

纳米金催化氢气/氧气共存下丙烯直接环氧化研究进展

刘义武¹, 余欢¹, 张小明^{1*}, 鲁继青², 索继栓¹

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041;

2. 浙江师范大学物理化学研究所, 浙江 金华 321004)

关键词: 纳米金催化剂; 丙烯环氧化; 环氧丙烷; 载体**中图分类号:** O643.32**文献标识码:** A

金以其独特的化学性质, 很早就被人们广泛地应用于生产生活的各个领域。但是金历来被认为是化学惰性的金属, 相对于其它贵金属, 金的催化潜力一直未能引起足够的重视。然而近年来, 由于 Haruta 课题组^[1]发现负载在某种金属氧化物上的纳米金催化剂对 CO 低温氧化不仅具有很高的催化活性, 而且还具有良好的抗水性、稳定性和湿度增强效应, 致使人们对其催化活性产生了极大兴趣和关注。人们相继开展了金催化剂及其催化反应的研究。研究发现, 当金粒子处于纳米级别时会表现出非常独特的性质, 对很多反应具有非常高的催化活性。因此纳米金催化剂成为近年来催化领域研究的一个热点^[2~9]。

环氧丙烷(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。PO 因其具有张力很大的氧环, 化学性质十分活泼, 用途非常广泛, 目前除了用于生产聚醚多元醇和丙三醇外, 也可用于生产丙二醇、非离子表面活性剂、油田破乳剂、农药乳化剂和润湿剂等。像乙烯与分子氧在银催化剂上反应得到环氧乙烷一样, 人们渴望用同样的方法获得 PO。但与乙烯不同, 丙烯多了一个含有活泼 α -H 的甲基, 致使分子氧更容易攻击甲基而进一步氧化成 CO_2 , 因此在银催化剂上丙烯的直接环氧化反应的 PO 的选择性很低^[10~14]。因此, 研究和开发高性能的催化剂, 以抑制由 α -H 引起的完全氧化反应是提高 PO 选择性的关键。1998 年, Haruta 等^[2]首次发现负载在 TiO_2 上高分散的金催化剂在 H_2 和 O_2 共存的情况下对丙烯环氧化反应具有

催化活性, 而且环氧丙烷的选择性很高。这推动了纳米金催化剂催化丙烯部分氧化研究的迅速发展。Bayer, Dow 和 Nippon Shokubai 等世界上的大公司对这个反应体系也非常重视, 还申请了专利^[15~17]。由于载体直接影响该反应产物的选择性和产率, 所以本文按载体类型介绍近十年来纳米金催化剂上丙烯直接环氧化反应的研究进展。

1 氧化物载体

1.1 单一氧化物

Haruta 等^[2]研究表明只有用沉积-沉淀法 (Deposition-Precipitation, 简称 DP) 制备的纳米金催化剂才对 H_2 和 O_2 共存下丙烯环氧化反应具有很高的选择性。并比较了金担载在不同氧化物载体如: TiO_2 (P-25)、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 ZnO 和 ZrO_2 的催化活性。只有在 Au/TiO_2 催化剂上丙烯才部分氧化生成 PO, 并且 PO 的选择性在 50 $^\circ\text{C}$ 时高达 99%, 但 C_3H_6 的转化率只有 1.1%。他们进一步比较了在 TiO_2 上担载其它贵金属如: Pt、Pd 的催化性能, 但没有环氧丙烷生成, 只得到丙烯加氢后的产物丙烷。所以金和二氧化钛结合是催化丙烯部分氧化生成环氧丙烷的必要条件。

Gasior 等^[18]比较了金 DP 法担载在主族氧化物 (MgO , SiO_2 , SnO_2) 和过渡金属氧化物 (TiO_2 , Fe_3O_4 , CeO_2) 上的催化性能, 证明在低于 150 $^\circ\text{C}$ 的低温下, 只有在含有钛的催化剂上才得到 PO。在 AuFe 和 AuCe 催化剂上 CO_2 是主要产物, 在很难还原的主族氧化物为载体的催化剂上, 氧化产物主要

收稿日期: 2008-01-07; 修回日期: 2008-03-11.

基金项目: 自然科学基金(20703039)和中国科学院“西部之光”人才培养计划“联合学者”项目资助。

作者简介: 刘义武, 男, 生于 1972 年, 博士生。

* 通讯联系人, E-mail: xm.zhang@cioc.ac.cn; Tel: 028-85226215.

