

Na 盐修饰的 Cu/SiO₂ 催化丙烯环氧化反应研究

马应圆, 魏新煜, 高晶晶, 苏曙光*

(宁夏大学化学化工学院, 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川 750021)

摘要:通过浸渍法制备了 6 种 Na 盐修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂, 利用 XRD、TEM 和 XPS 对其晶相结构、粒径大小和 Cu 物种价态进行了分析, 考察了 Na 盐促进剂种类和摩尔分数对 Cu/SiO₂ 催化剂上丙烯氧气环氧化反应性能的影响。结果表明, 6 种 Na 盐可以不同程度地还原 Cu²⁺ 物种, 生成不同含量的 Cu⁰ 或 Cu⁺ 物种。6 种 Na 盐都可以提高 Cu/SiO₂ 的丙烯环氧化活性, 而且 Na₂CO₃ 最有利于环氧丙烷的生成。适量的 Na₂CO₃ 可以促进 Cu⁺ 物种的形成, 有利于丙烯环氧化反应的进行, 但过量的 Na₂CO₃ 会导致 Cu⁰ 物种的产生以及 Cu 物种的聚集, 反而不利于环氧丙烷的生成。Cu⁺ 物种摩尔分数越高, Cu/SiO₂ 的丙烯环氧化活性和环氧丙烷的形成速率也越大。小粒径的 Cu⁺ 物种具有最高的丙烯环氧化活性, 是丙烯氧气环氧化反应的活性中心。

关键词: 丙烯环氧化; Cu/SiO₂; Cu⁺ 物种; Na₂CO₃; Na 盐促进剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)04-0140-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.027

Propylene epoxidation catalyzed by Na salts modified Cu/SiO₂ catalysts

MA Ying-yuan, WEI Xin-yu, GAO Jing-jing, SU Wei-guang*

(State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Cu/SiO₂ catalysts modified with six kinds of Na salts respectively are synthesized through an incipient wetness impregnation method, and their crystalline phase, particle size and Cu species valence state are characterized by means of XRD, TEM and XPS. The influences of the variety and mole fraction of Na salts on the activity of Cu/SiO₂ catalysts in propylene epoxidation is investigated in detail. It is found that Cu²⁺ species may be reduced to varying degrees by six kinds of Na salts, which can produce different amount of Cu⁰ species or Cu⁺ species. All these six kinds of Na salts can improve the activity of Cu/SiO₂ for propylene epoxidation, and Na₂CO₃ is the most favorable for the formation of propylene oxide. The appropriate amount of Na₂CO₃ is able to promote the formation of Cu⁺ species and facilitate the epoxidation of propylene, but too much amount of Na₂CO₃ results in the generation of Cu⁰ species and the aggregation of Cu species, which is not conducive to the formation of propylene oxide. The higher the Cu⁺ species mole fraction, the higher the activity of Cu/SiO₂ in propylene epoxidation and the higher the formation rate of propylene oxide. Cu⁺ species with small size have the most activity for propylene epoxidation and are the main active sites for propylene epoxidation reaction.

Key words: propylene epoxidation; Cu/SiO₂; Cu⁺ species; Na₂CO₃; Na salt promoter

环氧丙烷 (PO) 是仅次于聚丙烯和丙烯腈的第 3 大丙烯类衍生物, 主要用于生产聚醚、聚氨酯、合成甘油、树脂和丙二醇等^[1], 是精细化工产品的重要原料。利用分子氧为氧化剂通过丙烯催化环氧化合成环氧丙烷是最理想的反应, 同时也是催化选择氧化领域中具有极大挑战性的课题之一^[2-7]。Cu 催化剂是一个优良的选择氧化催化剂, 李灿等^[8]在 VCe_{1-x}Cu_x 复合氧化物上首次成功实现了丙烯氧气

直接环氧化制备环氧丙烷。但是由于氧物种经常优先进攻丙烯的烯丙基氢原子, 导致 Cu 催化剂上环氧丙烷的选择性不高^[9-10]。为了进一步提高丙烯环氧化活性, 人们通常选择碱金属离子或卤素离子对 Cu 催化剂进行修饰改性^[11-12]。Teržan 等^[13]制备了 Na⁺、K⁺ 和 Ca²⁺ 修饰的 CuO_x/SiO₂ 催化剂, 获得了 13% 的环氧丙烷选择性和 4% 的丙烯转化率, Cu⁺ 物种并不是环氧丙烷生成的关键。Na⁺ 和 K⁺ 通过吸引

