

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

- I. 离子液体增强负载法制备丙烯气相环氧化
Au/TS-1 催化剂的研究
- II. 菌体-表面活性剂协同作用回收金以及基于
该法的金纳米花制备过程研究

景 孝 廉

工作完成日期 2015 年 6 月

报告提交日期 2015 年 6 月

厦门大学

2015 年 6 月

**I. 离子液体增强负载法制备丙烯气相环氧化
Au/TS-1 催化剂的研究**

**II. 菌体-表面活性剂协同作用回收金以及基于
该法的金纳米花制备过程研究**

**I. Preparation of Au/TS-1 Catalysts by Ionic Liquid Enhanced
Immobilization Method**

**II. Gold Recovery from Aqueous Solution and Preparation of Au
nanoflowers Based on Synergistic Action of Microorganism and
Surfactant**

博 士 后 姓 名：景孝廉

流动站（一级学科）名称：环境科学与工程

专 业（二级学科）名称：环 境 工 程

研究工作起始时间： 2012 年 8 月

研究工作期满时间： 2015 年 8 月

厦 门 大 学

2015 年 6 月

厦门大学博士后研究工作报告

著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密 ()， 2、不保密 ()

纸本在 _____ 年解密后适用本授权书；

电子版在 _____ 年解密后适用本授权书。

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名： _____ 日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日

导师签名： _____ 日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日

摘要

1. 考察了将离子液体分别引入沉积-沉淀法和生物还原法制备负载型金催化剂 (Au/TS-1) 的过程, 并将所获催化剂用于 H_2 、 O_2 共存时的丙烯气相环氧化过程。沉积-沉淀法引入离子液体后, 制备过程中离子液体的用量、体系的 pH 以及 Au 负载量均会影响所获催化剂的催化性能。离子液体的引入可以提高 Au 的有效负载量, 并在一定程度上提高催化剂的催化性能, 但 Au 负载量的提高是有限的, 而且 Au 的有效利用率偏低。将离子液体引入生物还原法后, 考察了制备过程中离子液体的种类、生物质的种类和生物质浓度的影响, 发现所选取的几种含有咪唑类阳离子基团的离子液体引入均有助于高效的将 Au 负载在 TS-1 载体上, 且 Au 的有效利用率接近 100%。和未引入离子液体所制备的催化剂相比, 引入离子液体后所获催化剂的丙烯气相环氧化反应的性能明显提高; 植物质的种类和浓度均会影响所获催化剂的性能。对将离子液体引入生物还原法制备的 Au/TS-1 催化剂的稳定性进行考察, 结果表明所获金催化剂在 200 h 内非常稳定, 丙烯转化率保持在 11% 左右, PO 选择性在 73% 左右。之后, 丙烯转化率逐渐降低, 而 PO 选择性则在 700 h 内均维持在 70% 以上。

2. 研究了在菌体-表面活性剂协同作用下利用抗坏血酸还原从 $HAuCl_4$ 溶液中回收 Au 的过程以及基于该法的三维金纳米花的制备。首先, 从以 $AuCl_4^-$ 为代表的非氰化物体系回收金的过程出发, 建立了基于回收产物形貌调控实现反应-分离耦合的回收过程。研究不同种类的微生物和表面活性剂、金前驱体的浓度、溶液体系 pH 值以及杂质离子如 $Fe(III)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 NO_3^- 等的存在对回收过程的影响, 发现该回收过程对菌体种类要求不高, 在实验条件下, 本文所选取的毕赤酵母 (*P. pastoris*)、乳酸杆菌 (*Lactolacillus sp.*)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*)、大肠杆菌 (*E. coli*) 和毛霉菌 (*Mucor sp.*) 六种不同的微生物干菌粉均可用于从氯金酸溶液中回收金; 利用表面活性剂 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵)、TTAB (十四烷基三甲基溴化铵) 和 OTAB (十八烷基三甲基溴化铵) 均可获得 Au 纳米线; 该回收方法对于氯金酸溶液浓度在 0.12~1.15mM 区间内的溶液体系均可适用, 并成功的获得可以自动沉降的 Au 纳米线, 实现了回收-分离过程的耦合; 并发现该回收方法可适用于较宽范围内的酸性体系以及弱碱性体系。一些常见离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 等的存在对回收过程影响不大, 但体系中 Cu^{2+} 、 Ag^+ 等的存在获得的是大量的悬浮于体系的纳米颗粒, 导致此种基于形貌调控的回收方法的分离效果变差。将该法应用于某企业提供的实际废金

