改性 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化丙烯气相环氧化反应姚 炜^{1,2} 郭杨龙^{1,*} 卢冠忠¹ 郭 耘¹ 王艳芹¹
张志刚¹ 何丹农²⁽¹⁾ 华东理工大学结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 工业催化研究所, 上海 200237;⁽²⁾ 纳米技术及应用国家工程研究中心, 上海 200241)

摘要: 制备了以分子氧为氧化剂, 对丙烯气相环氧化具有较好催化性能的改性负载银催化剂, 并利用氧气程序升温脱附(O_2 -TPD)技术研究了氧在其表面上的脱附行为. 实验结果表明: $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂只能使丙烯完全氧化成二氧化碳和水; 当该催化剂用 K_2O 改性后, 可获得少量的环氧丙烷; Y_2O_3 改性的 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 可获得极少量的丙醛和丙酮; 将 0.1%(w) Y_2O_3 添加到 $\text{Ag-K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后, 可以显著提高催化剂的丙烯环氧化性能. 在 0.1 MPa、245 °C、20% C_3H_6 /8% O_2 /72% N_2 和气体空速 2000 h^{-1} 的反应条件下, 通过 20%(w) Ag -0.1% Y_2O_3 -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂时, 丙烯转化率为 4.0%, 环氧丙烷的选择性为 46.8%. O_2 -TPD 研究表明, 少量的 Y_2O_3 、 K_2O 或 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 作为助剂添加到 20% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中时, 减少了高温区与丙烯完全氧化有关的吸附氧物种的量, 低温区余下的吸附氧物种量不变, 有利于丙烯环氧化反应, 提高了环氧丙烷的选择性.

关键词: $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 丙烯环氧化; 环氧丙烷; 氧气程序升温脱附

中图分类号: O643

Gas Phase Epoxidation of Propylene over a Modified $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ CatalystYAO Wei^{1,2} GUO Yang-Long^{1,*} LU Guan-Zhong¹ GUO Yun¹
WANG Yan-Qin¹ ZHANG Zhi-Gang¹ HE Dan-Nong²⁽¹⁾Laboratory for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China; ⁽²⁾National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241, P. R. China)

Abstract: Modified $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared for the gas phase epoxidation of propylene by molecular oxygen. We used temperature-programmed desorption of oxygen (O_2 -TPD) to study the desorption behavior of oxygen from the catalyst's surface. Results showed that over the $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst propylene was completely oxidized to CO_2 and H_2O . When the catalyst was modified with K_2O , a small amount of propylene oxide (PO) was obtained. When the catalyst was modified with Y_2O_3 , a very small amount of propanal and acetone was obtained. Adding 0.1% (w) Y_2O_3 to the $\text{Ag-K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst significantly improved its catalytic performance for the gas phase epoxidation of propylene. Under reaction conditions of 0.1 MPa, 245 °C, a feed gas of 20% C_3H_6 /8% O_2 /72% N_2 and gas hourly space velocity (GHSV) of 2000 h^{-1} , the conversion of propylene was 4.0% and the selectivity to PO was 46.8% over the 20% (w) Ag -0.1% Y_2O_3 -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. O_2 -TPD showed that when the 20% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was modified with Y_2O_3 , K_2O or $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, the amount of adsorbed oxygen in the higher temperature region for the total oxidation of propylene decreased and the amount of adsorbed oxygen in the lower temperature region for the gas phase epoxidation of propylene was unchanged, which improves the selectivity to PO.

Key Words: Silver/alumina catalyst; Epoxidation of propylene; Propylene oxide; O_2 -TPD

Received: October 14, 2009; Revised: December 23, 2009; Published on Web: April 7, 2010.

*Corresponding author. Email: ylguo@ecust.edu.cn; Tel/Fax: +86-21-64252923.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB732300) and Commission of Science and Technology of Shanghai Municipality, China (09JC1404000).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2010CB732300)和上海市基础研究重点项目(09JC1404000)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

环氧丙烷(PO)是一种重要的基础有机化工原料,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.目前工业上环氧丙烷的生产工艺主要有氯醇法和间接氧化(Halcon)法.氯醇法工艺成熟,具有操作负荷弹性较大,对原料丙烯的纯度要求不高、选择性高等优点,但该法对设备腐蚀严重,特别是在生产过程中产生大量含氯废水,对环境造成严重的污染. Halcon 法工艺在生产 PO 的过程中生成大量的联产品,受市场因素制约严重.