收稿日期: 2023-07-10; 修回日期: 2024-01-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21463018); 宁夏自然科学基金项目 (2022AAC03039)

作者简介: 马应圆 (2000-), 女, 本科生, 研究方向为多相催化反应, 18809606002@qq.com; 苏曙光 (1981-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为新型催化剂与催化反应, 通讯联系人, weiguangsu@nxu.edu.cn。

CuO_x 中的电子降低了氧的亲核强度,形成的亲电性氧物种优先进攻碳碳双键促进了环氧丙烷的生成,但是Ca²⁺修饰并不能提高环氧丙烷的选择性。随后Teržan等^[14]通过DFT计算发现,Na⁺修饰后可以显著减低形成铜氧三元环中间体的活化能,该铜氧三元环中间体是生成环氧丙烷的重要中间物种,但Ca²⁺会增加生成铜氧三元环中间体的活化能,不利于丙烯环氧化反应。Zhu^[15]、He等^[16]连续报道了醋酸钾修饰的CuO_x-SiO₂催化剂和碳酸铯修饰的CuO_x/SiO₂催化剂均可以有效促进环氧丙烷的生成,他们认为K⁺或Cs⁺与CuO_x纳米粒子之间存在较强的相互作用。Seubsai等^[6]和Kalyoncu等^[17]发现NaCl是十分有效的环氧化修饰剂,在RuO₂-CuO-NaCl/SiO₂催化剂上,环氧丙烷的选择性最高可达47%。NaCl降低了催化剂表面中强酸位的数量,抑制了CO₂的生成,提高了环氧丙烷的选择性。Lu等^[18]研究表明Cu/SiO₂经过NaCl修饰后,CuO物种的还原温度会降低,说明CuO和NaCl发生了一定程度的相互作用,促进了环氧丙烷的形成。Zhan等^[19]通过交互生长法合成了Cl⁻掺杂的含(110)暴露晶面的菱形十二面体Cu₂O催化剂,获得了高达63%的环氧丙烷选择性。DFT计算表明Cl⁻掺杂使得附近的Cu⁺更容易产生亲电性的O²⁻和O⁻物种,他们优先与C=C双键发生反应生成环氧丙烷。

笔者通过均相沉积沉淀方法制备了Cu/SiO₂样品,采用湿式浸渍法合成了6种Na盐修饰的Cu/SiO₂催化剂,研究了不同Na盐的修饰作用对Cu/SiO₂催化剂上丙烯氧气环氧化反应性能的影响。

1 实验方法

1.1 试剂与原料

SiO₂(质量分数>98%),天津基准化学试剂有限公司生产;NaCl(分析纯AR)、Na₂CO₃(分析纯AR)、NaOH(分析纯AR),上海广诺化学科技有限公司生产;Na₂SO₄(分析纯AR)、Na₂C₂O₄(分析纯AR),国药集团化学试剂有限公司生产;NaNO₂(分析纯AR),徐州天鸿化工有限公司生产;去离子水,自制。其他试剂和气体见文献[20]。

1.2 Na盐修饰的Cu/SiO₂催化剂的制备

通过均相沉积沉淀方法制备Cu/SiO₂样品,Cu的质量分数约为5%。取一定量的Cu(NO₃)₂·3H₂O

和尿素搅拌溶解于二次蒸馏水中,Cu(NO₃)₂与尿素的摩尔比为1:10,再向上述蓝色溶液中加入一定量的SiO₂载体。室温下搅拌30 min后,将此悬浮体系放入100℃的油浴中搅拌加热并保持24 h,保证沉淀反应充分。随后冷却至室温,用去离子水将过滤得到的沉淀洗涤至中性,在真空干燥箱中80℃干燥10 h,最后在马弗炉中300℃焙烧4 h,得到浅绿色固体,样品标记为Cu/SiO₂。

采用湿式浸渍法制备Na盐促进剂修饰的Cu/SiO₂催化剂。将焙烧后的Cu/SiO₂样品均匀分散于一定浓度的促进剂水溶液中,室温下搅拌5 h,随后水浴蒸干,真空干燥箱80℃干燥12 h,无需高温焙烧,样品标记为Cu/SiO₂-促进剂,6种促进剂分别为NaCl、NaOH、NaNO₂、Na₂SO₄、Na₂C₂O₄和Na₂CO₃。除非另有说明,Na与Cu的摩尔比为0.4。