液中 Au 的回收，获得了 98% 以上的回收率。

其次，在利用菌体-表面活性剂协同作用回收金的过程中发现，如以 CTAC（十六烷基三甲基氯化铵）代替 CTAB，获得的产物就是形貌规整的，具有三维立体结构的金纳米花，研究发现菌体用量、AA 浓度以及 CTAC 浓度均会影响所获产物的形貌，并进一步对 Au 纳米喇叭花的生成过程进行考察。

关键词：离子液体；金催化剂；金回收；菌体；表面活性剂；金纳米材料

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

1. Ionic liquid (IL) was introduced to the preparation process of Au/TS-1 catalysts with Deposition-Precipitation (DP) method and Bioreduction (BR) Method. And the obtained catalysts were used for the direct vapor-phase epoxidation of propylene in the presence of hydrogen and oxygen. For the Au/TS-1 catalysts prepared by DP method with IL (i.e. DP-IL method), the catalytic performance was affected by the amount of IL, pH of the solution and Au loading amount. Introduction of IL could effectively increase the actual Au loading amount and increase the catalytic performance to some extent, while the utilization efficiency of Au precursor was still too low. For the preparation of Au/TS-1 catalysts by bioreduction method with IL (i.e. BR-IL method), the influence of types of ionic liquid, different biomass and the concentration of the biomass extract on the vapor-phase epoxidation of propylene was researched. It was found that ionic liquid with alkyl imidazolium cation could effectively immobilize the bio-Au nanoparticles onto the TS-1 support, and the utilization efficiency of Au precursor was close to 100%. Also the corresponding catalytic performance of the propylene epoxidation was increased. The stability of the Au/TS-1 catalysts on stream was tested and the results showed that propylene conversion maintained at about 11% and the PO selectivity was kept at about 73% during 200 h; after 200 h, the propylene conversion gradually declined while the PO selectivity was still more than 70%.

2. The recovery of gold from aqueous Au(III) solution system and the preparation of three-dimensional Au nanoflowers were researched via a biological method based on the synergistic action between microorganism and surfactant with the reduction of ascorbic acid (AA). First, a new strategy in which gold recovery can be strengthened through the engineering of Au nanostructures on the basis of the synergistic action between microorganism and surfactant. The influences of different microorganisms, surfactants, concentration of Au precursor, pH of the solution and the impurity ions coexisted with Au(III) on the recovery process were investigated. And the results showed that Au could successfully recovered by using the microorganism

containing *P. pastoris*, *Lactolacillus sp.*, *Aspergillus niger*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Mucor sp.* and *E. coli*. In the cases of tetradecyl trimethyl ammonium bromide (TTAB), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and octadecyl trimethyl ammonium bromide (OTAB), Au recovery could be achieved. on the basis of, Au(III) in the HAuCl_4 solution with the concentration between 0.12~1.15 mM could be recovered under the synergistic action between microorganism and CTAB. The coexistence of impurity ions containing Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Al^{3+} , HSO_3^- , SO_3^{2-} had little influence on the Au recovery. While Cu^{2+} and Ag^+ in the HAuCl_4 solution could lead to the formation of lots of Au nanoparticles suspending in the solution instead of Au nanowires, which is unfavorable for the separation. The recovery rate was more than 98% by using this method to the actual gold- containing wastewater.