是丙醛和乙醛。

Moreau 等^[19]详细地研究了 DP 法制备 Au/TiO₂。他们认为制备高活性的金催化剂必须仔细控制以下条件: HAuCl₄溶液的浓度、HAuCl₄溶液的体积与载体质量比、中和 HAuCl₄溶液的碱、溶液的 pH 值、TiO₂加入及反应的时间和过滤, 洗涤及干燥的方法等。

Nijhuis 等^[20, 21]用红外光谱技术研究了 Au/TiO₂催化 H₂和 O₂共存气氛中 C₃H₆环氧化反应中金和水的作用。人们通常认为金的作用就是提供在 TiO₂上环氧化 C₃H₆的过氧化物物种。事实上, 金的作用更多。红外分析表明: 金催化了 C₃H₆与 TiO₂的反应产生了类似 PO 吸附在 TiO₂的双齿丙氧基物种, 并催化其进一步氧化为可能是使催化剂失活的碳化或羧化物^[20]。反应中含有少量的水(1%)对环氧化的速率几乎没有影响, 但 H₂O 和 PO 相互竞争催化剂上的吸附位, 导致 PO 在催化剂上的吸附减少, 反应一开始就可以观察到 PO, 催化剂失活的速率也降低, 即微量水的存在增加了催化剂的稳定性^[21]。

虽然用 DP 制备的金催化剂对 C₃H₆环氧化的活性高, 但不能使 Au 直接担载在等电点小于 5 的氧化物如 SiO₂或 WO₃上。此外, 载体直接浸渍在含有 Au³⁺的溶液中制备的金催化剂对 C₃H₆环氧化没有催化活性和选择性^[2]。催化活性的不同是由于两种制备方法产生的纳米金颗粒与氧化物载体的接触角不同而形成的。浸渍法制备的催化剂获得直径 >10 nm 的球形纳米金颗粒。而 DP 法制备的催化剂获得 <4 nm 的半球形纳米金颗粒, 因此纳米金颗粒与载体 TiO₂(通常是(110)面)交界面接触更强^[2, 3, 22]。Haruta 等^[2, 3, 22]认为 DP 法制备的 Au 颗粒在 2 ~ 5 nm 时环氧化的选择性很好, >5 nm 时 C₃H₆完全氧化为主, <2 nm 有利于 C₃H₆氢化生成 C₃H₈。不过, 这个结论可能只对块状的 TiO₂载体才完全适合。当使用分子筛为载体时, DP 法制备的 Au 颗粒在 <2 nm 时环氧化的选择性也很好^[23, 24]。密度泛函数理论计算表明小到 3 个金原子的金团簇对 PO 的生成都具有活性^[25]。如采用化学还原法把溶液中的 Au³⁺还原为 Au⁰再浸渍得到的 Au/TiO₂金颗粒大小的分布范围很窄^[26], 稳定 Au⁰的配体和氧化物的表面影响催化剂性能。在 25 °C, 该催化剂也具有催化活性, PO 的选择性 99%, 但 PO 的产率仍然很低。

在催化剂中引入碱金属或碱土金属的硝酸盐作为助剂, 可以不同程度地提高催化剂的活性^[27]。在 0.5% Au/TiO₂催化剂中分别加入 KNO₃, NaNO₃, Mg(NO₃)₂和 Ca(NO₃)₂助剂, 进行丙烯环氧化反应。加入助剂后, C₃H₆转化率均有所提高, 其中 Ca(NO₃)₂的效果最明显。50 °C 时 C₃H₆转化率由 0.59% 升高至 0.64%; 150 °C 时由 1.10% 升至 1.53%, 且 PO 选择性也略有升高。

载体的晶体结构也影响产物的选择性^[2, 28, 29], 只有具有锐钛矿结构的 TiO₂为载体, PO 为主要产物; 金红石或无定形结构的 TiO₂为载体, C₃H₆完全燃烧产物主要为 CO₂。虽然提高反应的温度 C₃H₆的转化率也提高, 但 PO 选择性逐渐降低。这是由于高温下副反应(PO 进一步燃烧生成 CO₂和 H₂O)加剧的结果^[30], 并进一步降低了已经令人不满意的 H₂的效率。因此, Au/TiO₂选择性氧化的温度低于 100 °C^[28]。这比 PO 的沸点(34 °C)略高导致其在催化剂表面积累进而使 C₃H₆的转化率低。为了提高 PO 的产率达到具有工业应用的价值, 所以研究者寻找更适合的载体。

1.2 复合氧化物

钛高度分散于 SiO₂做载体, 在反应温度达到 200 °C 时, 金催化剂仍然保持了对 PO 的很高选择性, 且 C₃H₆的转化率也增加了^[2, 29, 31, 32]。焙烧 Ti-SiO₂载体的温度明显地影响催化剂的活性^[33], 焙烧的温度高于反应温度 100 °C 以上对 PO 生成有利。IR 和 HRTEM 分析表明增加热处理的温度增强了 TiO₂与 SiO₂的反应, 即在 Ti-SiO₂的表面形成更多孤立的四配位的 TiO₄单元。这种结构被认为是金颗粒选择沉淀和 PO 选择形成的重要结构因素。在所有的 Au/Ti-SiO₂催化剂上, C₃H₆的转化率随反应温度的升高(60 ~ 150 °C)而增加。在相同的反应条件下, 提高载体的处理温度, C₃H₆的转化率没有改变, PO 的选择性有所增加^[33]。

