

磷酸盐改性对 TS-1 分子筛及其丙烯液相环氧化性能的影响

张 超¹, 王 刚¹, 李 越¹, 吴国星¹, 冯兆池², 郭洪臣^{1*}

(1. 大连理工大学 催化化学与工程系 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 中国科学院大连化学物理研究所 催化国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 丙烯和过氧化氢在钛硅沸石 TS-1 上的液相环氧化反应是合成环氧丙烷 HPPO 新工艺的核心. 首先比较了 3 种酸性磷酸盐溶液(磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钠)和两种碱性磷酸盐溶液(磷酸氢二钠和磷酸三钠)浸渍改性对 TS-1 沸石及其环氧化性能的影响, 发现酸性磷酸盐溶液改性可以明显提高 TS-1 的过氧化氢转化率和环氧丙烷选择性, 但碱性磷酸盐溶液改性则会降低 TS-1 沸石的催化性能. 在此基础上, 重点对酸性磷酸盐溶液改性的 TS-1 沸石催化剂进行了不同表征. 结果显示, 酸性磷酸盐溶液改性之所以能促进 TS-1 沸石的催化性能, 主要与磷酸根物种与四配位和六配位钛物种的相互作用有关. 这种相互作用比较弱, 水洗可以破坏这种相互作用, 导致磷酸根流失. 但是这种弱相互作用却足以钝化六配位钛物种, 同时调节四配位钛活性中心的微环境.

关键词: 磷酸盐改性; TS-1 沸石; 丙烯液相环氧化; 四配位钛物种; 六配位钛物种

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.01.001

环氧丙烷(PO)是丙烯的三大衍生物之一. 由于传统氯醇法(CP)和共氧化法(Halcon)生产工艺存在环境污染、工艺复杂和联产品等问题, 所以近 30 年来人们对以钛硅沸石 TS-1 为催化剂的丙烯和过氧化氢液相环氧化合成环氧丙烷新技术(HPPO 工艺)给予厚望^[1-6]. HPPO 工艺的优点是能够克服传统工艺的上述缺点, 并能以低浓度过氧化氢(一般 30%~50%(质量分数)浓度)为氧化剂. 它的反应条件温和(通常 30~50 ℃, 0.4~3.0 MPa), 是绿色化学技术的一个典范^[4-6].

目前, 国内外已有多套采用 HPPO 新工艺的 PO 生产装置投产^[7]. 理论上, 水是 HPPO 工艺的唯一副产物. 不过, 由于 PO 水解和溶剂解副反应的存在, 用 HPPO 工艺生产 PO 实际上还会产出相当数量的丙二醇和丙二醇甲醚等副产物, 明显降低了环氧化反应的 PO 选择性. 因此, 如何减少这些副产物的产量, 尽可能提高环氧化反应的 PO 选择性已经成为提高 HPPO 工艺技术经济性和市场竞争力的关键.

众所周知^[2], 在丙烯和过氧化氢的环氧化反应中, 生成丙二醇和丙二醇甲醚副产物既与 TS-1 沸石表面性质有关, 也与环氧化反应和催化体系的特点有关. 首先, 不同 TS-1 沸石通常都或多或少存在

骨架缺陷, 因而具有数量不等的硅羟基窝. 而硅羟基窝的亲水性和弱酸性都有利于 PO 的水解和溶剂解副反应. 其次, 环氧化反应的氧化剂—过氧化氢溶液呈酸性(过氧化氢本身的弱酸性和稳定剂的酸性). 另外, 过氧化氢在 TS-1 催化剂上活化时还会产生酸性更强的过氧质子. 因此, 被酸化的环氧化反应液对 PO 的水解和溶剂解副反应也会产生显著的促进作用.

因此, 为了抑制丙二醇和丙二醇甲醚副产物的生成, 人们已经提出了几种针对性的方法. 其中, 关于 TS-1 沸石的改性方法主要有四丙基季铵阳离子存在下的水热重结晶法^[8-9]、其它有机碱和无机碱存在下的水热处理法^[10-11]和硅烷化方法^[12-13]. 另外, 向环氧化反应液中加入无机碱和有机碱(尤其是加入氨水)的做法也有不少报道^[14]. 有的文献报道中涉及了用磷酸改性提高 TS-1 分子筛的性能^[15].

此外, 从一些中国发明专利中可以看到通过向丙烯环氧化的反应液中加入少量酸性或中性磷酸盐, 也可以抑制 PO 的水解和溶剂解副反应, 从而提高丙烯环氧化反应选择性^[16-17]. 甚至从有的专利中还可以看到, 在反应前用酸性或中性的磷酸盐来处理 TS-1 沸石催化剂也能达到提高丙烯环氧化反应选择性的目的^[18]. 然而迄今为止, 由于很难看到

收稿日期: 2020-11-18; 修回日期: 2020-12-15.

作者简介: 张 超(1995-), 女, 硕士生, 工业催化方向(Zhang Chao(1995-), female, Master student, direction of industrial catalysis).

* 通讯联系人, Tel: 18698643535, E-mail: hongchenguo@dlut.edu.cn.

用酸性或中性磷酸盐改性 TS-1 沸石和与之相关的烯烃环氧化反应研究的报道,人们对 TS-1 沸石的磷酸盐改性效果和改性原理知之甚少。

因此,用间歇釜式反应器中的丙烯和过氧化氢液相环氧化反应,以及傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、紫外拉曼光谱(UV Raman)、紫外可见光谱(UV-Vis)和 ^{31}P 固体核磁(MAS NMR)等谱学手段,系统研究了 5 种磷酸盐溶液对 TS-1 沸石的改性作用,得到了一些有参考价值的结果。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

合成 TS-1 分子筛的方法详见文献[19]。TS-1 沸石母体的硅钛比(Si/Ti)约为 37,晶粒度约为 200~300 nm。改性前,先将上述 TS-1 沸石母体置于马弗炉中,在空气气氛中程序升温焙烧至 540 $^{\circ}\text{C}$,以便充分脱除其中的模板剂。然后采用浸渍法制备磷酸盐改性 TS-1 沸石催化剂。具体做法如下:配置一定浓度的磷酸盐溶液,按照 40:1 的液固比将经过脱模板剂处理的 TS-1 沸石母体倒入磷酸盐溶液中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 和搅拌条件下浸渍处理 2 h。浸渍完成后用离心机分离出固体物,最后将固体物放入烘箱中于 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h,得到改性催化剂。为了比较,我们采用了 5 种磷酸盐即磷酸三钠(Na_3PO_4)、十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、二水合磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)为改性剂。其中,磷酸三钠(Na_3PO_4)、十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)的水溶液呈碱性,余者水溶液呈酸性。

为了研究上述改性 TS-1 沸石上磷酸盐物种的稳定性,还对改性沸石进行了水洗后处理。水洗催化剂样品的制备方法如下:首先用一定浓度的磷酸盐溶液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 和搅拌条件下对 TS-1 沸石母体进行 2 h 浸渍处理(液固比为 40:1),然后在离心分离出改性 TS-1 沸石后,紧接着用与浸渍液体积相当的去离子水来漂洗被浸渍的沸石样品,并通过离心分离回收水洗样品。最后将水洗样品在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h 备用。

1.2 催化剂表征

分别采用 X-射线衍射(XRD)、X-射线荧光光谱(XRF)、Ar 物理吸附、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)、紫外拉曼光谱(UV Raman)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 ^{31}P 固体核磁(^{31}P MAS NMR)

