氧的反应性并消除催化剂表面的酸性对获得高 PO 选择性至关重要. 根据动力学实验结果, 我们推断在 $K^+-5\%CuO_x-SiO_2$ 催化剂上可能发生图式 5 所示的反应.

我们对反应过程中可能的 Cu 活性位的状态进行了详细考察^[59]. 通过对反应后催化剂进行 XRD、EPR 和以 CO 为探针分子的 FT-IR 表征, 我们发现, 反应后催化剂中有部分 Cu^{II} 被还原为 Cu^I . 当用 H_2 还原- N_2O 氧化的预处理方法提高 $K^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($K/Cu = 0.2$) 催化剂表面 Cu^I 浓度后, PO 的生成速率也显著增加, 从 0.6 mmol/(h·g) 增加至 2.0 mmol/(h·g) (表 5)^[59]. 而用 H_2 还原后催化剂的性能提升也较明显, PO 的生成速率达到

表4 不同的碱金属离子修饰的 5% CuO_x-SiO_2 催化剂的丙烯环氧化反应催化性能

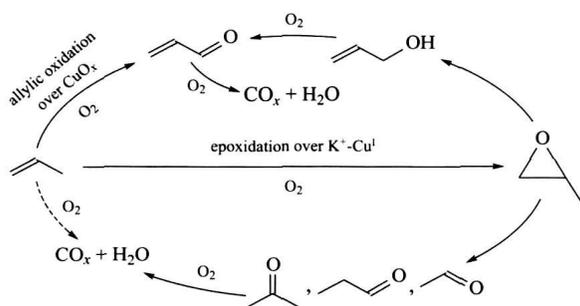
Table 4 Catalytic performance of 5% CuO_x-SiO_2 catalysts modified with different alkali metal ions for the epoxidation of propylene by oxygen

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)			
		PO	Acrolein	Others ^a	CO _x
5% CuO_x-SiO_2	10	0.5	16	3.2	80
$Li^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($Li/Cu = 0.2$)	7.1	5.7	10	3.1	81
$Na^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($Na/Cu = 0.2$)	5.1	14	7.9	1.3	77
$K^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($K/Cu = 0.2$)	4.0	27	3.4	0.5	70
$Rb^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($Rb/Cu = 0.2$)	4.5	19	3.1	0.7	77
$Cs^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($Cs/Cu = 0.2$)	4.3	25	2.9	0.7	71

Reaction conditions: $W = 0.2$ g, $T = 275$ °C, $F = 60$ ml/min, $p(C_3H_6) = 2.53$ kPa, $p(O_2) = 98.8$ kPa.

^a Others = acetaldehyde, propanal, acetone, allyl alcohol.

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图式 5 铜基催化剂上以氧气为氧化剂的丙烯环氧化反应可能途径

Scheme 5 Possible reaction routes for propylene epoxidation by O_2 over copper-based catalysts

1.7 mmol/(h·g)。通过表征还发现, H_2 还原后虽然催化剂中 Cu 处于零价, 但是在反应过程中, 催化剂表面的 Cu 主要以 Cu^I 的形式存在。这些都说明 Cu^I 位是丙烯环氧化的催化活性位。我们推测, Cu^I 活性位可能起到活化 O_2 、生成对环氧化有利的亲电性物种的作用(图式 6)。

表 5 不同预处理条件对 $K^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($K/Cu=0.2$) 催化剂催化性能的影响

Table 5 Effect of pretreatment on catalytic performance of the $K^+-5\%CuO_x-SiO_2$ ($K/Cu=0.2$) catalyst for C_3H_6 epoxidation by O_2

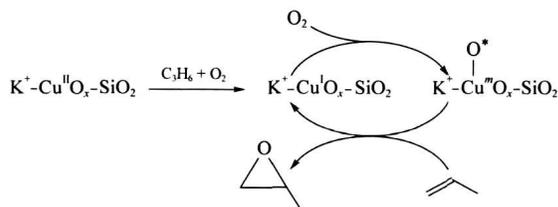
Pretreatment	Conversion (%)	PO selectivity (%)	$r(PO)/mmol/(h \cdot g)$
O_2-He^a	0.48	30	0.58
H_2^b	1.6	26	1.7
$H_2-N_2O^c$	2.0	25	2.0

Reaction conditions: $W=0.2$ g, $F=60$ ml/min, $p(C_3H_6)=50.7$ kPa, $p(O_2)=50.7$ kPa, $T=275$ °C.

^a Treatment in O_2 -containing He flow ($p(O_2)=8.4$ kPa) at 550 °C for 1 h.

^b Reduction by H_2 -containing He flow ($p(H_2)=16.9$ kPa) at 300 °C for 1 h.