PO 的产率是随着催化剂焙烧温度的变化而变化^[34]。没有焙烧的催化剂没有催化活性, 随着焙烧的温度增加催化剂的活性增强。在焙烧中催化剂从白色转变成特有的紫色表明存在小颗粒的金属态的金。Moulijn 等^[34]用¹⁹⁷Au 的 XPS 和穆斯堡尔谱确定催化剂 Au/TiO₂和 Au/Ti-SiO₂中是金属态的金催化环氧化。用 DP 法制备的金催化剂, 在焙烧时 Au(OH)₃转化为金属态的金, 同时可能由于 Au(OH)₃与载体 TiO₂发生脱羟基反应, 所以金颗粒

不会长大. 环氧化的活性随着载体表面金属态金的量的增加而增强.

Weisbeck 等^[35]首次报道了一步制备具有高机械强度、高活性纳米金催化剂的方法. 他们将载体 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC 等) 浸渍含有钛和 HAuCl_4 的有机-无机杂化的溶胶, 干燥后用不同的温度焙烧. 在惰性气体保护下, 最好的焙烧温度范围是 $200 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$. 该催化剂的稳定性很高, PO 的选择性大于 95%.

以 TiCl_4 和 SiCl_4 为原料, 采用水解和非水水解溶胶—凝胶两种方法制备了一系列不同 Ti 含量的 Ti-Si 复合氧化物载体, 继而用 DP 法制得金催化剂^[36, 37]. 研究表明, 钛含量在 6% ~ 14% 范围内时, 两种方法制得的 Ti-Si 复氧化物均为无定形结构, 但采用非水水解溶胶—凝胶法制得的载体比表面积较高. 非水水解溶胶—凝胶法制备的催化剂, 当 Ti 含量为 6% ~ 10% 时, 随载体中 Ti 含量增大, 丙烯转化率和 PO 选择性均呈上升趋势, 当 Ti 含量为 10% 时, 催化剂表现出较高的活性和选择性, 反应 60 min 时, 丙烯转化率为 5.7%, 240 min 后降为 3.3%, 环氧丙烷的选择性稳定于 95% 左右; 进一步增加 Ti 含量, 丙烯转化率和 PO 选择性均呈下降趋势. 水解法制备的催化剂丙烯转化率较低, 但 PO 选择性较高, 丙烯转化率随 Ti 含量的增加先增大后减小, 而 PO 选择性则随 Ti 含量增加而下降. 可见, 非水水解方法制备的 Ti-Si 复合氧化物载金催化剂是较为优秀的催化剂之一.

进一步修饰 Au/Ti-SiO_2 可以改变催化剂的性能. Zwiijnenburg 等^[38]用 DP 法制备了 Pt 和 Pd 修饰的双金属催化剂, Pt 修饰 Au/Ti-SiO_2 增强了催化活性和产物的选择性并增加了 H_2 的效率 ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 1:9 Pt - Au, PO 产率 1.5%), 氢化活性随着反应温度升高而增强, Pt 的含量较高时, 可能生成了单独的 Pt 颗粒 H_2 的效率又降低. 而加入 Pd 只催化 C_3H_6 氢化成 C_3H_8 .

无钛的复合氧化物载体也受到关注^[15, 39]. Bayer 公司的研究者研究了镧系元素 (Ce, Nd 除外)^[15] 及 III ~ VIb 族 11 种元素 (无 Ti)^[39] 修饰的 SiO_2 为载体负载金的催化活性. 在 12 种含镧系元素催化剂中, 含 Tm 和 Yb 的对环氧化的选择性较高, 而 PO 的产率也不高^[15]. 含 Nb 和 W 的催化剂对环氧化的选择性很高, 与含 Ti 催化剂不同的是选择性随着反应的进行, 最后达到 100%, 不过 PO 的产率很低^[39]. 所以含 Ti 的载体还是最佳选择.