等方法对 TS-1 沸石母体及其改性样品进行了表征。其中,XRD 表征在日本理学 D/max-2400 型 X-射线衍射仪上进行,CuK α 射线(40 kV, 100 mA),2($^{\circ}$)/min扫描速度,衍射角(2 θ)为 5 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ 。通过比较 MFI 沸石的 5 个特征峰强度来计算样品的相对结晶度。XRF 组成分析在 Bruker 公司 S8 Tiger 型 X-射线荧光光谱仪上采用无标样法进行。Ar 物理吸附表征在美国 Micromeritics 公司 TriStar II 2020 型仪器上进行。具体方法如下:取 0.2 g 样品于吸附管中,先在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下抽真空预处理 6 h,然后以液氮为吸附质,在-185.6 $^{\circ}\text{C}$ 的液氮温度下测定 Ar 吸附-脱附等温线。然后,通过 BET 法测得催化剂的比表面积值,用 t-plot 法得到催化剂的微孔数据。UV-Vis 光谱用日本 JASCOV-550 型光谱仪获得,光谱数据用 BaSO_4 标准物校正。UV Raman 光谱表征采用 DL-2 拉曼光谱仪,该方法主要用于分析骨架钛和非骨架钛物种。采集时间 600 s,所用检测器为 Princeton CCD 检测器,激发源的激光线波长 266 nm,该激发源能有效激发六配位钛物种的电子跃迁。FT-IR 光谱用美国 Nicolet 6700 型光谱仪获得。其中,骨架振动光谱采用 KBr 压片技术,KBr 与母体的比例为 200:1。即取 0.2 g 干燥 KBr 和 0.0001 g 样品充分混合研磨,再取 0.05 g 研磨物压片,以纯 KBr 为背景摄谱,并按照文献方法^[20]对谱图做归一化处理。羟基红外光谱用自支撑片获得。具体做法是:称量 15 mg 沸石样品,压成直径 15 mm 的薄片。然后将样品装入带有 CaF_2 窗片的红外样品池中,于 400 $^{\circ}\text{C}$ 下抽空到 3.5×10^{-3} Pa 并在此真空度下处理 3~4 h。最后降温至室温摄谱,先采样品谱再采取背景(扫描空池),样品谱图扣除背景后得到羟基谱图。吡啶吸附红外光谱的获得也是采用自支撑片。预处理过程同羟基红外光谱,区别在于,真空预处理后先扫描摄取干净样品的光谱图,然后于室温下进行吡啶吸附,接下来升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 脱气 0.5 h 以充分脱除非化学吸附的吡啶,然后再降温至室温采集吸附吡啶样品的光谱图。最后用差谱法得到吡啶吸附的红外光谱。 ^{31}P 固体核磁测定在 Agilent DD2-500 MHz 谱仪上完成。 ^{31}P MAS NMR 的共振频率为 202.3 MHz,转速为 14 kHz,以 85%(质量分数)的正磷酸(H_3PO_4)为化学位移的参考外标。得到的 ^{31}P MAS NMR 谱图通过 Dmfit 软件进行谱峰的分峰拟合^[21]。

1.3 丙烯和过氧化氢液相环氧化反应评价

采用间歇釜评价方式,方法详见文献[22]。反应

器为带有水夹套和磁力搅拌的 400 mL 不锈钢反应釜. 反应条件为: 反应温度 40 ℃, 反应压力 0.6 MPa, 时间 1 h. 具体实验方法如下: 用 34 g 50% (质量分数) H₂O₂ 配制 250 mL 甲醇溶液. 取催化剂 0.4 g 和 40 mL 甲醇溶液加入反应釜中. 反应釜密封后用丙烯气反复置换空气后, 在给定条件下搅拌反应. 产物分析采用 GC-7890F 色谱分析 (FID 火焰离子检测器, 进样器温度 250 ℃). 产物液中的 H₂O₂ 含量用滴定法分析. 根据色谱分析结果和 H₂O₂ 滴定结果计算 H₂O₂ 转化率($X(\text{H}_2\text{O}_2)$)、PO 的选择性($S(\text{PO})$)及 PO 产率($Y(\text{PO})$). 上述参数的计算公式如下:

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{[n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n(\text{H}_2\text{O}_2)]}{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)} \times 100\%$$

(1)

$$S_{\text{PO}} = \frac{n(\text{PO})}{[n(\text{PO}) + n(\text{MME}) + n(\text{PG})]} \times 100\%$$

(2)

表 1 不同磷酸盐溶液改性 TS-1 沸石的丙烯环氧化性能

Table 1 Catalytic performance of TS-1 zeolite modified with different phosphate solutions in the epoxidation of propylene

Cat (0.1 mol/L)	pH	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$	$S_{\text{PO}}/\%$	$Y_{\text{PO}}/\%$
TS-1	—	80.22	85.93	69.48
TS-1-NaH ₂ PO ₄	4.5	87.80	90.87	81.96
TS-1-KH ₂ PO ₄	4.5	94.63	95.42	86.81
TS-1-NH ₄ H ₂ PO ₄	4.4	85.03	98.26	88.33
TS-1-Na ₂ HPO ₄	9.1	51.41	70.76	4.47
TS-1-Na ₃ PO ₄	12.3	1.98	92.43	2.80

从中可以看出, 在给定的反应条件下, TS-1 沸石母体的 H₂O₂ 转化率为 80.22%, PO 选择性为 85.93%, PO 产率(以进料 H₂O₂ 计)为 69.48%. 经过磷酸二氢钠 (NaH₂PO₄)、磷酸二氢钾 (KH₂PO₄) 和磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄) 3 种酸性磷酸盐溶液 (pH=4.4~4.5) 改性之后, 催化剂的选择性等的确有不同程度的提高. 例如, 用磷酸二氢钠溶液改性时催化剂 (TS-1-NaH₂PO₄) 的 H₂O₂ 转化率、PO 选择性和 PO 产率分别达到 87.80%, 90.87% 和 81.96%, 分别比母体提高了约 7 个百分点、5 个百分点和 12 个百分点. 当用磷酸二氢铵溶液改性时催化剂 (TS-1-NH₄H₂PO₄) 的选择性提高幅度最大, 而当用磷酸二氢钾溶液改性时催化剂 (TS-1-KH₂PO₄) 的 H₂O₂ 转化率提高幅度最大.

相比之下, 当用碱性的磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄) 溶液改性时催化剂的催化性能总体上都下降: 同母

$$Y_{\text{PO}} = \frac{n(\text{PO})}{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)} \times 100\%$$

(3)

其中, $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ 和 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 分别代表反应初始和结束时 H₂O₂ 的摩尔浓度, $n(\text{PO})$ 、 $n(\text{MME})$ 和 $n(\text{PG})$ 分别代表反应液体产物中环氧丙烷、丙二醇单甲醚 (MME) 和丙二醇 (PG) 的摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐改性对 TS-1 分子筛催化性能的影响
2.1.1 不同种类磷酸盐溶液改性 磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄)、磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)、磷酸二氢钠 (NaH₂PO₄)、磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄) 和磷酸三钠 (Na₃PO₄) 5 种磷酸盐溶液 (0.1 mol/L) 浸渍改性的 TS-1 沸石催化剂的丙烯环氧化反应结果如表 1 所示.

体相比, H₂O₂ 转化率下降近 30 个百分点, PO 选择性下降约 15 个百分点. 由于在该催化剂上 H₂O₂ 的转化主要是通过自分解完成的, 因此虽然 PO 在丙烯氧化产物中的选择性为 70.76%, 但实际上 PO 的生成量很小, 这导致以进料 H₂O₂ 计的 PO 产率不足 5%. 当用碱性更强的磷酸三钠 (Na₃PO₄) 溶液改性时, 催化剂的 PO 选择性虽然达到了 92.43%, 远高于母体, 但是其 H₂O₂ 的转化率却降低到不足 2%. 由于 H₂O₂ 的转化率低, 所以该催化剂的 PO 产率也很低.