Second, three-dimensional Au nanohorns (AuNHs) were obtained when hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC) was used instead of CTAB under the synergistic action between microorganism and surfactant with the reduction of AA. A proper ECC dosage, ascorbic AA and CTAC concentrations were essential for the growth of the AuNHs. And the the formation frocess of AuNHs was researched.

Key Words: ionic liquid; Au catalyst; Au recovery; microorganism; surfactant; Au nano structures

摘 要	I
目录.....	V
第 1 章 离子液体增强负载法制备丙烯气相环氧化 Au/TS-1 催化剂的研究.....	1
1.1 前言	1
1.1.1 环氧丙烷工业生产路线简介.....	1
1.1.2 丙烯环氧化研究现状.....	3
1.1.3 丙烯环氧化金催化剂的研究现状.....	5
1.1.4 离子液体在催化剂制备中的应用简介.....	7
1.1.5 本章工作简介.....	7
1.2 离子液体引入沉积-沉淀法制备 Au/TS-1 催化剂	9
1.2.1 实验过程简介.....	10
1.2.2 离子液体引入沉积-沉淀法制备 Au/TS-1 催化剂	10
1.3 离子液体引入生物还原法制备 Au/TS-1 催化剂.....	15
1.3.1 实验过程简介.....	15
1.3.2 几个影响催化剂制备的因素考察.....	15
1.3.3 催化剂的稳定性考察.....	21
1.4 小结和建议	22
1.4.1 小结.....	22
1.4.2 建议.....	23
参考文献	24
第 2 章 菌体-表面活性剂协同作用回收金以及基于该法的金纳米花制备过程研究	33
2.1 前言	33
2.1.1 含金废液中金回收研究现状.....	33
2.1.2 本文工作.....	35

2.2 菌体-表面活性剂协同作用从溶液中回收金的研究.....	38
2.2.1 实验过程简介.....	38
2.2.2 回收过程几个关键影响因素考察.....	38
2.2.3 回收方法应用于实际含金废液实验方法.....	45
2.3 菌体-CTAC 协同作用制备金纳米花.....	47
2.3.1 产物表征.....	47
2.3.2 影响因素考察.....	48
2.3.2 纳米花生长过程研究.....	52
2.4 小结和建议	54
2.4.1 小结.....	54
2.4.2 建议.....	55
参考文献	56
致 谢	60
博士后期间发表的学术论文	62
个人简历	64

Contents

Abstract..... I

Contents V

Chapter 1 Preparation of Au/TS-1 Catalysts by Bioreduction-Ionic Liquid Enhanced Immobilization 1

1.1 Introduction..... 1

1.1.1 Introduction of industrial methods for the propylene oxide production . 1

1.1.2 Current research of propylene epoxidation..... 3

1.1.3 Research on the Au catalysts for propylene epoxidation 5

1.1.4 Introduction of Application of Ionic Liquid in catalyst preparation 7

1.1.5 Research Content of this chapter 7

1.2 Preparation of supported Au/TS-1 catalyst by deposition–precipitation method with ionic liquid..... 9

1.2.1 Experimental section..... 10

1.2.2 Preparation of Au/TS-1 catalysts with deposition–precipitation method with ionic liquid 10

1.3 Preparation of Au/TS-1 catalysts by bioreduction method with ionic liquid..... 15

1.3.1 Experimental section..... 15

1.3.2 Investigation of factors affecting catalyst preparation process..... 15

1.3.4 Effect of concentration of plant biomass extract 21

1.4 Conclusions and suggestions 22

1.4.1 Conclusions..... 22

1.4.2 Suggestions 23

Reference 24

Chapter 2 Gold recovery from aqueous solution and preparation of Au nanoflowers based on synergistic action of microorganism and