2 分子筛载体

2.1 微孔分子筛

金催化剂的载体是催化剂活性的重要成分, 要提高 PO 的产率就必须寻找活性更高的载体. 由于 TS-1 在催化 H_2O_2 环氧化 C_3H_6 中具有优异的催化性能及可能经历过氧化物中间体的机理, 所以其作为载体被广泛研究^[23, 29, 30, 40 ~ 44]. 其它微孔分子筛如 TS-2、Ti- β 做载体研究不多^[40]. 在反应条件下, Au/TS-1 都很稳定, PO 的选择性很高. 金的担载量和载体中钛的含量密切相关, 通过提高溶液中 Au 的浓度来增加 Au 的担载量导致了较低的活性和稳定性^[23], 这意味 DP 法只能产生少量的高活性位. 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 最佳气体组成 (H_2 、 O_2 、 C_3H_6 和 He 的体积比为 10:10:10:70), 含金 0.05% 的催化剂 Au/TS-1 (Si/Ti = 36) 上, PO 的生成率最高 116 g PO/h/kgcat, 并且稳定性很高, 在 40 h 内催化剂的活性没有改变^[23].

Delgass 等^[42]发现 TS-1 的形貌对 Au 催化剂的环氧化活性非常重要. 用结晶度较差的 TS-1 做载体制备的金催化剂催化活性较高表明结构的某种缺陷对 Au-Ti 催化剂的活性起关键作用. 他们利用在合成 TS-1 时加入 12 ~ 20 nm 碳珠制备出具有介孔缺陷的 TS-1. 用这些载体制备的催化剂活性和稳定性高, 在含金 0.33% 的催化剂催化下, PO 的生成速率达到 132 g PO/h/kgcat, $140 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内反应 45 h, PO 的产率稳定 (图 1)^[42].

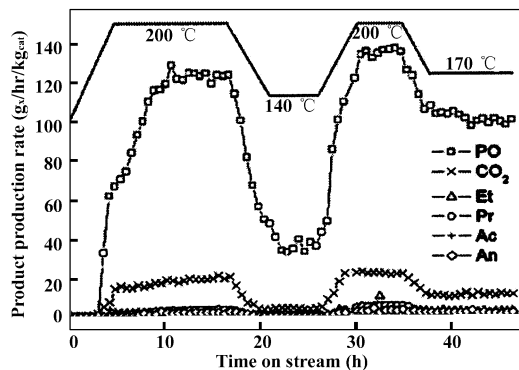


图 1 0.33Au/TS-1 (28) 对丙烯气相环氧化反应的催化性能^[42]

Fig. 1 Normalized production rates for catalyst 0.33Au/TS-1 (28) vs. time on stream in hours

Delgass 等^[43]通过将焙烧的 TS-1 浸渍在 NH_4NO_3 溶液中接着真空干燥得到修饰 TS-1, Au 的担载量是未修饰的四倍, 提高了金的利用率. 这可

能是 NH_4NO_3 的预处理增加了催化剂的活性位数量, 所以在 Au 担载量只有 0.058%, 200 °C 时, C_3H_6 的转化率达到 5%, PO 的选择性 83%.

DP 法制备纳米金催化剂时, 中和试剂、洗涤等都会影响催化剂的活性. Stangland 等使用 Na_2CO_3 做中和剂制备的金催化剂的活性比 CsOH 、 NH_4OH 做中和剂制备的高^[29], 而 Haruta 等发现在碱金属碱 (LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 CsOH)^[45]、 CO (NH_2)₂、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NH_4OH ^[46] 中, NaOH 做中和剂制备的金催化剂的活性、 H_2 的效率最高.

2.2 介孔分子筛

介孔分子筛特别是 MCM-41 具有独特的性能被发现后受到广泛的研究. Haruta 小组对 Ti-MCM-41 做载体进行了系统的研究^[47~51]. CsCl 与 Au/Ti-MCM-41 物理混合, 使 H_2 的消耗减少了 90%, 提高了 H_2 的效率, PO 的选择性达到 97%^[48]. 金催化剂催化下, 随着钛硅比增加 PO 的产率逐渐增加, 达到最大然后降低. 反应温度升高, 最佳的钛硅比值降低, 100 °C 时, 最佳比 $\text{Ti/Si} = 3/100$ (C_3H_6 的转化率 3.2%, PO 选择性 93.5%), 150 °C 和 200 °C 时, 最佳比分别为 2/100 和 1.5/100^[49].

制备载体的方式不同, 金催化剂活性也不同. Sinha 等^[50] 比较了 3 种钛引入 MCM-41 的方式: 水热晶化法、嫁接法、两步法 (水热晶化接着嫁接). XRD 分析表明: 不同方式引入 Ti 对 MCM-41 的结晶度和长程有序性几乎没有影响. 可能是两步法合

成的 Ti-MCM-41 载体产生了更多的高分散的 Ti (IV) 及减少了硅羟基数量, 所以催化活性较高、稳定性较好.