2.1.2 不同浓度 NaH₂PO₄ 溶液改性 为了进一步了解酸性磷酸盐溶液对 TS-1 沸石的改性特点, 我们以 NaH₂PO₄ 溶液为例, 细致考察了磷酸盐浸渍液的浓度对改性 TS-1 沸石催化剂丙烯环氧化性能的影响. 由图 1 可见, 当用较低浓度的 NaH₂PO₄ 溶液 (例如, 低于 0.1 mol/L) 浸渍处理 TS-1 沸石时, 改

性 TS-1 沸石的 H_2O_2 转化率与母体相比明显提高; 当用较高浓度的 NaH_2PO_4 溶液 (例如, $0.1 \sim 0.2 \text{ mol/L}$) 浸渍处理 TS-1 沸石时, 改性 TS-1 沸石的 H_2O_2 转化率与低浓度磷酸盐溶液改性样品相比没有明显的进一步提高; 如果继续增加 NaH_2PO_4 溶液

的浓度 (例如, 高于 0.2 mol/L), 则改性 TS-1 沸石的 H_2O_2 转化率与低浓度磷酸盐溶液改性样品相比会有所降低, 但与 TS-1 沸石母体相比仍然有明显提高. 另一方面, 从图 1 中还可以看出, NaH_2PO_4 溶液浓度的变化对改性催化剂的 PO 选择性也有明显

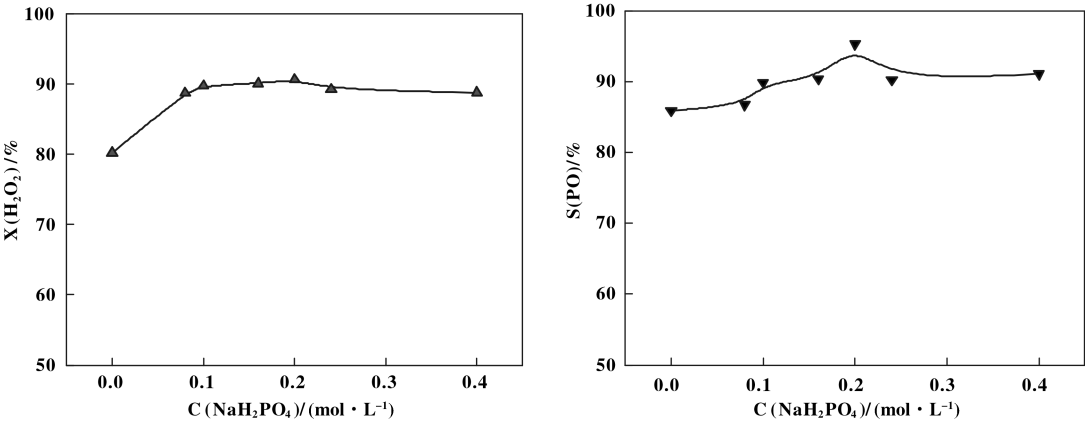


图 1 不同浓度 NaH_2PO_4 溶液改性对 TS-1 丙烯环氧化性能的影响

Fig.1 Effect of NaH_2PO_4 solution concentration on the catalytic performance of modified TS-1 zeolite in the epoxidation of propylene

影响: 随着 NaH_2PO_4 溶液浓度的增加, 改性 TS-1 沸石催化剂在丙烯环氧化反应中的 PO 选择性总体上先升高而后缓慢降低, 大约在 NaH_2PO_4 溶液浓度为 0.2 mol/L 时改性催化剂的 PO 选择性达到最大值 97.86% , 此时催化剂的 H_2O_2 转化率为 92.94% . 总的来说, NaH_2PO_4 浸渍液在较宽的浓度范围内 (如 $0.1 \sim 0.4 \text{ mol/L}$) 都能有效地提高 TS-1 沸石催化剂在丙烯环氧化反应中的 H_2O_2 转化率和 PO 选择性. 虽然随着磷酸盐浸渍液浓度的提高, 改性催化剂的

环氧化活性首先达到最大值, 但在磷酸盐浸渍液的浓度继续增大并且 PO 选择性也随之提高时, 改性催化剂的环氧化活性并没有转而下降而是继续维持在最大值附近. 可以说, NaH_2PO_4 溶液在 TS-1 改性中表现出的这个特点, 使得 PO 选择性的提高很有意义. 其它酸性磷酸盐浸渍液浓度变化时改性 TS-1 的催化性能也有类似变化规律, 不再赘述.

2.1.3 水洗处理对 NaH_2PO_4 溶液的影响 从表 2 中的反应数据可以看出, 虽然水洗处理对改性催化

表 2 水洗后处理对 NaH_2PO_4 溶液改性 TS-1 沸石丙烯环氧化性能的影响

Table 2 Influence of water rinse on the catalytic performance of NaH_2PO_4 solution modified TS-1 zeolite in the epoxidation of propylene

Sample	Rinse times	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$	$S_{\text{PO}}/\%$	$Y_{\text{PO}}/\%$
TS-1	—	80.22	85.93	69.48
NaH_2PO_4 -TS-1-0	0	90.68	95.35	87.97
NaH_2PO_4 -TS-1-2	2	91.24	93.63	84.63
NaH_2PO_4 -TS-1-4	4	92.94	90.48	81.67

剂的催化性能产生了一定的影响 (随着水洗次数的增加, PO 选择性下降, 而 H_2O_2 转化率上升), 但是即使经过 4 次水洗处理的催化剂样品仍然表现出 92.94% 的 H_2O_2 转化率和 90.48% 的 PO 选择性, 即经过 4 次水洗处理的改性样品的 H_2O_2 转化率和 PO

选择性与 TS-1 沸石母体相比至少分别提高 12 个百分点和 4 个百分点. 由此判断, 用 NaH_2PO_4 溶液浸渍 TS-1 沸石产生的改性效果, 在丙烯和过氧化氢的液相环氧化反应中具有—定稳定性.

2.1.4 磷酸盐直接加入环氧化反应液中 鉴于有

关专利内容里烯烃环氧化反应中使用酸性磷酸盐的方法就是将其直接加入环氧化反应液中，因此我们以 NaH_2PO_4 为例，考察了在环氧化反应液中加入酸

性磷酸盐对 TS-1 沸石丙烯环氧化反应的影响。

由表 3 可见，在丙烯环氧化反应液中加入适量的 NaH_2PO_4 （例如，浓度范围为 $154\sim 1235\ \mu\text{mol/L}$ ）

表 3 将 NaH_2PO_4 直接加入环氧化反应液对改善 TS-1 沸石丙烯环氧化性能的作用

Table 3 Effect of direct addition of NaH_2PO_4 solution into the epoxidation reactor on the catalytic performance of modified TS-1 zeolite

NaH_2PO_4 dosage/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$	$S_{\text{PO}}/\%$	$Y_{\text{PO}}/\%$
0	80.22	85.93	69.48
154	92.09	88.92	77.53
309	94.92	92.34	82.54
617	94.07	92.33	80.68
1235	91.81	92.80	75.40
2469	75.71	95.42	69.34

确实也能够明显地提高 TS-1 沸石催化剂的 H_2O_2 转化率和 PO 选择性。当丙烯环氧化反应液中含有 $154\ \mu\text{mol/L}$ 的 NaH_2PO_4 时，TS-1 沸石催化剂的 H_2O_2 转化率和 PO 选择性分别达到 92.09% 和 88.92%，比反应液中不含 NaH_2PO_4 时分别提高了大约 12 个百分点和 3 个百分点；当丙烯环氧化反应液中含有 $309\ \mu\text{mol/L}$ 的 NaH_2PO_4 时，TS-1 沸石催化剂的 H_2O_2 转化率和 PO 选择性分别达到 94.92% 和 92.34%。进一步增加反应液中的 NaH_2PO_4 浓度至 $617\ \mu\text{mol/L}$ 时，TS-1 沸石催化剂的 H_2O_2 转化率和 PO 选择性不再继续提高但仍维持较高值。但是当反应液中的 NaH_2PO_4 浓度过高（如 $2469\ \mu\text{mol/L}$ ）时，TS-1 沸石的丙烯环氧化活性明显地被抑制了，导致 H_2O_2 转化率明显低于反应液中完全不加 NaH_2PO_4 时的结果。根据以上的初步实验结果不难看出，将酸性磷酸盐直接加入环氧化反应液中虽然也对 TS-1 沸石的催化性能有明显的提升作用，但对 PO 选择性的提升作用不如在反应之前用酸性磷酸盐溶液浸渍改性 TS-1 沸石。特别是，将酸性磷酸盐直接加入环氧化反应液中有可能导致 TS-1 沸石催化剂失活，这与早期文献报道的盐类作用非常相似^[23-24]，需要特别小心。