surfactant.....	33
2.1 Introduction.....	33
2.1.1 Introduction of Au recovery from aqueous solution.....	33
2.1.2 Scope of this work	35
2.2 Gold recovery from aqueous solution based on synergistic action of microorganism and surfactant section.....	38
2.2.1 Experimental section.....	38
2.2.2 Investigation of key factors affecting the recovery process.....	38
2.2.3 Application to the actual gold-containing wastewater.....	45
2.3 Preparation of Au nanoflowers based on the synergistic action of microorganism and surfactant.....	47
2.3.1 Characterizations of the obtained Au nanoflowers	47
2.3.2 Investigation of factors affecting the formation of Au nanoflowers.....	48
2.3.2 Investigation of factors affecting the formation of Au nanoflowers.....	52
2.4 Conclusions and suggestions.....	54
2.4.1 Conclusions.....	55
2.4.2 Suggestions	54
Reference	56
Acknowledgements	60
Selected publications	62
Resume	64

第1章离子液体增强负载法制备丙烯气相环氧化 Au/TS-1 催化剂的研究

1.1 前言

环氧丙烷 (Propylene oxide, 简称PO) 是丙烯衍生物中产量仅次于聚丙烯和丙烯腈的第三大有机化工产品, 主要用于基础化工产品如聚醚多元醇、丙二醇等的合成, 其下游产品近百种, 在塑料、汽车、医药、食品等行业发挥着重要作用。作为聚氨酯行业最重要的基础原料, PO产能也随着行业发展不断提高。2013年全球PO产能已达到976.5 万吨/年, 预计2018年总产能将突破1300 万吨/年^[1]。我国PO生产始于20世纪60年代, 目前在下游行业的拉动下已成为全球最大的环氧丙烷产销国, 而同时对进口PO的依赖一直处在一个较高的水平。

1.1.1 环氧丙烷工业生产路线简介

工业上PO的生产方法主要有氯醇法和共氧化法, 另外近年来新兴的以H₂O₂为氧化剂的直接氧化法装置也在逐步建立和投产。目前国内生产环氧丙烷的装置除中海壳牌石油化工有限公司和宁波镇海炼化利安德化学有限公司从国外引进的两套装置采用共氧化法, 以及近期长岭炼化的中国石化自主知识产权的双氧水法制环氧丙烷成套技术示范装置外, 其余几乎全部采用氯醇法生产^[2-5]。

(1) 氯醇法。作为传统的PO工业生产路线, 氯醇法最早由美国UCC公司于1931年建成, 首次实现了以氯气和丙烯为原料的PO工业化生产^[6,7]。其主要过程如下: 丙烯、氯气与水反应产生氯丙醇, 后者经氢氧化钙处理、凝缩、蒸馏得到PO, 具有流程短, 工艺成熟, 操作负荷弹性大, 建设投资少等优点, 但是该法对设备腐蚀严重, 且生产过程中产生大量的无机盐废液和含氯的副产物 (每生产1吨PO就会产生2.1吨CaCl₂和40吨以上的含氯废水), 带来严重的环境问题, 不符合绿色化学和清洁生产的要求^[4,6,8]。在2011年初, 上海高桥8 万吨/年氯醇法PO装置就因环保问题永久停产^[7], 而2013年, 我国又有3家采用氯醇法的生产企业共计11万吨也因为环保压力退出PO市场^[9], 预计未来将有更多采用该法的生产

企业退出。除了环保问题外，国内氯醇法工艺目前还面临着工艺技术问题，和国外同类型装置相比，规模小、能耗高，丙烯有效利用率低，经济效益低等问题^[7]，目前我国已经停止对新建氯醇法制环氧丙烷项目的审批。