近几年来随着“原子经济性”和“绿色化学”概念的提出,传统生产环氧丙烷的工艺因污染大、设备腐蚀严重及联产品多等问题已受到严峻的挑战.利用分子氧为氧化剂进行丙烯环氧化反应制取 PO 是催化氧化反应最理想的工艺路线,也是当今催化领域最具有挑战性的课题之一.早期研究所报道的丙烯在 Ag 催化剂上的环氧化反应, PO 选择性仅为 1%–6%^[1–3]. Madix 等^[4–5]认为,低选择性的主要原因是由于在银表面吸附的亲核氧物种进攻丙烯分子上的烯丙基氢,引起了丙烯的完全氧化.但如果对银催化剂进行适当的改性后,表面吸附的氧物种可以带有合适的亲电性与双键碳(—C=C—)反应,提高环氧丙烷的选择性. Lu 等^[6]制备了 NaCl 改性非负载型 Ag 催化剂,当丙烯转化率为 12.4%时, PO 选择性为 31.6%. 美国 ARCO 公司的专利报道^[7–10],在其所制备的改性负载型银催化剂上,当原料气中含有 NO_x 、EtCl 和 CO_2 等抑制剂时,丙烯的转化率为 1.5%–12.6%,环氧丙烷的选择性在 32%–60%之间. Jin 等^[11–12]利用 Mo 作为电子型助剂,制备了一系列以 ZrO_2 为载体的改性银催化剂,当氧的转化率为 6.8%时, PO 的选择性为 53.1%. 我们^[13]利用稀土氧化物 Y_2O_3 作为电子和结构型助剂,对 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行有效改性,当丙烯的转化率为 4.0%时, PO 的选择性可达到 46.8%.

本文制备了一系列以稀土和碱金属氧化物改性的负载银催化剂,考察了其对于丙烯的气相环氧化性能,并利用氧气程序升温脱附(O_2 -TPD)技术研究了氧在其表面上的脱附行为,以进一步了解催化反应机理,为设计和制备更好性能的银催化剂提供借鉴.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将一定量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 KNO_3 (化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)溶解于去离子水中,然后采用

等体积浸渍法将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体(20–40 目, 比表面积为 $10.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 中石化上海石油化工研究院)在 60°C 下于上述溶液中浸渍 1 h, 120°C 干燥 5 h, 550°C 焙烧 2 h, 得到改性的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体. 将一定量的草酸银缓慢加入到乙二醇(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)水溶液中, 在室温下搅拌制成银胺络合物溶液. 用等体积浸渍法将改性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体在上述银胺络合物溶液中于 60°C 浸渍 0.5 h, 80°C 干燥 2.5 h, 280°C 在空气中焙烧 10 min 后, 得到 $20\%(\text{w})\text{Ag}-0.1\%\text{Y}_2\text{O}_3-0.1\%\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.2 催化剂性能评价

在不锈钢固定床微型反应器中进行催化剂性能评价, 反应器尺寸为 $\Phi 5 \times 360 \text{ mm}$. 催化剂装填量为 0.5 mL, 颗粒 20–40 目, 反应温度 245°C , 压力 0.1 MPa, 空速 2000 h^{-1} . 原料气摩尔组成为 $20\%\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $8\%\text{O}_2$ 和 $72\%\text{N}_2$. 原料气及产物组成用两台气相色谱仪进行在线分析, 分别配备 GDX-401、硅胶及 5A 分子筛填充柱, 采用热导检测器进行检测, 氢气作为载气, 产物分布采用碳平衡法计算.

1.3 O_2 -TPD 表征

采用 O_2 -TPD 技术对催化剂表面吸附氧物种的性能进行表征. 将 500 mg 催化剂装于 U 型石英玻璃反应器中, 在 240°C 吸附氧气($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 1 h, 然后降至室温切换高纯 He 气吹扫($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 待 IPC400 气体分析质谱仪(美国 INFICON 公司)的基线走平稳后进行 O_2 -TPD 表征, 升温速率为 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 脱附温度为 $20\text{--}700^\circ\text{C}$.