1.3 样品表征

利用德国Bruker生产的D8 Advance X射线衍射仪(XRD)测试催化剂的晶相组成和结构,Cu靶Kα为辐射光源,管电压和管电流分别为40 kV和40 mA,扫描范围10~80°,扫描速率5°/min。利用FEI公司生产的Tecnai G² F30场发射透射电子显微镜(TEM)分析催化剂的尺寸大小和微观形貌结构,加速电压为200 kV。利用美国Thermo公司生产的ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)表征催化剂中各元素的价态及组成,采用单色Al Kα辐射作为激发源($h\nu = 1486.6$ eV),所有的元素结合能按照污染碳C 1s的结合能284.8 eV进行能量校准。

1.4 丙烯环氧化反应性能测试

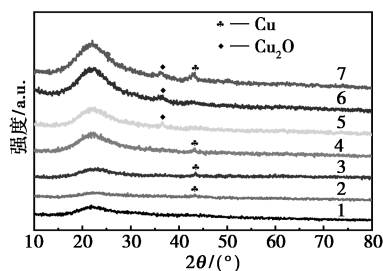
丙烯氧气环氧化反应性能评估在常压固定床石英管反应器上进行,石英管内径为6 mm,长度为450 mm,催化剂的装填质量为0.1 g。反应原料气为C₃H₆、O₂和N₂,3种气体体积比V(C₃H₆):V(O₂):V(N₂)=1:1:8,空速为30 000 mL/(g·h)。在通入反应气之前,Cu/SiO₂-促进剂在N₂气氛下300℃原位预处理1 h。反应温度为140~280℃,温度间隔为20℃,在每个温度点下保持1 h达到平衡后检测催化反应性能。反应产物通过双通道气相色谱仪在线检测,利用配备KB-Wax毛细管色谱柱的FID检测器检测有机物,配备Porapak-Q填充型色谱柱的TCD检测器检测CO₂。采用碳平衡方法计算丙烯的转化率和环氧丙烷以及其他氧化产物的选择性,计算公式见文献[20]。

2 结果和讨论

2.1 XRD、TEM 和 XPS 分析

2.1.1 XRD 分析

不同 Na 盐促进剂修饰的 Cu/SiO₂ 在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 XRD 谱图如图 1 所示。



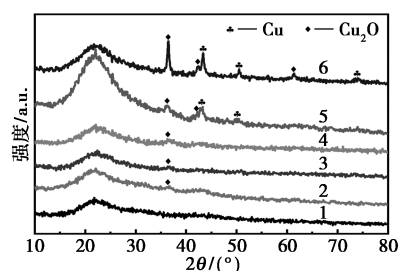
1—Cu/SiO₂; 2—Cu/SiO₂-NaNO₂; 3—Cu/SiO₂-Na₂SO₄;
4—Cu/SiO₂-NaCl; 5—Cu/SiO₂-Na₂C₂O₄;
6—Cu/SiO₂-Na₂CO₃; 7—Cu/SiO₂-NaOH

图 1 不同 Na 盐促进剂修饰的 Cu/SiO₂ 在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,所有样品在 2θ 为 22.3° 附近出现 1 个明显的宽峰,归属于无定型 SiO₂ 的衍射峰^[21]。对于 Cu/SiO₂ 样品,没有观测到任何和 Cu 物种有关的衍射峰,说明 Cu 物种在载体 SiO₂ 表面高度分散。当 Cu/SiO₂ 被 NaNO₂、Na₂SO₄ 或 NaCl 修饰后,在 2θ 为 43.3° 位置处出现 1 个非常弱的衍射峰,这是单质 Cu 的特征衍射峰 (PDF#04-0836),对应于金属 Cu 的 (111) 晶面,表明少量 CuO 被 Na 盐还原成了 Cu⁰ 物种。当促进剂为 Na₂C₂O₄ 或 Na₂CO₃ 时,位于 36.5° 处检测到 1 个十分微弱的衍射峰,可归属于 Cu₂O 的 (111) 晶面的特征衍射峰 (PDF#05-0667),说明有部分 Cu⁺ 物种生成。Na₂C₂O₄ 或 Na₂CO₃ 与 CuO 发生了相互作用,促进了 Cu²⁺ 物种还原为 Cu⁺ 物种。当选择碱性更强的 NaOH 为修饰剂时,在 2θ 为 36.4° 和 43.2° 处出现 2 个较弱的衍射峰,说明在 Cu/SiO₂-NaOH 样品中同时存在 Cu₂O 和 Cu⁰ 物种。所有样品的 XRD 图中并没有发现 CuO 的特征衍射峰,但是这并不能证明 CuO 不存在。结合上述分析,6 种 Na 盐促进剂可以分成 3 类:NaNO₂、Na₂SO₄ 或 NaCl 与 CuO 发生相互作用后会生成单质 Cu;Na₂C₂O₄ 或 Na₂CO₃ 可以促进 Cu²⁺ 物种向 Cu⁺ 物种还原;而 NaOH 与 CuO 相互作用后会同时形成 Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种。