(2) 共氧化法。共氧化法又称Halcn法，美国Halcn公司在1968年和1969年分别建成投产了第一套异丁烷共氧化法和乙苯共氧化法PO生产装置^[7]。该法是利用有机过氧化物和丙烯反应生成PO，与氯醇法相比，克服了污染大、腐蚀严重、氯气使用安全隐患大等缺点，具有环境友好的优势，但工艺复杂，对设备要求高，投资费用较高（约为氯醇法的2倍），而且有约为PO产量2~3倍的联产品（如叔丁醇、苯乙烯）生成，使得其经济效益在相当程度上受到联产品销售的制约^[3-5,10]，此外该法还存在对原料丙烯的纯度要求较高，废水处理困难的问题。目前国内有两套装置采用共氧化法生产PO，一套是中海壳牌石油化工公司，采用Shell的乙苯共氧化工艺，以Ti/SiO₂为催化剂，25万吨/年的PO联产56万吨/年苯乙烯；另一套是中石化镇海炼化，采用Lyondell公司工艺，使用钼催化剂，28.5万吨/年的PO联产62万吨/年苯乙烯^[11]。

(3) 过氧化氢氧化法。简称HPPO法，采用TS-1作为催化剂，以H₂O₂作为氧化剂，该工艺只生成PO和水，没有其它联产品，工艺简单，基本无污染，属于环境友好的清洁生产系统。该工艺以Dow/BASF和Evonik/Uhde的工业化技术最为成熟，两种技术本质上相同，主要差别在于反应器和催化剂的不同^[7]。Dow/BASF的HPPO装置2009年在比利时建成投产，年产量30万吨；Evonik/Uhde于2008年在韩国蔚山建造年产能为10万吨的HPPO装置，另外其还在泰国建设了一套40万吨/年的HPPO装置。2014年底，长岭炼化采用中国石化自主知识产权的双氧水法制环氧丙烷成套技术示范装置开车成功，产能10万吨/年，可获得纯度达99.96%的聚合级环氧丙烷产品，相关技术指标已达到国际先进水平。我国由此打破国外技术垄断，成为第三个完全掌握这一新兴化工技术的国家^[2]，为我国PO产业的绿色化升级奠定了良好的基础。虽然以H₂O₂为氧化剂的TS-1催化丙烯液相环氧化过程已经开始工业化投产，但也存在一些不可避免的缺点和问题^[12]：如溶剂甲醇会使产物PO开环，作为该工艺核心部分的催化剂TS-1价格相对较高，需要考虑其失活与再生问题；氧化剂H₂O₂水溶液储运存在安全问题，因此丙烯环氧化需要与H₂O₂装置联合布置，且HPPO法受H₂O₂生产成本的制

约等。针对这些问题，国内外已有学者进行研究和改进，如伦敦大学帝国理工学院 Chadwick 教授课题组^[13]、大连理工大学郭新闻教授课题组^[14]等。

1.1.2 丙烯环氧化研究现状

近年来，开发具有绿色特征的丙烯环氧化工艺已经受到学术界和工业界的高度重视，除上述以 H_2O_2 为氧化剂，TS-1 直接催化丙烯液相环氧化的路线外，还有直接以 O_2 、 N_2O 为氧化剂以及 H_2/O_2 共存条件下的丙烯气相环氧化过程。一般认为丙烯环氧化的难点主要体现在以下两个方面：一是和乙烯相比，丙烯具有高度活泼的 α -氢（甲基氢），在大多数催化剂表面会优先和氧物种反应生成丙烯醛，并进一步被氧化生成 CO_x ；另一方面，PO 在许多催化剂表面容易发生异构化、聚合以及连续或深度氧化。要想高选择性的获得 PO，就要求催化体系既可高选择性的氧化 $\text{C}=\text{C}$ ，又要抑制 α -氢的氧化，同时还要使 PO 不发生连续氧化，即需要构建可以提供亲电氧物种的体系^[4]。