Au/Ti-MCM-48 具有三维的孔道有利于反应物和产物的扩散, 其催化活性、PO 的选择性及 H_2 的效率均比一维孔道的 Au/Ti-MCM-41 的高^[45, 52]. 用甲氧基三甲基硅烷硅烷化载体以增加其疏水性, 可以进一步提高 PO 的选择性和降低 H_2 的消耗^[45, 52]. 硅烷化后, 反应的最佳温度达到 250 °C^[52].

Sacaliuc 等^[53] 的研究也表明, 制备载体的方式不同, 金催化剂活性也不同. 用水热法合成载体 Ti-SBA-15 制备的金催化剂对 C_3H_6 环氧化的催化活性很低, 而用嫁接法引入 Ti 的载体 Ti-SBA-15 制备的金催化剂催化活性和稳定性都好, 不过, PO 的产率低于 1%. 催化活性不同是由于分散钛的量及纳米金颗粒的大小不同.

Haruta 小组也证明缺陷、硅烷化及助剂对 Au-TiO-SiO 催化剂的活性很重要^[54~56]. 用无序的、三维的、蠕虫状的介孔分子筛 Ti-TUD 做载体能较大程度的提高催化剂活性. 表 1 说明了载体硅烷化处理及 DP 法制备时添加助剂 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 均能提高催化剂的催化性能. 在两者的协同作用下, Au/Ti-TUD 的初始催化活性 (表 1 中 5) 接近商业应用的要求 (Haruta 等认为: 在 H_2 、 O_2 共存的条件下, C_3H_6

表 1 介孔钛硅分子筛担载纳米金催化丙烯环氧化^[54]

Table 1 Propylene epoxidation over gold nanoparticles deposited on mesoporous titanosilicates				
Catalyst	Ti content	Time on stream (h)	C_3H_6 conversion (%)	PO selectivity (%)
1	2%	0.5	5.0	91.1
		4.0	2.2	95.5
2	2% silylated	0.5	6.5	93.3
		4.0	3.8	96.4
3	3% silylated	0.5	6.6	94.9
		4.0	4.1	95.8
4 (3 regenerated)	3% silylated	0.5	5.9	94.1
		4.0	3.8	94.3
5 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)	3% silylated	0.5	9.8	90.3
		4.0	6.3	92.3

的气相环氧化只要其转化率达到 10%, PO 的选择性大于 90% 及 H_2 的效率大于 50% 就具有商业应用

的价值)^[54]. 在丙烯的直接气相环氧化过程中, 金催化剂的逐渐失活是一个必须解决的问题. 金催化剂失活的部分原因是因为 PO 在催化剂表面不可逆吸附或在催化剂表面积累了酸性. Au/Ti-TUD 的高活性归功于较大的孔径、三维孔道有利于反应物、产物的扩散; 硅烷化处理后较高的疏水性有利于 PO 的脱附, PO 的产率增加超过 40%^[55]; 助剂 Ba(NO₃)₂能够降低催化剂的表面酸性及促进 H₂与 O₂形成 OOH, 从而增强 C₃H₆的转化率^[54], 但没有给出确切的证据. 而 Lu 等^[24]通过 NH₃的吸附分析发现 Ba(NO₃)₂没有降低催化剂的酸性, 元素分析表明 Ba(NO₃)₂的添加能够增加 Au 的担载量 50%,

因而提高 C₃H₆的转化率. 在反应气体中加入极低浓度的三甲胺(10 ~ 20 ppm)做气体助剂明显提高催化剂 Au/Ti-TUD 的活性和稳定性^[56]. 反应 5 h 后, 催化剂的活性仍为初始活性的 80%, PO 的选择性和 H₂的效率没有明显变化. 令人惊讶的是, 再生的催化剂催化活性(C₃H₆的转化率, PO 的选择性及 H₂的效率)比第一次的还要高^[56]. 原位 UV-Vis/NIR 光谱分析表明, 三甲胺通过氮的孤对电子与载体表面的硅发生了反应, 三甲胺也被吸附在金表面. 这样抑制了 PO 的吸附及 H₂O 的生成, 所以第二次使用时其催化活性增强.