2.2 磷酸盐溶液改性对 TS-1 沸石物化性质的影响

2.2.1 晶体结构 从图 2 中可以看出，酸性磷酸盐溶液浸渍改性对 TS-1 沸石的晶体结构影响很小。用弱碱性的 Na_2HPO_4 溶液浸渍改性对 TS-1 沸石的晶体结构影响也可以忽略。但用碱性较强的 Na_3PO_4 溶液浸渍改性会对 TS-1 沸石的晶体结构产生较大的破坏，致使改性后样品的相对结晶度降为 80%

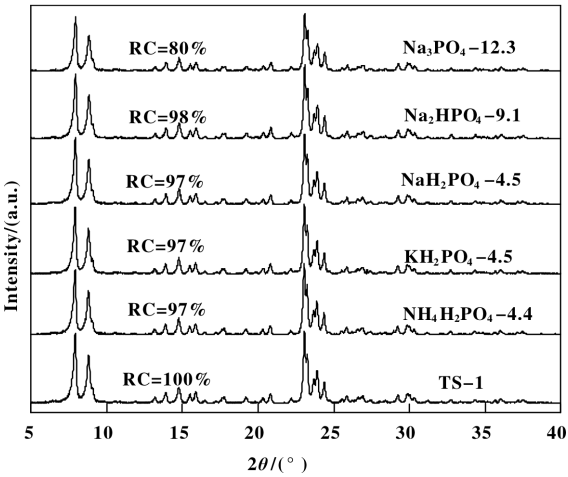


图 2 不同磷酸盐溶液改性 TS-1 沸石的 XRD 衍射图
Fig. 2 XRD patterns of TS-1 zeolite modified with different phosphate solutions

（TS-1 母体为基准）。很显然， Na_3PO_4 溶液浸渍改性对 TS-1 沸石晶体结构产生的破坏作用应该归因于强碱性溶液对 TS-1 沸石的溶硅作用。

2.2.2 结构性质 由图 3 可见，不论采用酸性磷酸盐还是采用碱性磷酸盐对 TS-1 沸石进行浸渍改性，都没有明显地改变 TS-1 沸石 Ar 物理吸附等温线的基本特征。根据 BET 比表面积的计算结果（略），除了 Na_3PO_4 溶液浸渍改性的 TS-1 沸石比表面积明显降低之外，其它磷酸盐溶液浸渍改性引起的 TS-1 沸石比表面积降低都较小。由图 4 可见，不论用酸性磷酸盐还是用碱性磷酸盐溶液浸渍改性都没有明显影响到 TS-1 沸石的微孔尺寸（ $0.5\sim 0.6\ \text{nm}$ ）。从表 4 中可以看出，在 NaH_2PO_4 溶液浸渍改

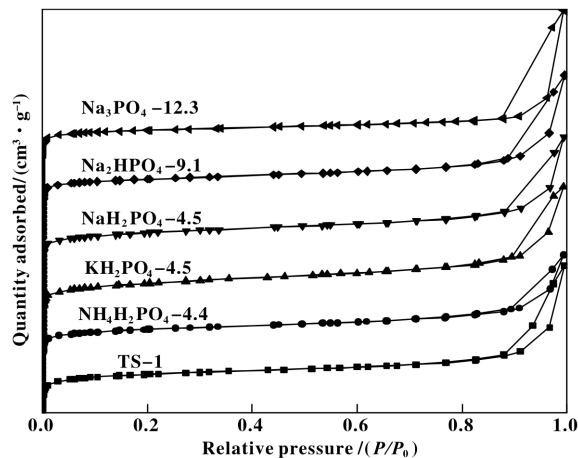
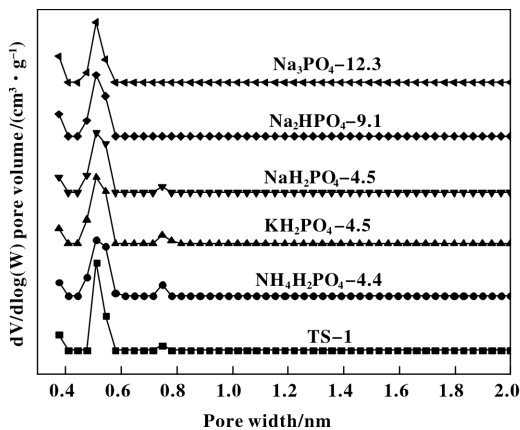


图 3 不同磷酸盐改性 TS-1 沸石的 Ar 吸附等温线
Fig.3 Argon physisorption isotherms of TS-1 zeolite modified with different phosphate solutions



性的 TS-1 沸石 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Wash}(0)$) 中, 含有数量可观的磷酸根物种, 其 P/Ti 摩尔比可达 $0.8\sim 0.9$. 另一方面, 从该样品的硅钛比 (Si/Ti) 数据来看, 弱酸性的 NaH_2PO_4 溶液在对 TS-1 沸石进行浸渍改性时未明显地导致骨架钛流失. 不过, 从 P/Ti 比的分析结果来看, 在经过 4 次水洗的情况下, 浸渍在 TS-1 沸石上的绝大部分磷酸根物种流失, 同时经过水洗处理的改性 TS-1 样品的比表面积也有所增加, 其原因尚待进一步探究.

2.2.3 钛物种分布及骨架钛微环境 鉴于弱碱性的磷酸氢二钠和强碱性的磷酸三钠溶液浸渍改性不仅未能改善反而恶化了 TS-1 的催化性能, 因此在接下来的催化剂研究中, 我们主要关注 3 种酸性的磷酸盐溶液浸渍改性对 TS-1 沸石的影响.

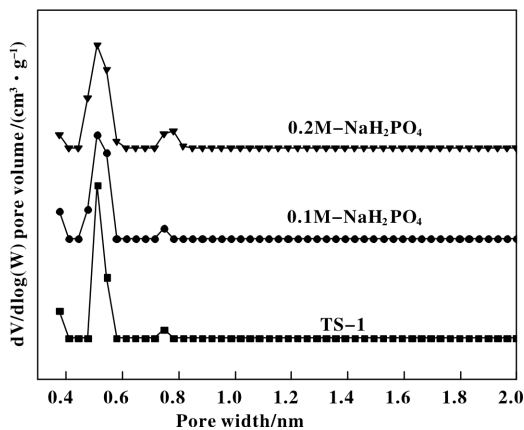


图 4 磷酸盐溶液改性对 TS-1 沸石孔径分布的影响

Fig.4 Influence of modification with phosphate solutions on the pore size distribution of TS-1 zeolite

表 4 水洗后处理对 NaH_2PO_4 溶液改性 TS-1 沸石组成和结构的影响

Table 4 Influence of water rinse on the composition and texture of NaH_2PO_4 solution modified TS-1 zeolite

Sample	$\text{Si}/\text{Ti}/\%$ (molar ratio)	$\text{P}/\text{Ti}/\%$ (molar ratio)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
TS-1	37	—	442
$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Wash}(0)$	38	0.87	442
$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Wash}(2)$	37	0.80	458
$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Wash}(4)$	38	0.05	518

由图 5 的紫外拉曼光谱可见, TS-1 沸石母体除了含有四配位骨架钛之外还含有大量六配位钛物种. 其四配位钛物种的共振信号位于 1125 cm^{-1} 处, 而六配位钛物种的共振信号出现在 705 cm^{-1} 处. 根据文献报道^[25], 这种六配位钛物种可能具有 $(\text{Ti}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ 结构形式, 是一种与 TS-1 骨架相连、带着两个钛羟基的开放性六配位钛物种. 在丙烯环氧化反应中, 该六配位钛物种具有酸性, 所以能够破坏 PO 选择性. 另外, TS-1 沸石母

体在 516 cm^{-1} 处的谱峰归属为锐钛矿型 TiO_2 的特征峰. 经过酸性的磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和磷酸二氢钠 (图 B 中 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-0}$) 溶液改性后的 TS-1 样品, 其六配位钛的共振信号基本消失, 并且四配位钛物种的共振信号也明显减弱. 从水洗样品的紫外拉曼光谱图中可以看出, 水洗处理可使经过磷酸二氢钠溶液改性的 TS-1 样品的四配位钛物种和六配位钛物种的共振峰得到显著的恢复. 因此, 根据表 4 中的组成分析数据猜测,