^c Oxidation of the catalyst pre-reduced with H_2 by N_2O ($p(N_2O)=16.9$ kPa) at 300 °C.



图式 6 $K^+-CuO_x-SiO_2$ 催化剂上以氧气为氧化剂的丙烯环氧化反应的可能机理

Scheme 6 Possible reaction mechanism for propylene epoxidation by O_2 over $K^+-CuO_x-SiO_2$ catalyst

需要指出的是, 部分还原的 CuO 或负载 CuO 是已知的丙烯选择氧化制丙烯醛的催化剂^[60, 61], 而现在一般认为只有金属 Cu 可以催化烯烃环氧化反应^[53]。因此, Cu^I 可以作为丙烯环氧化反应的催化活性位的发现具有特别重要的意义。因为相对于金属 Cu, Cu^I 可以在氧化气氛中存在, 因而该发现拓宽了可供选择的催化剂的范围, 为进一步设计和研制高效丙烯环氧化催化剂提供了新的线索。

3 结语

在经碱金属盐修饰的高分散 Fe 催化剂上, 以 N_2O 为氧化剂的丙烯环氧化反应可以获得较高的选择性。但 N_2O 的成本较高, 该路线需要廉价的 N_2O 。利用己二酸生产过程中副产的 N_2O 是一种选择, 但以此法生产的 PO 的规模毕竟有限。因此, 开拓以 O_2 为氧化剂的丙烯环氧化高效催化体系仍将是一个重要的研究方向。本小组近年来针对 Cu 催化剂的研究为该反应高效催化剂的设计提供了一些新的线索。虽然这一方向的研究已经取得了一些重要进展, 但是离工业化还有很长的一段路要走。这一方向的研究在今后一段时间仍将是催化领域的一大重要挑战。

参 考 文 献

- Eissen M, Metzger J O, Schmidt E, Schneidewind U. *Angew Chem Int Ed*, 2002, **41**(3): 414
- Nijhuis T A, Makkee M, Moulijn J A, Weckhuysen B M. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(10): 3447
- Clerici M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, **129**(1): 159
- Tullo A. *Chem Eng News*, 2004, **82**(36): 15
- Meiers R, Dingerdissen U, Hölderich W F. *J Catal*, 1998, **176**(2): 376
- Laufer W, Meiers R, Hölderich W. *J Mol Catal A*, 1999, **141**(1-3): 215
- Laufer W, Hoelderich W F. *Appl Catal A*, 2001, **213**(2): 163
- Beckman E J. *Green Chem*, 2003, **5**(3): 332
- Kamata K, Yonehara K, Sumida Y, Yamaguchi K, Hikichi S, Mizuno N. *Science*, 2003, **300**(5621): 964
- Xi Z W, Zhou N, Sun Y, Li K L. *Science*, 2001, **292**(5519): 1139
- Hayashi T, Tanaka K, Hanuta M. *J Catal*, 1998, **178**(2): 566