表 2 为不同含钛载体担载金的含量及催化丙烯

表 2 不同载体担载纳米金催化剂的催化性能比较

Table 2 Comparison of the catalytic performances Au catalysts on different supports

No.	Catalyst	Au content	Reaction temperature (K)	C ₃ H ₆ conversion (%)	PO selectivity (%)	Ref.
1	Au/TiO ₂	0.98 wt%	323	1.1	99	2
2	Au/TiO ₂	1 wt%	373	1.2	67	14
3	Au/Ti-SiO ₂	393	2.7	95	32	
4	Au/TS-1	0.03 wt%	413	2.9	89	19
5			443	5.4	87	
6			473	7.9	80	
7		0.33 wt%	443	7.2	90	38
8	Au/Ti-MCM-41	1 wt%	373	3.1	92	45
9	Au/Ti-MCM-48	0.11 wt%	373	3.03	92	41
10	Au/Ti-TUD	433	9.8	90	50	

环氧化性能. 从中我们可以看出, 随着 Ti 的分散程度增加催化剂催化活性增强 (No. 1, 3, 4); 反应温度增加 C₃H₆的转化率增加而 PO 的选择性降低 (No. 1, 2; 4, 5, 6); 催化活性随着载体孔径的增大而增强 (No. 3, 4, 8); 载体由一维孔道转变为三维孔道增强了反应物和产物的扩散而提高催化活性 (No. 8, 9, 10).

3 反应机理

阐明金催化剂催化氢气和氧气共存条件下丙烯直接气相环氧化反应的反应机理对提高催化剂的催化活性非常关键^[57~65]. 虽然丙烯环氧化的反应机理还没有最终确定, 但现在比较公认的是反应过程中生成的 OOH 中间物种做为氧化剂^[4]. Nijhuis 等^[58~60]根据报道的反应机理, 结合他们实验数据和观察到的实验现象, 提出了在 Au/TiO₂上的反应动力学模型, 认为反应是分步进行: (1)金纳米粒子催化 C₃H₆与 TiO₂反应生成吸附的双齿丙氧基物种;

(2)H₂和 O₂在金活性位上生成过氧化物物种 (OOH 或 H₂O₂) (反应速率控制步骤); (3)生成的过氧化物物种促使双齿丙氧基物种从催化剂上脱附产生 PO 并使 TiO₂复原. 利用原位 UV-Vis 分析发现反应中有 Ti-OOH 生成, 但没有证实它是否是真实的反应中间体^[61]. 而最近 Delgass 等^[62]认为在 Au/TS-1 上, 反应主要是同时发生涉及吸附的 C₃H₆进攻 H-Au-OOH, C₃H₆是吸附在 Au-Ti 的界面而不是 TiO₂及 Ti 的作用可能是利用其静电引力促进金颗粒在钛的附近形成. Taylor 等^[63]利用 Power rate law (PRL)模型结合 33 组在 Au/TS-1 上反应动力学实验数据, 得到 PO 的生成速率方程为: $r_{PO} = k (H_2)^{0.60} (O_2)^{0.31} (C_3H_6)^{0.18}$ 并提出两点机理即在反应速率控制步骤中至少有两个活性位参与反应. 在 Au/Ti-TUD 上, 采用 PRL 模型建立类似的速率方程: $r_{PO} = k (H_2)^{0.54} (O_2)^{0.24} (C_3H_6)^{0.36}$ ^[64]并提出反应机理(图 2), 该机理特点是两步不可逆反应(在 Au 上生成 H₂O₂, 在 Ti 上过氧化物环氧化 C₃H₆)—

起决定反应的速率. 动力学实验结果与反应机理(在 Au 上形 H_2O_2 和在 Ti 中心环氧化 C_3H_6)一致. 最近 Bravo-Suarez 等^[65]采用 PRL 和 Langmuir-Hinshelwood (L-H)等模型研究了 Au/Ti-TUD 催化氢气

和氧气共存的条件下丙烯直接气相环氧化反应的反应机理, 认为最好的模型是结合 L-H 模型与 PRL 模型的杂化模型, PO 的生成速率方程为 $r_{\text{PO}} = k(\text{H}_2)^1(\text{O}_2)^m(\text{C}_3\text{H}_6)/[k_{\text{D}}/k_{-} + (\text{C}_3\text{H}_6)]$, 这个半

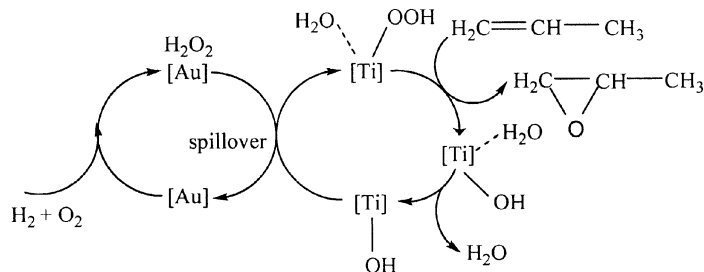


图2 钛硅担载金催化生成 PO 的机理^[60]

Fig. 2 Mechanism of PO formation over Au/TiO-SiO catalysts

经验的杂化方程很好地吻合吸附实验的结果.