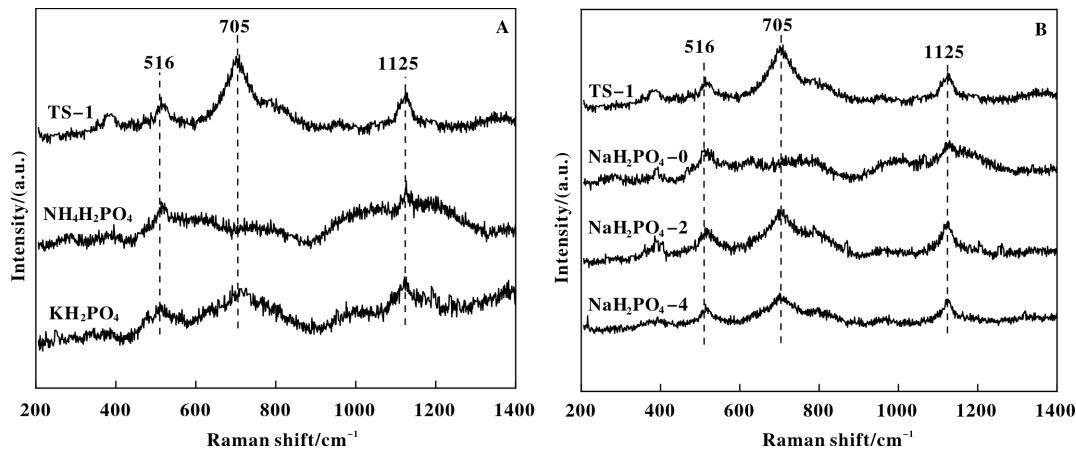


图 5 磷酸盐溶液改性 TS-1 沸石的紫外拉曼光谱图
Fig.5 UV Raman spectra of phosphate solutions modified TS-1 zeolite

在酸性磷酸盐溶液对 TS-1 的改性过程中，磷酸根物种有可能是通过弱相互作用，负载于四配位和六配位钛物种上。磷酸根物种与四配位和六配位钛物种的结合有可能改变了这些钛物种的对称性，从而影响了它们在紫外光拉曼光谱中的共振行为。

由图 6 A 中的 TS-1 沸石骨架振动红外光谱可以看出，用酸性的磷酸盐溶液 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4) 浸渍改性后的 TS-1 样品，都在 453 、 547 、 800 、 1110 和 1224 cm^{-1} 处依次出现了 Si—O 的弯曲振动峰、五元环的特征吸收峰、SiO₄ 四

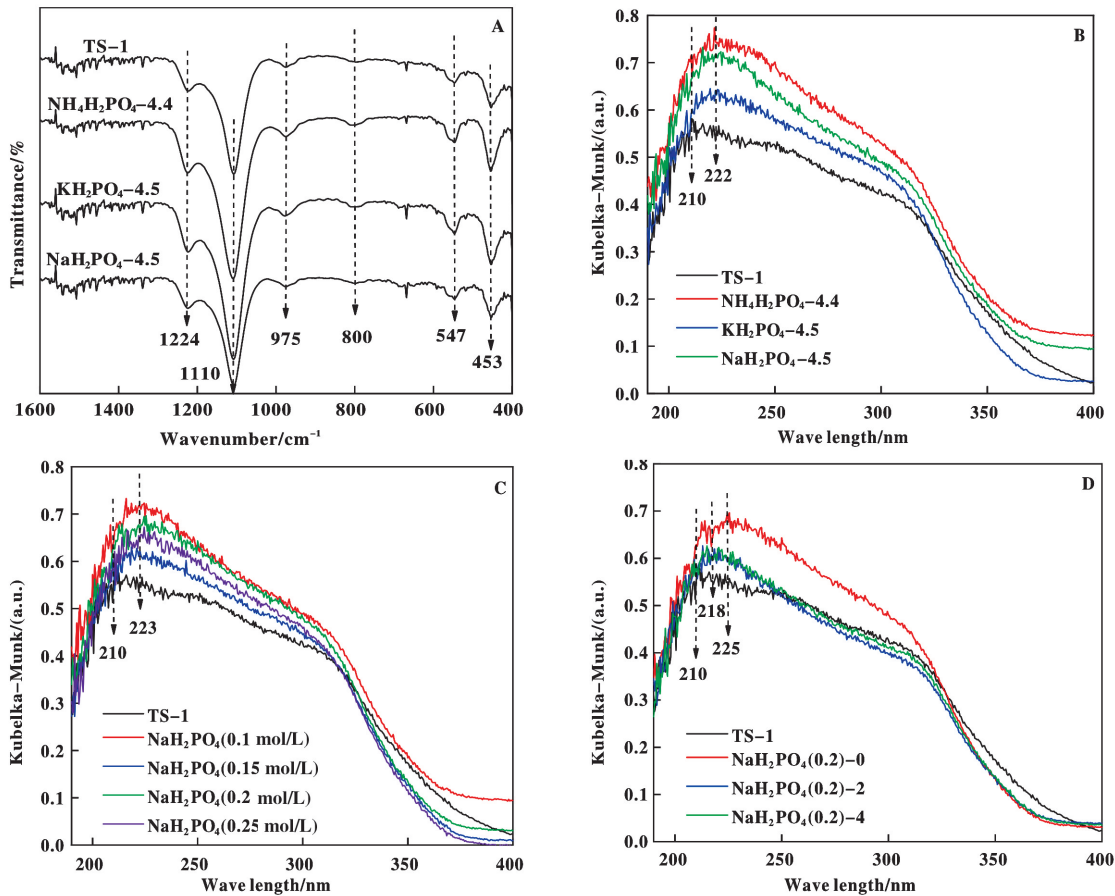


图 6 磷酸盐溶液改性 TS-1 沸石的骨架振动红外光谱图 (A) 和紫外可见光谱图 (B, C, D)
Fig.6 Skeletal vibration FT-IR spectra (A) and UV-Vis spectra (B, C, D) of phosphate solutions modified TS-1 zeolite

面体的对称和两个不对称伸缩振动峰, 且都在 975 cm^{-1} 附近出现了明显的与四配位骨架钛有关的吸收峰. 上述吸收带的位置与 TS-1 母体都基本一致. 但仔细观察可以发现改性样品与骨架钛有关的 975 cm^{-1} 附近吸收峰的强度与母体相比有所变化. 为了消除不同样品之间可能存在的制样差异的影响, 我们采用文献报道的方法^[26] 尝试测定了 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 改性样品的 975 cm^{-1} 吸收峰的相对强度值 (I_{975}/I_{800}), 其结果依次为 1.77、1.51 和 1.19, 而 TS-1 母体的 I_{975}/I_{800} 值为 1.37. 考虑到 TS-1 沸石母体及其改性样品的 800 cm^{-1} 吸收峰强度都很弱, 测量其强度 (I_{800}) 时误差可能会较大, 因此我们还尝试以 453 和 547 cm^{-1} 两个吸收峰为基准来测定 975 cm^{-1} 吸收峰的相对强度值, 即 I_{975}/I_{453} 值和 I_{975}/I_{547} 值. 对于 TS-1 沸石母体及其铵、钾、钠酸性盐的改性样品来说, 它们的 I_{975}/I_{453} 值依次为 0.33、0.40、0.36、0.44; I_{975}/I_{547} 值依次为 0.56、0.63、0.60、0.82. 从这些数据可以看出, I_{975}/I_{453} 值和 I_{975}/I_{547} 值的规律性比较一致, 可靠性较大. 因此从 I_{975}/I_{453} 值和 I_{975}/I_{547} 值可看出, 改性后沸石样品的 975 cm^{-1} 吸收峰的相对强度都有不同程度的增加. 尽管红外光谱 I_{975}/I_{453} 值和 I_{975}/I_{547} 值的增加不能简单地被解释为相应的改性样品中的骨架钛含量增加, 但它们似乎表明, 在图 5 紫外拉曼光谱中看到的不同磷酸盐溶液改性使 TS-1 沸石的四配位钛物种共振峰减弱的现象, 也不能简单地被看成是改性脱除了 TS-1 沸石的四配位骨架钛所致. 从图 6 B、C、D 的紫外可见光谱图中可以看到, 用不同磷酸盐溶液改性都使改性后 TS-1 沸石样品的四配位骨