为了研究 Na₂CO₃ 的浓度对 Cu 物种价态的影响,研究了不同 Na₂CO₃ 摩尔分数修饰的 Cu/SiO₂

在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 XRD 谱图如图 2 所示。



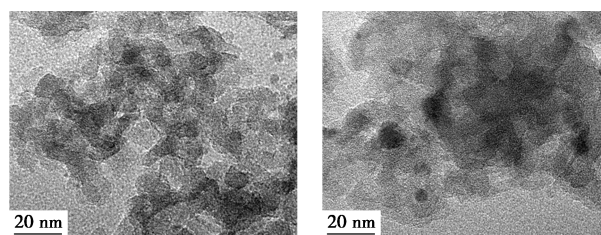
1—Cu/SiO₂; 2—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(0.4);
3—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(0.7); 4—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1);
5—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1.2); 6—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1.5)

图 2 不同 Na₂CO₃ 摩尔分数修饰的 Cu/SiO₂ 在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 XRD 谱图

从图 2 中可以看出,当 Na/Cu 摩尔比不超过 1 时,随着 Na₂CO₃ 摩尔分数的增加,Cu₂O 的衍射峰略微增强,而且其半峰宽非常宽,表明 Cu₂O 的摩尔分数增加且分散较好,几乎没有看到 Cu⁰ 物种的衍射峰,此时 Cu 物种主要是 Cu²⁺ 和 Cu⁺;当 Na/Cu 摩尔比大于 1 时,Cu₂O 衍射峰强度明显增加,还出现明显的单质 Cu 的衍射峰,说明除了 Cu⁺ 以外还有 Cu⁰ 物种生成;继续升高 Na/Cu 的摩尔比到 1.5 时,Cu₂O 和单质 Cu 的衍射峰进一步迅速增强,峰型变得十分尖锐,半峰宽变窄,说明大部分 CuO 被还原成了 Cu₂O 和单质 Cu,Cu 物种包含 Cu⁺ 和 Cu⁰,还有少量 Cu²⁺。根据谢乐公式,Cu₂O 和单质 Cu 的粒径随着 Na₂CO₃ 摩尔分数的升高逐渐增大。表明适量的 Na₂CO₃ 不仅有利于促进 CuO 还原为 Cu₂O,而且还能维持 Cu₂O 的高分散性,但是过量的 Na₂CO₃ 和 CuO 相互作用后会引入深度还原,除了 Cu₂O 还会产生单质 Cu,并且会诱导 Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种发生聚集。

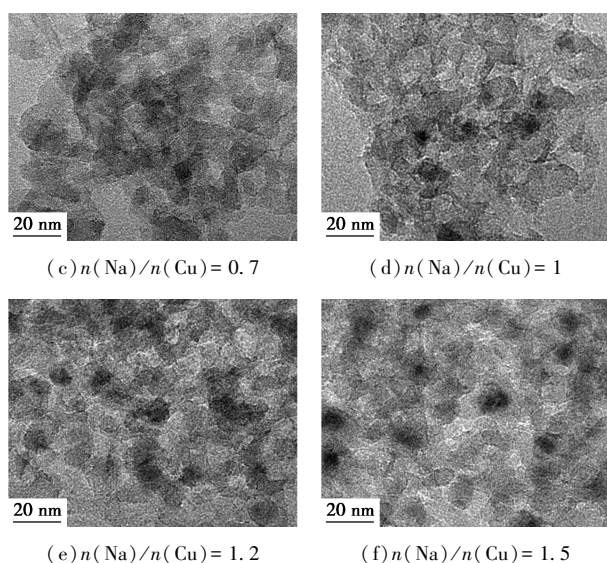
2.1.2 TEM 分析

不同 Na₂CO₃ 浓度修饰的 Cu/SiO₂ 在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 TEM 图如图 3 所示。