4 结 语

金催化剂的研究历史虽然不长, 但其潜在的应用十分广泛. 由于 Au 催化剂的复杂性, 所以讨论这些纳米材料活性的最根本因素具有非常重要的意义. 我们对 Au 催化的 C_3H_6 直接气相环氧化反应掌握的还不够, 还有很多问题亟待解决. 如: 如何有效地促进 Au 催化剂的环氧化活性、增强金催化剂的稳定性对将来商业应用是非常关键的. 虽然钛硅载体增强了金催化剂的稳定性, 但仍需要我们在反应模型的帮助下更系统的研究. 这可能有助于我们进一步理解特定金催化剂催化 C_3H_6 直接气相环氧化反应的反应机理. 在充分认识丙烯环氧化反应机理的基础上, 运用材料科学、催化化学和其它 PO 制备技术的最新研究成果, 以抑制由 α -H 引起的完全氧化反应为目标, 设计新构型的更有效的金催化剂. Au 催化剂在丙烯直接氧化的工业应用中前景十分光明.

参考文献:

- [1] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. *J. Catal.* [J], 1989, **115**: 301 ~ 309
- [2] Hayashi T, Tanaka K, Haruta M. *J. Catal.* [J], 1998, **178**: 566 ~ 575
- [3] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, Haruta M. *Top. Catal.* [J], 2004, **29**: 95 ~ 102
- [4] Min B K, Friend C M. *Chem. Rev.* [J], 2007, **107**: 2 709 ~ 2 724
- [5] Xu Xiu-feng(徐秀峰), Tang Yan-ling(唐艳玲), Suo Zhang-huai(索掌怀), et al. *J. Mol. Catal. (China)*

- (分子催化)[J], 2004, **18**(3): 194 ~ 197
- [6] Hua Jin-ming(华金铭), Zheng Qi(郑 起), Wei Ke-mei(魏可镁), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(5): 399 ~ 404
- [7] Hai Feng(海 峰), Li Yan-feng(李彦锋), Bai Feng-rong(白凤荣), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 329 ~ 332
- [8] Dong Tong-xin(董同欣), Wang Dong-hui(王东辉), Li Ming(李 明), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 525 ~ 528
- [9] Hashmi A S K, Hutchings G J. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**: 7 896 ~ 7 936
- [10] Geenen P V, Boss H J, Pott G T. *J. Catal.* [J], 1987, **77**: 499 ~ 510
- [11] Zemichael F W, Palermo A, Tikhov M S, Lambert R M. *Catal. Lett.* [J], 2002, **80**: 93 ~ 98
- [12] Bowman R G, Kuperman A, Clark H W, Hartwell G E, Meima G R. US 6323351-B1
- [13] Wang R P, Guo X W, Wang X S, Hao J Q. *Catal. Today*[J], 2004, **93 ~ 95**: 217 ~ 222
- [14] Takahashi A, Hamakawa N, Nakamura I, Fujitani T. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2005, **294**: 34 ~ 39
- [15] Cunningham A H D, Zumaque H. Bayer A G. WO[P] 2001158887-A1
- [16] Hayashi T, Wada M, Inagaki T. US[P]2001020105-A1
- [17] Weisbeck M, Schild C, Wegener G, Wiessmeier G. US [P]2004176621-A1
- [18] Gasior M, Grzybowska B, Samson K, et al. *Catal. Today*[J], 2004, **91 ~ 92**: 131 ~ 135
- [19] Moreau F, Bond G C, Taylor A O. *J. Catal.* [J], 2005, **231**: 105 ~ 114
- [20] Nijhuis T A, Visser T, Weckhuysen B M. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2005, **44**: 1 115 ~ 1 118