(1) 以 O_2 为氧化剂的路线。分子氧廉价易得，以 O_2 为氧化剂的丙烯环氧化反应是最理想的生产 PO 的过程，且被认为是在催化领域最具挑战性的反应之一。目前用于分子氧直接氧化丙烯制 PO 的催化剂主要有银催化剂和铜催化剂^[15-18]。尽管以 O_2 为氧化剂的银催化剂催化乙烯环氧化反应早已成功的实现了工业化，但将银催化剂用于丙烯环氧化过程却还处于研究探索阶段。Zemichael 等^[19]研究了以分子氧为氧化剂，K 作为助剂的 Ag/CaCO_3 催化剂上丙烯环氧过程，发现适量 K 的引入有助于提升催化性能，认为该过程可能形成 K 的过氧或者超氧物种，银的粒径在 20~40 nm 催化性能最佳^[23]，丙烯转化率接近 6%，PO 选择性 15.2%。Lu 等针对银催化剂表面的丙烯气相环氧化过程做了大量工作^[20-23]，虽然经过载体优化，助剂添加等方式可在一定程度上改进催化性能，但 PO 的选择性还是很难超过 60%。Kulkarni 等^[24]研究了 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面 PO 的连续氧化过程，发现在有氧无氧条件下 PO 连续氧化的产物不同：无氧存在时 PO 在银催化剂表面会转化为丙醛、酮和烯丙醇，而丙醛会进一步转化为丙烯醛；而在有氧存在的条件下，PO 被连续氧化产物主要是 CO_2 、丙烯醛和丙醛。该结果表明了 PO 在银催化剂表面连续反应的复杂性。

Cu 催化剂也是目前用于氧气直接氧化丙烯环氧化的研究的另一类热点催化

剂。Lambert 等^[25,26]通过超高真空下 Cu(III)表面模型反应进行了研究,认为 Cu 可以较有效催化含有 α -氢的烯烃的环氧化反应。王野课题组通过对 K 促进的 CuO_x-SiO₂ 催化氧气氛下丙烯环氧化过程的研究认为 Cu(I)活性位可能起到活化 O₂、生成对环氧化有利的亲电性氧物种的作用^[18]。Vaughan 等^[27]通过对不同制备方法获得的 Cu/SiO₂ 催化剂上丙烯环氧化过程研究认为小粒子的 Cu 物种可能是丙烯环氧化的活性中心。李灿课题组^[28]在(KAc)-Cu/SiO₂ 催化剂上,丙烯的转化率为 1.35%时,获得了 60%左右的 PO 选择性,利用红外光谱研究了不同价态的 Cu 和丙烯作用,结果表明 Cu(0) 和 Cu(I)都具有丙烯环氧化活性,前者更有利于催化环氧丙烷的生成,而 Cu(II)物种则促使丙烯转化为丙烯醛和 CO_x。

(2) 以 N₂O (笑气) 为氧化剂的路线。N₂O 是一种温室气体,工业上己二酸的生产过程伴随大量副产物 N₂O 的生成。在正常生产条件下,笑气既不能被转化成有用的 NO₂,也不能被水吸收,直接排入大气会造成严重的环境污染。利用其作为氧化剂,既可有效的消除 N₂O,又可避免环境污染。目前以 N₂O 为氧化剂的丙烯环氧化过程主要采用碱金属盐修饰的 Fe 催化剂。王野课题组系统地开展了以 N₂O 为氧化剂、以 Fe 为催化活性中心催化剂上的丙烯环氧化反应研究,发现催化剂中碱金属盐的修饰对 PO 的生成起到关键作用^[29-32]。Horváth 等的研究也认为, KCl 的修饰获得对于提升 Fe 催化剂的 PO 选择性有促进作用^[33],向 FeO_x/SiO₂-KCl 催化剂再引入过量的 Cl (NH₄Cl) 可抑制 K-Si 和 Fe-Si 间相互作用,有助于提高催化活性和 PO 选择性^[34]。该类催化剂的主要问题是稳定性较差,需要进一步改进。