(a) Cu/SiO₂

(b) n(Na)/n(Cu) = 0.4

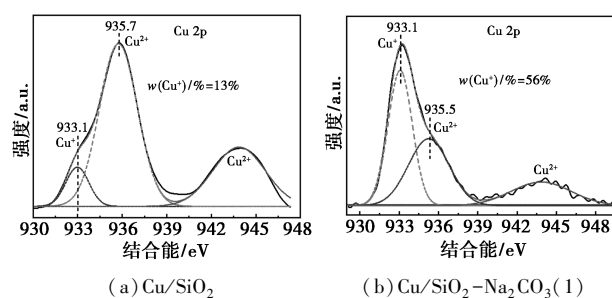
图 3 不同 Na₂CO₃ 摩尔分数修饰的Cu/SiO₂ 在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 TEM 图

从图 3 中可以看出,对于未修饰的 Cu/SiO₂,Cu 物种的形貌为球形,粒径大小约为 4 nm 且分布较均匀。添加 Na₂CO₃ 促进剂后,Cu 物种的粒径会略微增大,形貌仍然为球形。当 Na/Cu 摩尔比为 0.4 时,Cu 物种的粒径增大到约 5 nm。随着 Na₂CO₃ 摩尔分数的升高,当 Na/Cu 摩尔比不超过 1 时,Cu 物种粒径的增大速度并不快。Cu/SiO₂-Na₂CO₃(0.7) 和 Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1) 中 Cu 物种的粒径分别约为 5.5 nm 和 6 nm。当 Na/Cu 摩尔比大于 1 时,Cu 物种粒径的增长速度开始加快,Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1.2) 和 Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1.5) 中 Cu 物种的粒径大小分别约为 8 nm 和 10 nm,明显大于未经修饰 Cu/SiO₂ 中 Cu 物种的粒径。TEM 表征结果表明,添加 Na₂CO₃ 不会影响球形 Cu 物种的形貌,但是 Na₂CO₃ 与 Cu 物种之间存在一定程度的相互作用,这种相互作用会导致 Cu 物种缓慢聚集,而且随着 Na₂CO₃ 摩尔分数的增加,Cu 物种的聚集速度会加剧。

2.1.3 XPS 分析

为了进一步探究促进剂 Na₂CO₃ 修饰后 Cu 物种价态的变化情况,Cu/SiO₂ 和 Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1) 在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 Cu 2p XPS 谱图如图 4 所示。

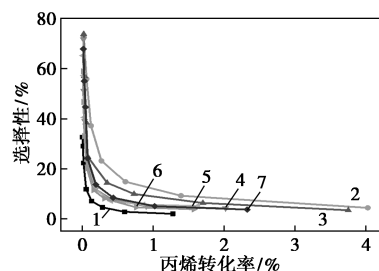
从图 4 中可以看出,在 Cu/SiO₂ 样品中,位于 935.7 eV 处出现 1 个强峰,归属为 Cu²⁺ 物种的结合能,同时在 933.1 eV 处观察到 1 个很弱的肩峰,该峰可归属为 Cu⁺ 物种的结合能^[11,22]。通过分峰拟合计算 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 物种的质量分数分别约为 13% 和

图 4 Cu/SiO₂ 和 Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1)在 N₂ 气氛下 300℃ 预处理后的 Cu 2p XPS 谱图

87%,表明未修饰的 Cu/SiO₂ 样品中 Cu 物种包括 Cu⁺ 和 Cu²⁺,而且 Cu²⁺ 物种占主导地位,只有少量 Cu⁺ 物种。当 Cu/SiO₂ 被 Na₂CO₃ 修饰后且 Na/Cu 摩尔比为 1 时,Cu 2p XPS 谱图发生了很大变化,位于结合能 933.1 eV 处的峰成为主峰,说明 Cu⁺ 成为主要 Cu 物种,此时 Cu⁺ 物种的质量分数高达 56%,远远高于最初的 Cu/SiO₂ 样品。XPS 分析结果进一步表明 Na₂CO₃ 和 Cu 物种发生了较强的相互作用,促进了 Cu²⁺ 物种还原为 Cu⁺ 物种,Na₂CO₃ 修饰有利于 Cu⁺ 物种的生成。图 2 中的 XRD 分析结果也证实了 Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1) 样品中存在 Cu₂O,说明 XPS 和 XRD 的分析结果相互吻合。

2.2 Cu/SiO₂-促进剂的丙烯环氧化反应性能

不同 Na 盐促进剂修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂上丙烯氧气环氧化反应性能如图 5 所示,所有样品中 Na 与 Cu 的摩尔比均为 0.4。



1—Cu/SiO₂; 2—Cu/SiO₂-Na₂CO₃; 3—Cu/SiO₂-Na₂C₂O₄;
4—Cu/SiO₂-Na₂SO₄; 5—Cu/SiO₂-NaOH; 6—Cu/SiO₂-NaCl;
7—Cu/SiO₂-NaNO₂