架钛吸收峰 ($\sim 210\text{ nm}$) 发生明显的红移 (从 $\sim 210 \rightarrow 222 \sim 225\text{ nm}$). 值得注意的是 (图 6 D), 水洗处理 (磷酸根物种流失) 又使样品 $\text{NaH}_2\text{PO}_4(0.2)-2$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4(0.2)-4$ 的四配位骨架钛吸收峰相对于磷酸盐溶液改性样品 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4(0.2)-0$) 发生了明显的蓝移 (从 $\sim 225 \rightarrow \sim 218\text{ nm}$). 因此, 从紫外拉曼光谱、骨架振动红外光谱和紫外可见光谱提供的现象可以看出, 酸性的磷酸盐溶液对 TS-1 沸石的改性作用, 在本质上很可能是磷酸根物种与四配位钛物种和六配位钛物种之间的弱结合. 目前, 由现有的初步研究结果出发还不能对磷酸根物种与四配位钛物种和六配位钛物种之间的弱结合进行详细阐述. 但仅就六配位钛物种而言, 其与磷酸根之间似乎可以通过羟基间的氢键形成弱结合. 但无论如何, 可以认为磷酸根物种借助于某种弱结合作用负载于不同的钛物种上. 由于磷酸根物种与钛物种之间的结合力较弱, 所以水洗处理可以将负载的磷酸根物种洗脱下来. 但是从另一方面看, 磷酸根物种与钛物种之间的结合虽然比较弱, 但却足以影响钛物种的微环境, 以致于四配位和六配位钛物种的结构对称性被改变 (在紫外拉曼光谱中的共振效应发生变化), 并且影响到了四配位骨架钛与氧配体之间的电荷跃迁 (紫外可见吸收峰位移).

2.3 磷酸盐溶液对 TS-1 分子筛改性作用的探讨

2.3.1 羟基区 FT-IR 光谱和吡啶吸附 FT-IR 光谱研究 为了进一步了解不同磷酸盐溶液对 TS-1 沸石改性的过程, 我们首先采集了不同改性样品的羟基振动 FT-IR 光谱. 由图 7 A 和 B 可见, 不同磷酸盐溶液改性都导致改性样品的羟基窝缺陷位 (位于

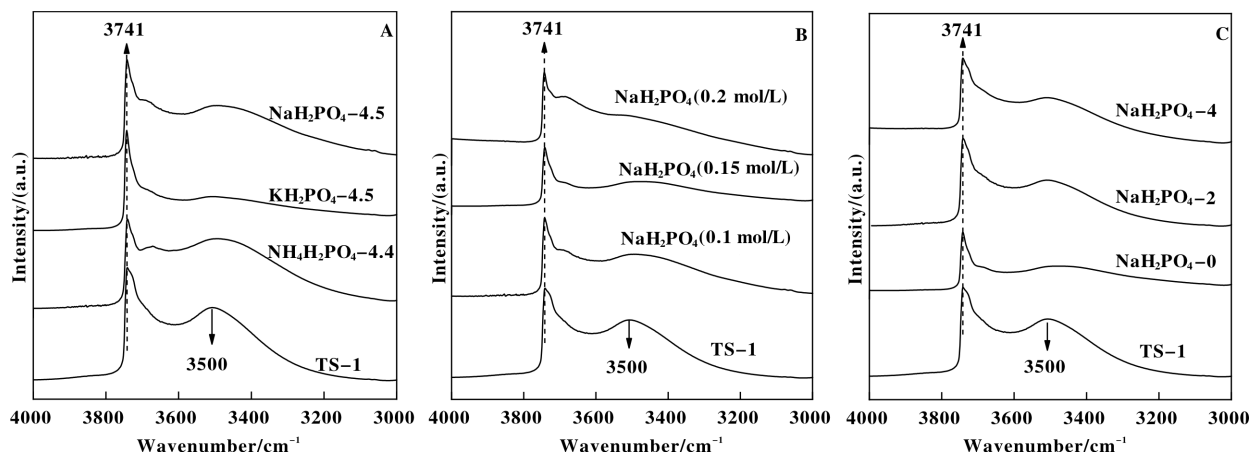


图 7 磷酸盐溶液改性 TS-1 沸石的羟基区 FTIR 光谱图

Fig.7 Hydroxyl region FT-IT spectra of phosphate solutions modified TS-1 zeolite

3500 cm⁻¹附近的宽化吸收带)减弱甚至消失. 有趣的是, 从图 7 C 可以发现, 对磷酸二氢钠溶液浸渍改性过的 TS-1 样品进一步用水洗进行处理, 可以使羟基窝缺陷位得到明显恢复. 由此判断, 在磷酸盐溶液浸渍改性 TS-1 沸石时, 有一些磷酸根物种进入骨架缺陷位, 并对羟基窝中的氢键硅羟基进行了修饰. 据文献报道^[27-28], 沸石的羟基窝缺陷位具有亲水性, 同时也具有弱酸性. 这两种性质均不利于丙烯环氧化反应的 PO 选择性. 因此从这个角度看, 酸性磷酸盐溶液改性之所以能够提高 TS-1 沸石在丙烯环氧化反应中的 PO 选择性, 除了可能与磷酸根物种与四配位钛物种, 特别是六配位钛物种的直接作用有关以外, 还可能与磷酸根物种对 TS-1 沸石的羟基窝缺陷位的修饰有关.

从图 8 可以看到, 经过 0.2 mol/L 磷酸二氢钠溶液改性的 TS-1 沸石样品, 在吡啶吸附 FT-IR 光谱上表现出的 Lewis 酸中心数量(对应于 1446 cm⁻¹吸收带)与母体相比明显减少. 研究者们认为 TS-1 沸石的 Lewis 酸性源于四配位骨架钛^[29-30]. 但是, 我们的前期工作表明^[27,30], TS-1 沸石以及全硅沸石 Silicalite-1 的羟基窝(呈弱 Bronsted 酸性)在红外光谱实验的真空加热(400 ℃)预处理过程中会因为发生脱羟基反应而生成临时 Lewis 酸中心(带部分正电荷的骨架硅原子). 这种临时 Lewis 酸中心酸性较强, 可使吡啶分子吸附其上而将其 Lewis 酸中心显现出来. 据此推断, 图8中磷酸二氢钠溶液改性

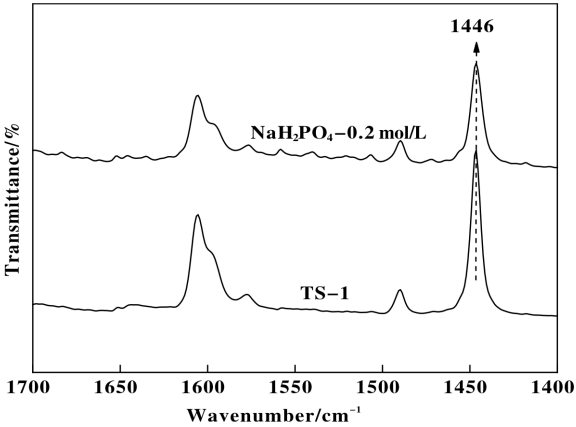


图 8 磷酸盐改性 TS-1 沸石的吡啶吸附 FT-IR 光谱图
Fig.8 Pyridine adsorption FT-IR spectra of phosphate solution modified TS-1 zeolite

TS-1 沸石样品的 Lewis 酸中心数量减少现象, 很可能与改性样品的羟基窝被磷酸根物种修饰, 因而羟基窝的脱羟基反应减少有关系. 换言之, 图 8 中的吡啶吸附 FT-IR 光谱现象以及我们前期的研究工作^[31]一致表明, 磷酸盐溶液改性确有可能通过对羟基窝缺陷位的修饰降低了 TS-1 沸石的酸性. 当然, 如前所述, 磷酸根物种与六配位钛物种的结合也有可能降低 TS-1 沸石的酸性, 而且六配位钛物种酸性的降低, 也很可能与图 8 中的 Lewis 酸中心数量减少有关系.