- 12 Uphade B S, Okumura M, Tsubota S, Haruta M. *Appl Catal A*, 2000, **190**(1-2): 43
- 13 Uphade B S, Yamada Y, Akita T, Nakamura T, Haruta M. *Appl Catal A*, 2001, **215**(1-2): 137
- 14 Uphade B S, Akita T, Nakamura T, Haruta M. *J Catal*, 2002, **209**(2): 331
- 15 Sinha A K, Seelan S, Akita T, Tsubota S, Haruta M. *Appl Catal A*, 2003, **240**(1-2): 243
- 16 Qi C X, Okumura M, Akita T, Haruta M. *Appl Catal A*, 2004, **263**(1): 19
- 17 Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, Haruta M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**(12): 1546
- 18 Sinha A K, Seelan S, Okumura M, Akita T, Tsubota S, Haruta M. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(9): 3956
- 19 Dać M, Okumura M, Tsubota S, Haruta M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**(16): 2129
- 20 Chowdhury B, Bravo-Suárez J J, Dać M, Tsubota S, Haruta M. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(3): 412
- 21 Panov G I. *CATTECH*, 2000, **4**(1): 18
- 22 Pérez-Ramírez J, Kondratenko E V. *Chem Commun* 2003, (17): 2152
- 23 Wang X X, Wang Y, Tang Q H, Guo Q, Zhang Q H, Wan H L. *J Catal*, 2003, **217**(2): 457
- 24 Dubkov K A, Ovanesyan N S, Shteinman A A, Starokon E V, Panov G I. *J Catal*, 2002, **207**(2): 341
- 25 Jia J F, Pillai K S, Sachtler W M H. *J Catal*, 2004, **221**(1) 119
- 26 Panov G I, Starokon E V, Pinutko L V, Paukshtis E A, Parmon V N. *J Catal*, 2008, **254**(1): 110
- 27 Xia H A, Sun K Q, Sun K J, Feng Z C, Li W X, Li C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(24): 9001
- 28 Duma V, Hönicke D. *J Catal*, 2000, **191**(1): 93
- 29 Wang X X, Zhang Q H, Guo Q, Lou Y Ch, Yang L J, Wang Y. *Chem Commun*, 2004, (12): 1396
- 30 Wang X X, Zhang Q H, Yang S F, Wang Y. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(49): 23500
- 31 Wang Y, Yang W, Yang L J, Wang X X, Zhang Q H. *Catal Today*, 2006, **117**(1-3): 156
- 32 Zhang Q H, Guo Q, Wang X X, Shishido T, Wang Y. *J Catal*, 2006, **239**(1): 105
- 33 郭倩, 汪晓星, 张庆红, 王野. 厦门大学学报(自然科学版)(Guo Q, Wang X X, Zhang Q H, Wang Y. *J Xiamen Univ Nat Sci*), 2005, **44**(5): 593
- 34 Yang S F, Zhang Q H, Wang Y. *Chem Lett*, 2007, **36**(6): 786
- 35 Yang S F, Zhu W M, Zhang Q H, Wang Y. *J Catal*, 2008, **254**(2): 251
- 36 Ananieva E, Reitzmann A. *Chem Eng Sci*, 2004, **59**(22-23): 5509
- 37 Costine A, O' Sullivan T, Hodnett B K. *Catal Today*, 2006, **112**(1-4): 103
- 38 Moens B, De Winne H, Corthals S, Poelman H, De Gryse R, Meynen V, Cool P, Sels B F, Jacobs P A. *J Catal*, 2007, **247**(1): 86
- 39 Ross J. *Appl Catal*, 1991, **69**(2): N19
- 40 McCoy M. *Chem Eng News*, 2001, **79**(43): 12
- 41 Monnier J R. *Appl Catal A*, 2001, **221**(1-2): 73
- 42 Pitchai R, Kahn A P, Gaffney A M. US 5 625 084. 1997
- 43 Cooker B, Gaffney A M, Jewson J D, Onimus W H. US 5 780 657. 1998
- 44 Lu G Z, Zuo X B. *Catal Lett*, 1999, **58**(1): 67
- 45 Zemichael F W, Palermo A, Tikhov M S, Lambert R M. *Catal Lett*, 2002, **80**(3-4): 93
- 46 Lu J Q, Luo M F, Lei H, Li C. *Appl Catal A*, 2002, **237**(1-2): 11
- 47 Takahashi A, Hamakawa N, Nakamura I, Fujitani T. *Appl Catal A*, 2005, **294**(1): 34
- 48 Lu J Q, Bravo-Suárez J J, Takahashi A, Haruta M, Oyama S T. *J Catal*, 2005, **232**(1): 85
- 49 Lu J Q, Bravo-Suárez J J, Haruta M, Oyama S T. *Appl Catal A*, 2006, **302**(2): 283
- 50 Lambert R M, Williams F J, Cropley R L, Palermo A. *J Mol Catal A*, 2005, **228**(1-2): 27
- 51 Cropley R L, Williams F J, Vaughan O P H, Urquhart A J, Tikhov M S, Lambert R M. *Surf Sci*, 2005, **578**(1-3): L85
- 52 Cropley R L, Williams F J, Urquhart A J, Vaughan O P H, Tikhov M S, Lambert R M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(16): 6069
- 53 Monnier J R, Hartley G W. *J Catal*, 2001, **203**(1): 253
- 54 Lu J Q, Luo M F, Lei H, Bao X H, Li C. *J Catal*, 2002, **211**(2): 552
- 55 鲁继青, 罗孟飞, 李灿. 催化学报(Lu J Q, Luo M F, Li C. *Chin J Catal*), 2004, **25**(1): 5
- 56 Vaughan O P H, Kyriakou G, Macleod N, Tikhov M, Lambert R M. *J Catal*, 2005, **236**(2): 401
- 57 Chu H, Yang L J, Zhang Q H, Wang Y. *J Catal*, 2006, **241**(1): 225
- 58 Wang Y, Chu H, Zhu W M, Zhang Q H. *Catal Today*, 2008, **131**(1-4): 496
- 59 Zhu W M, Zhang Q H, Wang Y. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(20): 7731
- 60 Inui T, Ueda T, Suehiro M. *J Catal*, 1980, **65**(1): 166
- 61 Reitz J B, Solomon E I. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**(44): 11467