图 5 不同 Cu/SiO₂-促进剂上环氧丙烷选择性随丙烯转化率的变化曲线

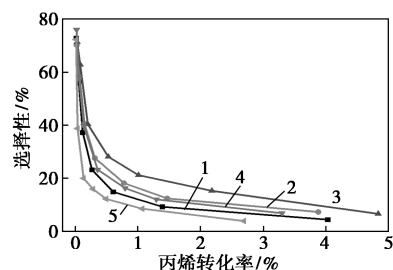
反应条件:催化剂质量为 0.1 g, V(C₃H₆):V(O₂):V(N₂) = 1:1:8,反应温度为 140~280℃;空速为 30 000 mL/(g·h)。

从图 5 中可以看出,随着丙烯转化率的升高,所有 Cu/SiO₂ 催化剂上环氧丙烷的选择性均迅速降低。对于未修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂,即使 C₃H₆ 转化率仅为 0.28% 时,环氧丙烷的选择性也不到 5%。

6 种不同 Na 盐修饰后都可以不同程度地提高 Cu/SiO₂ 催化剂的丙烯环氧化活性。其中 Na₂CO₃ 的促进效应最为明显,在相近的丙烯转化率条件下,Cu/SiO₂-Na₂CO₃ 上环氧丙烷的选择性最高,Na₂C₂O₄ 的促进作用次之,NaNO₂、Na₂SO₄、NaCl 以及 NaOH 的促进效应最小,而且这 4 种 Na 盐修饰的 Cu 催化剂上环氧丙烷的选择性差别很小。结果表明相比于 Na 盐中的阴离子,Na⁺ 才是影响 Cu/SiO₂ 丙烯环氧化反应活性的关键因素。对于 Na₂CO₃ 修饰的 Cu/SiO₂,在低温反应区,环氧丙烷选择性可高达 73%,但丙烯转化率较低仅 0.04%。当丙烯转化率为 1.4% 时,环氧丙烷的选择性能维持在 10%。但是对于其他的 Cu/SiO₂ 催化剂,一旦 C₃H₆ 的转化率超过 1.0%,环氧丙烷选择性迅速下降到 5% 以下。XRD 分析结果表明,当 Cu/SiO₂ 被 Na₂CO₃ 或 Na₂C₂O₄ 修饰后,部分 Cu²⁺ 物种被还原成了 Cu⁺ 物种,而 NaNO₂、Na₂SO₄ 或 NaCl 3 种促进剂却会诱导 Cu⁰ 物种的生成;NaOH 修饰后,催化剂中同时出现 Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种。XPS 也证实 Na₂CO₃ 的加入大大促进了 Cu⁺ 物种的形成。结合丙烯环氧化反应结果可以看出,Cu⁺ 物种的浓度越高,环氧丙烷的选择性也越高,Cu⁺ 物种最有利于环氧丙烷的生成,该结果与本研究小组前期工作 CuO_x/CNTs、Cu-Zn/SiO₂ 上丙烯环氧化反应结果一致^[20,23]。3 种 Cu 物种的丙烯环氧化活性顺序分别为 Cu⁺>Cu⁰>Cu²⁺。王野等^[15-16] 开展了 K⁺ 或 Cs⁺ 改性的 CuO_x/SiO₂ 上丙烯环氧化反应研究,认为 Cu⁺ 物种可以活化氧气产生亲电性的活性氧物种,促进了环氧丙烷的生成,同时推测 Cu⁺ 是丙烯环氧化反应的活性中心。Yang 等^[3] 发现 TiCuO_x 中的 Cu⁺ 活性位可以稳定一个氧杂金属环中间物种,该中间物种随后生成环氧丙烷。结合实验和文献结果,可以认为 Na₂CO₃ 修饰剂的主要作用是促进 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺ 物种,Cu⁺ 物种最有利于环氧丙烷的形成。

不同 Na₂CO₃ 摩尔分数修饰的 Cu/SiO₂ 上环氧丙烷选择性随 C₃H₆ 转化率的变化图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当 Na/Cu 摩尔比为 0.4 时,Cu/SiO₂ 催化剂的丙烯环氧化活性较低,丙烯的转化率和环氧丙烷选择性分别为 1.4% 和 9%。随着 Na/Cu 摩尔比的增加,环氧丙烷的选择性迅速升高。当 Na/Cu 摩尔比为 1 时,在丙烯转化率相近的条件下,环氧丙烷的选择性最高,丙烯环氧化活性达到了最大。当丙烯转化率高达 2.2% 时,环氧丙烷选择性