2.3.2 ³¹P NMR研究 图 9 为不同磷酸盐溶液改性 TS-1 样品和不同浓度 NaH₂PO₄ 溶液改性 TS-1 样

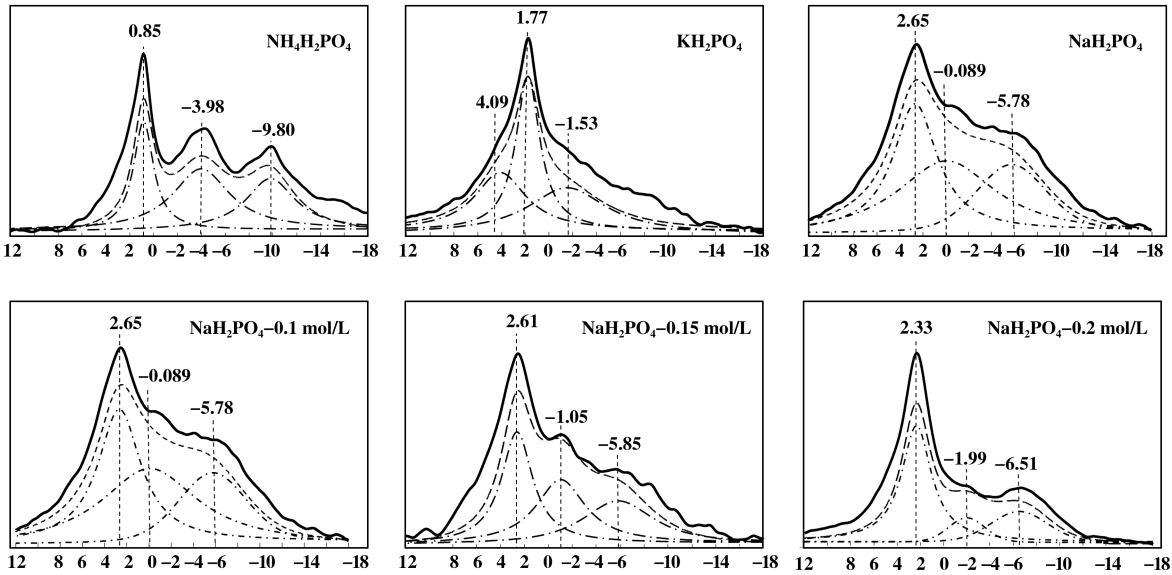


图 9 酸性磷酸盐溶液改性 TS-1 沸石的³¹P MAS NMR 核磁谱图

Fig.9 ³¹P MAS NMR spectra of TS-1 zeolite modified with acidic phosphate solutions

品的³¹P MAS NMR 核磁谱图. 从中可以看出, 虽然不同样品的核磁共振谱有所不同, 但从总体上看其化学位移都在 12~−18 范围内.

根据文献报道^[32-37]推测, 这些核磁共振谱带主要与单个磷酸根物种(0±5)和低聚磷酸根物种(−7±10 对应于低聚磷酸根的末端磷酸根, −17±10 对应于低聚磷酸根的中间磷酸根)有关. 另外从谱图中的共振信号强弱上大致判断, 用 3 种酸性磷酸浸渍改性的 TS-1 沸石中, 单个磷酸根物种的含量相对较高, 而低聚磷酸根物种的含量相对较低. 如前所述, 在酸性磷酸盐溶液浸渍改性的 TS-1 沸石中, 磷酸根物种可能主要落位在四配位和六配位钛物种上, 以及 TS-1 沸石的骨架缺陷位(羟基窝)中. 由此可以进一步推断, 落位在四配位和六配位钛物种上的磷酸根物种可能主要是单个磷酸根物种, 而落位在 TS-1 沸石的骨架缺陷位(羟基窝)中的磷酸根物种可能主要是低聚磷酸根物种.

3 结论

我们的研究工作表明, 用酸性磷酸盐如磷酸二氢铵、磷酸二氢钾和磷酸二氢钠溶液对 TS-1 沸石进行浸渍改性能明显提高丙烯液相环氧化反应的过氧化氢转化率和环氧丙烷选择性. 用³¹P MAS NMR 研究初步表明, 在酸性磷酸盐改性的 TS-1 沸石上存在不同磷酸根物种, 其中包括单个磷酸根和低聚磷酸根物种. 而用 XRF、FT-IR、UV-Raman 和 UV-Vis 表征方法所做的研究则初步表明, 酸性磷酸盐溶液改性之所以能改善 TS-1 沸石的催化性能, 很有可能与磷酸根物种与四配位和六配位钛物种的相互作用有关. 这种相互作用应该比较弱, 因为水洗就可以破坏这种相互作用, 使磷酸根流失. 但是这种弱相互作用却似乎足以钝化六配位钛物种, 同时调节四配位钛活性中心的微环境. 很显然, 进一步系统地研究酸性磷酸盐溶液浸渍对 TS-1 沸石的改性作用, 不但有助于开发高性能的丙烯液相环氧化反应催化剂, 而且有助于进一步揭示 TS-1 沸石的材料化学特点和潜在催化用途.

参考文献:

- [1] Clerici M G, Bellussi G, Romano U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite[J]. *J Catal*, 1991, **129**(1): 159–167.
- [2] Wu Li-zhi, Zhao Shu-fang, Lin Long-fei, *et al.* In-depth understanding of acid catalysis of solvolysis of propene oxide over titanasilicates and titanasilicate/H₂O₂ systems[J]. *J Catal*, 2016, **337**: 248–259.
- [3] Xu Juan, Wang Ya-quan, Feng Wen-ping, *et al.* Effect of triethylamine treatment of titanium silicalite-1 on propylene epoxidation[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2014, **8**(4): 478–487.
- [4] Russo V, Tesser R, Santacesaria E, *et al.* Chemical and technical aspects of propene oxide production via hydrogen peroxide (HPPO process) [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**(3): 1168–1178.
- [5] Bassler Peter, Hans-Georg-Goebbel, Weidenbach Meinolf. The new HPPO Process for Propylene Oxide: From Joint Development to Worldscales Production[M]. MILANO, ITALY: AIDIC SERVIZI SRL, VIA GIUSEPPE COLOMBO 81, 2010, **21**: 571–576.
- [6] Lin Min, Xia Chang-jiu, Zhu Bin, *et al.* Green and efficient epoxidation of propylene with hydrogen peroxide (HPPO process) catalyzed by hollow TS-1 zeolite: A 1.0 kt/a pilot-scale study [J]. *Chem Eng J*, 2016, **295**: 370–375.
- [7] Li Hou-hai(李后海). Research on HPPO process technology and key problems involved in its production process(探究 HPPO 工艺技术及其生产工艺中涉及的关键问题)[J]. *Petrochem Ind Tech*(石化技术), 2020, **27**(8): 29–39.
- [8] Zuo Yi, Song Wan-cang, Dai Cheng-yi, *et al.* Modification of small-crystal titanium silicalite-1 with organic bases: Recrystallization and catalytic properties in the hydroxylation of phenol [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **453**: 272–279.
- [9] Wang Yong-rui, Lin Min, Tuel A. Hollow TS-1 crystals formed via a dissolution-recrystallization process[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, **102**(1/3): 80–85.
- [10] Tsai S T, Chao Pei-yu, Tsai T C, *et al.* Effects of pore structure of post-treated TS-1 on phenol hydroxylation [J]. *Catal Today*, 2009, **148**(1/2): 174–178.
- [11] Tekla J, Tarach K A, Olejniczak Z, *et al.* Effective hierarchicalization of TS-1 and its catalytic performance in cyclohexene epoxidation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, **233**: 16–25.
- [12] Guo Tao, Wang Bao-rong, Peng Xin-xin, *et al.* Enhanced activity of hierarchical TS-1 synthesized via tuning porosity and titanium coordination [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**(19): 7892–7899.
- [13] Wang Bao-he, Lu Liang, Ge Bao-min, *et al.* Hydropho-