(3) 以 H₂ 和 O₂ 共存时丙烯气相环氧化路线,该过程主要是在金催化剂上进行,载体一般为含钛氧化物。Haruta 等^[35]首次将 Au/TiO₂ 催化剂用于 H₂ 和 O₂ 共存时丙烯的环氧化反应,虽然丙烯的转化率较低 (1%左右),但 PO 选择性在 90%以上,此后有关在 Au 催化剂表面 H₂ 与 O₂ 共存条件下丙烯气相环氧化过程的研究获得了研究者的关注,由于该路线在反应温度较低的条件 (小于 300 °C) 下能取得较高的 PO 选择性 (通常大于 90%),目前被认为是一种最有前途的工艺^[36-39]。该路线可以看做是一个 H₂、O₂ 原位生成过氧化氢物种并催化丙烯环氧化的过程:催化剂中的金组分首先催化 H₂ 和 O₂ 反应生成 H₂O₂,然后生成的 H₂O₂ 和载体上的四配位 Ti 结合,形成催化丙烯环氧化的活性物种 Ti-OOH^[38]。尽管如

此, 但该体系目前最大的问题在于 H_2 的有效利用率问题, H_2 、 O_2 在高温下可能会直接反应生成水, 而原位生成的过氧化氢物种如果没有及时和丙烯反应也会分解, 产物 PO 的在催化剂上也会发生连续反应从而影响选择性。此外, 催化剂的稳定性问题也需要考虑。

1.1.3 丙烯环氧化金催化剂的研究现状

相对于其它贵金属, 金的化学性质历来被认为是极为惰性的, 金的催化潜力一直未能引起足够的重视。直到 1987 年, Haruta 等^[40]报道了负载于过渡金属氧化物载体上的高分散金纳米颗粒对于 CO 低温氧化反应具有很高的催化活性, 不仅打破了金不具备催化活性的传统观念, 也使得金纳米颗粒的催化作用获得了广泛关注。伴随纳米技术的飞速发展, 纳米金催化剂的制备、应用及其催化本质的探索已成为当代催化科学中最为活跃的前沿课题之一。载体、金颗粒粒度、金颗粒和载体的相互作用是影响金催化剂性能的三个主要因素。然而, 长期以来由于没有找到合适的载体, 制约了金催化潜能的挖掘。如对于丙烯环氧化反应, 发现只有负载在 TiO_2 或者钛硅分子筛 (如 TS-1) 上的金催化剂才能选择性地生成环氧丙烷, 而负载在其它载体上的金催化剂只能催化生成 CO_2 和 H_2O ^[41]。金颗粒的粒度大小是影响负载型金催化剂的催化性能的重要因素之一。有关金颗粒粒度大小对其催化活性影响的本质原因尚在探索之中, 目前得到普遍认可的解释是量子尺度效应, 金颗粒粒度越小, 表面裸露的原子比例越大, 往往其催化活性也越高, 担载上 2~5 nm 的 Au 纳米粒子才具有有效的丙烯环氧化催化性能, 当 Au 粒度小于 2 nm 时丙烯加氢形成丙烷, 而大于 5 nm 时丙烯深度氧化为 CO_2 和 H_2O ^[42]。载体对金纳米颗粒的分布起着重要作用, 通常要求载体的比表面积尽可能地大^[43]。另外, 金颗粒和载体间的相互作用对金催化剂的性能亦有显著影响, 不同的制备方法导致金颗粒与载体之间不同程度的相互作用, 从而得到具有不同活性和选择性的负载型金催化剂。例如对于丙烯环氧化反应的 Au/ TiO_2 催化剂, 利用浸渍法获得的金颗粒与载体间的相互作用较弱, 负载的金颗粒形貌以准球形为主, 所得的金催化剂催化丙烯氧化反应时主要生成 CO_2 和 H_2O ; 而利用沉积沉淀法获得的金颗粒与载体间的相互作用则较强, 负载的金颗粒形貌以半球形为主, 所得金催化剂的 PO 选择性可达 90%以上^[41]。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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 for delivery details.