仍保持在 16%,环氧丙烷的生成速率也达到了最大值。与文献[24]中报道的 Cu 基催化剂相比,Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1) 的丙烯环氧化活性达到了较高水平。继续增加 Na/Cu 的摩尔比,环氧丙烷的选择性反而开始下降。当 Na/Cu 摩尔比增加到 1.5 时,C₃H₆ 转化率和环氧丙烷的选择性分别快速下降到 1.1% 和 8%,但仍高于未修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂。从图 2 的 XRD 分析结果可以看到,当 Na/Cu 摩尔比小于 1 时,Cu⁺ 物种的摩尔分数随着 Na₂CO₃ 的摩尔分数的增加而增加,环氧丙烷的选择性也逐渐升高。但是一旦 Na/Cu 摩尔比超过 1 后,过量的 Na₂CO₃ 不仅会诱导 Cu⁺ 的生成,而且还会造成过度还原,导致产生单质 Cu⁰。TEM 表征结果还表明,当 Na/Cu 摩尔比超过 1 后,Cu 物种发生明显的聚集现象,Cu⁰ 和大粒径的 Cu 物种均不利于环氧丙烷的生成。结合结构表征结果和丙烯环氧化活性数据可以发现,Cu/SiO₂ 催化剂的丙烯环氧化活性与 Cu⁺ 物种的摩尔分数呈正相关效应,表明 Cu⁺ 物种的丙烯环氧化活性明显高于 Cu⁰ 和 Cu²⁺ 物种,有利于生成环氧丙烷。因此,适量的 Na₂CO₃ 促进了 Cu⁺ 物种的形成,小粒径的 Cu⁺ 物种是环氧丙烷生成的关键,是丙烯氧气环氧化反应的活性中心。



1—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(0.4); 2—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(0.7);
3—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1); 4—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1.2);
5—Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1.5)

图 6 不同 Na₂CO₃ 摩尔分数修饰的 Cu/SiO₂ 上环氧丙烷选择性随 C₃H₆ 转化率的变化图

反应条件:催化剂质量为 0.1 g, V(C₃H₆):V(O₂):V(N₂)=1:1:8,反应温度为 140~280℃,空速为 30 000 mL/(g·h)。

3 结论

(1) 合成了 6 种不同阴离子 Na 盐修饰的丙烯环氧化 Cu/SiO₂ 催化剂。当 Na/Cu 摩尔比为 0.4 时,NaNO₂、Na₂SO₄ 或 NaCl 3 种修饰剂可以诱导 Cu²⁺ 物种还原为 Cu⁰,Na₂C₂O₄ 尤其是 Na₂CO₃ 可以有效促进 Cu⁺ 物种的生成,而 NaOH 与 CuO 相互作

用后会同时形成 Cu⁺和 Cu⁰物种。

(2)适量的 Na₂CO₃ 有利于 Cu²⁺还原为 Cu⁺物种,但过量的 Na₂CO₃ 会造成深度还原导致 Cu⁰物种的产生以及 Cu物种的聚集。6种 Na盐促进剂中,Na₂CO₃ 最有利于丙烯环氧化反应。Cu/SiO₂-Na₂CO₃(1)具有最高的丙烯环氧化活性,当丙烯转化率为 2.2%时,环氧丙烷选择性还能维持在 16%。环氧丙烷的生成速率和 Cu⁺物种的含量呈现明显的正相关效应,Cu⁺物种摩尔分数越高,Cu/SiO₂ 催化剂的丙烯环氧化活性越高,越有利于环氧丙烷的生成。