- bic and hierarchical modification of TS-1 and application for propylene epoxidation[J]. *J Porous Mat*, 2019, **26**(1): 227–237.
- [14] Shi Chun-feng(史春风), Lin Ming(林民), Zhu Bin(朱斌), *et al.* A method of olefin oxidation(一种烯烃氧化的方法)[P]. CN(中国专利): 201710917511.3, 2020-09-22.
- [15] Xu Li(徐莉), Ke Xue-bin(柯学斌), Zeng Chang-feng(曾昌凤), *et al.* Effect of synthesis conditions of dry glue conversion and phosphoric acid treatment on the performance of TS-1 molecular sieve(干胶转化法合成条件及磷酸处理对TS-1分子筛性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2008, **22**(1): 48–53.
- [16] D · Riddle(D · 里德尔), J · H · Thales(J · H · 泰勒斯), U · Wegley(U · 韦格利), *et al.* A method for preparing propylene oxide(制备环氧丙烷的方法)[P]. CN(中国专利): 201480052333.7, 2016-07-27.
- [17] J · H · Thales(J · H · 泰勒斯), K · Gerich(K · 盖里希), P · Basler(P · 巴斯勒), *et al.* A method for preparing propylene oxide(制备环氧丙烷的方法)[P]. CN(中国专利): 201180067043.6, 2013-10-09.
- [18] Duprey E, Maquet J, Man P P, *et al.* Oxidations involving phosphate species supported on TS-1: A novel class of grafted catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1995, **128**(1): 89–96.
- [19] Wang Xiang-sheng(王祥生), Wang Li-qing(王丽琴), Guo Xin-wen(郭新闻), *et al.* A rapid synthesis method and application of nano titanium silicon molecular sieve catalyst(一种纳米级钛硅分子筛催化剂的快速合成方法及应用)[P]. CN(中国专利): 02132325.9, 2003.03.12.
- [20] Signorile M, Crocellà V, Damin A, *et al.* Effect of Ti speciation on catalytic performance of TS-1 in the hydrogen peroxide to propylene oxide reaction[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(16): 9021–9034.
- [21] Massiot D, Fayon F, Capron M, *et al.* Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra[J]. *Magn Reson Chem*, 2002, **40**(1): 70–76.
- [22] Liu Meng, Ye Xiao-xue, Liu Yang-qing, *et al.* Highly selective epoxidation of propylene in a low-pressure continuous slurry reactor and the regeneration of catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, **54**(20): 5416–5426.
- [23] Li Gang, Wang Xiang-sheng, Yan Hai-sheng, *et al.* Effect of sodium ions on propylene epoxidation catalyzed by titanium silicalite[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **218**(1/2): 31–38.
- [24] Tatsumi T, Koyano K A, Shimizu Y. Effect of potassium on the catalytic activity of TS-1[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, **200**(1/2): 125–134.
- [25] Guo Qiang, Sun Ke-ju, Feng Zhao-chi, *et al.* A thorough investigation of the active titanium species in TS-1 zeolite by *in situ* UV resonance Raman spectroscopy[J]. *Chem Eur J*, 2012, **18**(43): 13854–13860.
- [26] Chen Zhen, Wang Jia, Shen Kai-xu, *et al.* In-depth understanding the role of seeds in the synthesis of TS-1[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2020, **591**: 117403.
- [27] Zhang Yong-xin, Lin Long, Zheng Xiao-ming, *et al.* Effect of stannic species modification on the acidity of silicalite-1 and its enhancement in transforming ethylenediamine to heterocyclic amines[J]. *Catal*, 2020, **10**(2): 211.
- [28] Lin Long, Liu Jia-xu, Zhang Xiao-tong, *et al.* Effect of zeolitic hydroxyl nests on the acidity and propane aromatization performance of zinc nitrate impregnation-modified HZSM-5 zeolite[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, **59**(37): 16146–16160.
- [29] Wu Li-zhi, Zhao Shu-fang, Lin Long-fei, *et al.* In-depth understanding of acid catalysis of solvolysis of propene oxide over titanosilicates and titanosilicate/H₂O₂ systems[J]. *J Catal*, 2016, **337**: 248–259.
- [30] Wang Yong, Guo Li-fang, Ling Yun, *et al.* Intermolecular condensation of ethylenediamine to 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane over H-ZSM-5 catalysts: Effects of Si/Al ratio and crystal size[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **379**(1/2): 45–53.
- [31] Miao Cui-lan(苗翠兰). Effect of hydrothermal treatment with sodium hydroxide solution on framework Ti local microenvironment of TS-1 zeolite and gas-phase epoxidation of propylene and H₂O₂(氢氧化钠溶液水热处理对TS-1沸石骨架钛微环境和丙烯与H₂O₂气相环氧化反应的影响)[D]. Dalian(大连): *Dalian University of Technology*(大连理工大学), 2019.
- [32] Grimmer A R, WOLF G U. ³¹P-MAS-NMR studies on crystalline and vitreous polymorphs of phosphorous pentoxide P₂O₅[J]. *Eur J Sol State Inor Chem*, 1991, **28**(1): 221–232.
- [33] Dyballa M, Klemm E, Weitkamp J, *et al.* Effect of phosphate modification on the brønsted acidity and methanol-to-olefin conversion activity of zeolite ZSM-5[J]. *Chem Ing Tech*, 2013, **85**(11): 1719–1725.
- [34] Damodaran K, Wiench J W, Cabral de Menezes S M, *et al.* Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy[J]. *Micropor Mesopor*

Mat, 2006, **95**(1/3): 296–305.

- [35] Zhang Long, Eckert H. Multinuclear NMR studies on the Sol-gel preparation of sodium aluminophosphate glasses [J]. *Solid State Nucl Mag Res*, 2004, **26**(3/4): 132–146.

- [36] Montagne L, Palavit G, Draoui M. Mechanism of

polyphosphate gel formation in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system[J]. *J Non-Crystal Solid*, 1993, **155**(2): 115–121.

- [37] Zhang Zhi-qiang, Qu Yi-xin, Wang Shui, *et al.* The initial reactions of H_3PO_4 and NaH_2PO_4 supported on silica: A joint experimental and theoretical study[J]. *Chin J Chem Phys*, 2009, **22**(3): 315–321.

Effect of Phosphates Modification on TS-1 Zeolite and its Catalytic Performance in Epoxidation of Propylene and Hydrogen Peroxide

ZHANG Chao¹, WANG Gang¹, LI Yue¹, WU Guo-xing¹, FENG Zhao-chi², GUO Hong-chen^{1*}

(1. Department of Catalytic Chemistry and Engineering & State Key Laboratory of Fine Hemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Liquid-phase epoxidation of propylene and hydrogen peroxide over titanium silicalite-1 (TS-1) is the basis of the new HPPO technology for propylene oxide synthesis. A comparative study was conducted to gain insight into the effects of impregnation modification of acidic phosphate solutions (ammonium dihydrogen phosphate, monopotassium phosphate and monosodium phosphate) and alkaline phosphate solutions (sodium hydrogen phosphate and sodium phosphate) on TS-1 zeolite and its catalytic performance in the epoxidation. Results show that impregnation modification with the acidic phosphate solutions can notably increase both hydrogen peroxide conversion and selectivity of propylene oxide of TS-1, However, impregnation modification with the alkaline phosphate solutions can obviously deteriorate the catalytic performance of TS-1. Therefore, only the acidic phosphate modified TS-1 catalysts were focused in sample characterizations. Results indicate that the reason why the TS-1 catalysts modified with the acidic phosphates exhibit improved catalytic performances mainly lies in the interactions of phosphate anion species with tetra-coordinated titanium and hexa-coordinated species. Said interactions should be weak since it would be unbound by water rinse and the phosphate anion species would be washed away. Even so, the interactions seem enough to passivate the hexa-coordinated titanium species and to modify the local environment of the tetra-coordinated titanium active sites.

Key words: phosphates modification; TS-1 zeolite; epoxidation of propylene; tetra-coordinated titanium species; hexa-coordinated titanium species