- [21] Nijhuis T A, Weckhuysen B M. *Chem. Commun.* [J], 2005, 6 002 ~ 6 004
- [22] Haruta M, Date M. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2001, **222**: 427 ~ 437
- [23] Taylor B, Lauterbach J, Delgass W N. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2005, **291**: 188 ~ 198
- [24] Lu J Q, Zhang X M, Bravo-Suarez J J, *et al.* *J. Catal.* [J], 2007, **250**: 350 ~ 359
- [25] Wells D H, Delgass W N, Thomson K T. *J. Catal.* [J], 2004, **225**: 69 ~ 77
- [26] Chou J, McFarland E W. *Chem. Commun.* [J], 2004, 1 648 ~ 1 649
- [27] Sun Fei-fei (孙菲菲), Zhong Shun-he (钟顺和). *Chin. J. Catal.* (催化学报), [J], 2003, **24**: 600 ~ 604
- [28] Haruta M, Uphade B S, Tsubota S, Miyamoto A. *Res. Chem. Intermed*[J], 1998, **24**: 329
- [29] Stangland E E, Taylor B, Andres R P, Delgass W N. *J. Phys. Chem. B*[J], 2005, **109**: 2 321 ~ 2 330
- [30] Nijhuis T A, Huizinga B J, Makkee M, Moulijn J A. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1999, **38**: 884 ~ 891
- [31] Weisbeck M, Schild C, Wegener G, Wiessmeier G. WO [P]200064581-A
- [32] Weisbeck M, Schild C, Wegener G, Wiessmeier G. WO [P] 200064582-A
- [33] Qi C X, Akita T, Okumura M, Haruta M. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2001, **218**: 81 ~ 89
- [34] Zwijnenburg A, Goossens A, Sloof W G, *et al.* *J. Phys. Chem. B*[J], 2002, **106**: 9 853 ~ 9 862
- [35] Weisbeck M, Heinen M, Schmitt J, *et al.* US2004138480-A
- [36] Dai M H, Tang D L, Lin Z J, *et al.* *Chem. Letters*[J], 2006, **35**: 878 ~ 879
- [37] Dai M H, Tang D L, Yuan Y Z. *Chin. J. Catal.* [J], 2006, **27**: 1 063 ~ 1 068
- [38] Zwijnenburg A, Saleh M, Makkee M, Moulijn J A. *Catal. Today*[J], 2002, **72**: 59 ~ 62
- [39] Cunningham A H D, Zumaqu H, Duff D G, *et al.* WO [P]200158585-A1
- [40] Uphade B S, Tsubota S, Hayashi T, Haruta M. *Chem. Lett.* [J], 1998, (12): 1 277 ~ 1 278
- [41] Yap N, Andres R P, Delgass W N. *J. Catal.* [J], 2004, **226**: 156 ~ 170
- [42] Taylor B, Lauterbach J, Delgass W N. *Catal. Today* [J], 2007, **123**: 50 ~ 58
- [43] Cumaranatunge L, Delgass W N. *J. Catal.* [J], 2005, **232**: 38 ~ 42
- [44] Zhang Xiao-ming (张小明), Yu Huan (余欢), Suo Ji-shuan (索继栓), Lu Ji-qing (鲁继青). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), [C], 2007, 增刊: M555 ~ 556
- [45] Uphade B S, Akita T, Nakamura T, Haruta M. *J. Catal.* [J], 2002, **209**: 331 ~ 340
- [46] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, Haruta M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 2002, **143**: 167 ~ 175
- [47] Kalvachev Y A, Hayashi T, Tsubota S, Haruta M. *J. Catal.* [J], 1999, **186**: 228 ~ 233
- [48] Uphade B S, Okumura M, Tsubota S, Haruta M. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2000, **190**: 43 ~ 50
- [49] Uphade B S, Yamada Y, Akita T, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2001, **215**: 137 ~ 148
- [50] Sinha A K, Seelan S, Akita T, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **240**: 243 ~ 252
- [51] Sinha A K, Seelan S, Akita T, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2003, **85**: 223 ~ 228
- [52] Qi C X, Akita T, Okumura M, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2003, **253**: 75 ~ 89
- [53] Sacaliuc E, Beale A M, Weckhuysen B M, Nijhuis T A. *J. Catal.* [J], 2007, **248**: 235 ~ 248
- [54] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, Haruta M. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2004, **43**: 1 546 ~ 1 548
- [55] Sinha A K, Seelan S, Okumura M, *et al.* *J. Phys. Chem. B*[J], 2005, **109**: 3 956 ~ 3 965
- [56] Chowdhury B, Bravo-Suarez J J, Date M, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**: 412 ~ 415
- [57] Mul G, Zwijnenburg A, van der Linden B, *et al.* *J. Catal.* [J], 2001, **201**: 128 ~ 137
- [58] Nijhuis T A, Visser T, Weckhuysen B M. *J. Phys. Chem. B*[J], 2005, **109**: 19 309 ~ 19 319
- [59] Nijhuis T A, Gardner T Q, Weckhuysen B M. *J. Catal.* [J], 2005, **236**: 153 ~ 163
- [60] Nijhuis T A, Weckhuysen B M. *Catal. Today* [J], 2006, **117**: 84 ~ 89
- [61] Chowdhury B, Bravo-Suarez J J, Mimura N, *et al.* *J. Phys. Chem. B*[J], 2006, **110**: 22 995 ~ 22 999
- [62] Joshi A M, Delgass W N, Thomson K T. *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**: 7 841 ~ 7 844
- [63] Taylor B, Lauterbach J, Blau G E, Delgass W N. *J. Catal.* [J], 2006, **242**: 142 ~ 152
- [64] Lu J Q, Zhang X M, Bravo-Suarez J J, *et al.* *Catal. Today*[J], 2007, **123**: 189 ~ 197
- [65] Bravo-Suarez J J, Lu J, Dallos C G, *et al.* *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**: 17 427 ~ 17 436