(3)小粒径的 Cu⁺物种是生成环氧丙烷的关键,具有最高的丙烯环氧化活性,小粒径的 Cu⁺物种是丙烯氧气环氧化反应的活性中心。

参考文献

- [1] Xi Z W, Zhou N, Sun Y, *et al.* Reaction-controlled phase-transfer catalysis for propylene epoxidation to propylene oxide[J]. *Science*, 2001, 292(5519): 1139–1141.
- [2] Xiao T T, Li R Y, Wang G C. First-principles kinetic Monte Carlo modeling of propylene epoxidation on the Ti₂CuO₆/Cu(111) and Cu₂O(111) surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 605: 154683.
- [3] Yang X F, Kattel S, Xiong K, *et al.* Direct epoxidation of propylene over stabilized Cu⁺ surface sites on Titanium-modified Cu₂O [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(41): 12114–12119.
- [4] Marimuthu A, Zhang J W, Linic S. Tuning selectivity in propylene epoxidation by plasmon mediated photo-switching of Cu oxidation state [J]. *Science*, 2013, 339(6127): 1590–1593.
- [5] Sangolkar A A, Pawar R. Enhanced selectivity of the propylene epoxidation reaction on a Cu monolayer surface via Eley-Rideal mechanism [J]. *ChemPhysChem*, 2022, 23(16): e202200334.
- [6] Seubsai A, Uppala C, Tiencharoenwong P, *et al.* High stability of ruthenium-copper-based catalysts for epoxidation of propylene [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(2): 586–600.
- [7] Liu Y J, Zhao C Y, Sun B, *et al.* TS-1 with abundant micropore channel-supported Au catalysts toward improved performance in gas-phase epoxidation of propylene [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(18): 7042–7052.
- [8] Lu J Q, Luo M F, Lei H, *et al.* Epoxidation of propylene on NaCl-modified VCe_{1-x}Cu_x oxide catalysts with direct molecular oxygen as the oxidant [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 211(2): 552–555.
- [9] Xiao T T, Li R S, Wang G C. A DFT study and microkinetic simulation in propylene oxidation on the “29” Cu_xO/Cu(111) surface [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(12): 6611–6623.
- [10] Akimoto M, Ichikawa K, Echigoya E. Kinetic and adsorption studies on vapor-phase catalytic oxidation of olefins over silver [J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 76(2): 333–344.
- [11] Su W G, Wang S G, Ying P L, *et al.* A molecular insight into propylene epoxidation on Cu/SiO₂ catalysts using O₂ as oxidant [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 268(1): 165–174.
- [12] Lei J Y, Dai J J, Tan K B, *et al.* Insight into the effect of copper substitution on the catalytic performance of LaCoO₃-based catalysts for direct epoxidation of propylene with molecular oxygen [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(2): 794–808.
- [13] Teržan J, Djinović P, Zavašnik J, *et al.* Alkali and earth alkali modified CuO_x/SiO₂ catalysts for propylene partial oxidation: What determines the selectivity? [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 214–227.
- [14] Teržan J, Huš M, Arčon I, *et al.* Effect of Na, Cs and Ca on propylene epoxidation selectivity over CuO_x/SiO₂ catalysts studied by catalytic tests, in-situ XAS and DFT [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 146854.
- [15] Zhu W M, Zhang Q H, Wang Y. Cu(I)-catalyzed epoxidation of propylene by molecular oxygen [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(20): 7731–7734.
- [16] He J L, Zhai Q G, Zhang Q H, *et al.* Active site and reaction mechanism for the epoxidation of propylene by oxygen over CuO_x/SiO₂ catalysts with and without Cs⁺ modification [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 299: 53–66.
- [17] Kalyoncu S, Düzenli D, Onal I, *et al.* NaCl-promoted CuO-RuO₂/SiO₂ catalysts for propylene epoxidation with O₂ at atmospheric pressures: A combinatorial micro-reactor study [J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145: 596–605.
- [18] Lu J Q, Luo M F, Li C. Direct epoxidation of propylene on NaCl-modified Cu/SiO₂ catalysts using air as oxidant [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(1): 5–9.
- [19] Zhan C, Wang Q X, Zhou L Y, *et al.* Critical roles of doping Cl on Cu₂O nanocrystals for direct epoxidation of propylene by molecular oxygen [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(33): 14134–14141.
- [20] 苏曙光, 孔磊, 张策, 等. CuO_x/CNTs 催化剂上丙烯氧气环氧化反应 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(4): 858–865.
- [21] Van Der Grift C J G, Elberse P A, Mulder A, *et al.* Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation [J]. *Applied Catalysis*, 1990, 59(1): 275–289.
- [22] Lai N C, Tsai M C, Liu C H, *et al.* Efficient selective oxidation of propylene by dioxygen on mesoporous-silica-nanoparticle-supported nanosized copper [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 411–419.
- [23] Su Weiguang, Kong Lei, Shi Yuchen, *et al.* The essence of Na⁺ and Zn species in propylene epoxidation by oxygen on Na₂CO₃ modified Cu-Zn/SiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis A*, 2021, 623: 118297.
- [24] Wang Q N, Zhou L Y, Zhan C, *et al.* Direct epoxidation of propylene with molecular O₂: Progress and challenge of Cu-based catalysts [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 36(4): 585–596. ■