丙烯与催化剂表面吸附氧物种的程序升温反应在传统的动态微反装置中进行, 将 500 mg 催化剂装于 U 型石英玻璃反应器中, 在 240°C 吸附氧($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 1 h, 然后降至室温, 切换含 2% 丙烯的 He 混合气(流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 升温速率为 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应温度为 $20\text{--}450^\circ\text{C}$, 反应所得产物用 IPC400 气体分析质谱仪进行检测.

2 结果与讨论

2.1 改性 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的环氧化性能

不同助剂对 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂环氧化性能的影响见表 1. 在 245°C 、0.1 MPa 和 2000 h^{-1} 的反应条件下, $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对于 PO 和其他含氧副产物没有选择性, 只能使丙烯深度氧化成 CO_2 和 H_2O , 催化活性也较低. 而经过稀土和碱金属氧化物改性后, 催化剂的环氧化性能发生明显改变. K_2O 改

表 1 改性 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对丙烯的气相环氧化性能
Table 1 Performance of the modified $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the gas phase epoxidation of propylene

Catalyst ^a	Conversion of C_3H_6 (%)	Selectivity (%)			
		PO	PRO	AC	ACR
$\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.6	0	0	0	0
$\text{Ag-K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.0	4.3	0	0	0
$\text{Ag-Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.5	0	0.2	0.3	0
$\text{Ag-Y}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.0	46.8	0.6	0.7	0

^aThe loadings were 20%(w)Ag, 0.1% Y_2O_3 and 0.1% K_2O ;

PO: propylene oxide; PRO: propanal; AC: acetone;

ACR: acrolein; 245 °C, 0.1 MPa, 2000 h⁻¹

性的银催化剂对 PO 的选择性为 4.3%, 丙烯的转化率为 8.0%。然而向 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中仅添加 Y_2O_3 时, 只有极少量的丙醛和丙酮生成, 而对 PO 没有选择性。但令人惊奇的是, 用 0.1%(w) 的 Y_2O_3 改性 $\text{Ag-K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂时, 对 PO 的选择性可达到 46.8%, 丙烯的转化率为 4.0%, 同时对丙醛和丙酮的选择性分别为 0.6% 和 0.7%。 Y_2O_3 可能扮演电子型助剂的角色, 影响了周围银颗粒的电子云密度, 使其吸附的活性氧物种具有适宜的亲电性, 提高了 PO 的选择性, 同时抑制了丙烯的完全氧化。Deng 等^[14]采用氧的热脱附(TDS)、X 光电子能谱(XPS)、红外光谱(IR)及功函技术研究了 Re 和 Cs 对乙烯环氧化 Ag 催化剂的影响。氧的热脱附结果表明, Re 的加入能够减弱原子氧与 Ag 间的相互作用, 降低了表面与次表面氧间的势能, 有助于氧在其间的传递。XPS 及 IR 研究表明, 在催化剂表面, 电子从 Ag 到 Re 的传递使 Re 物种以 Re-O 阴离子形式存在, 即以 Re^{7-8} 存在, 这导致 Ag 具有缺电子特性。 O_2 在 Ag 和 Ag-Re 表面吸附的功函研究表明, Ag 传递电子给吸附氧, 使吸附氧具有负电特性, 但 Re-O 阴离子能与吸附氧竞争获取 Ag 晶格中的电子, 使吸附氧的电子密度降低, 亲电性增强, 从而与乙烯双键碳结合生成环氧乙烷的选择性提高。由此可以看出, Re 的作用与本文催化剂体系中 Y_2O_3 的作用有相似之处, 起着电子型助剂的作用。

2.2 氧在 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的脱附

图 1 为 20% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图, 分别在 255、316 和 400 °C 出现了三个明显的脱附峰, 峰的跨距非常宽, 为 145–470 °C。这表明该催化剂表面可能有几种不同的吸附氧物种, 它们与银的化学结合能力有强有弱, 最终表现在脱附温度有较大的差别。Couves 等^[15]认为, 低温区氧的脱附归属于规整 Ag 表面上吸附的氧物种; 而高温区归属于

图 1 20% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图
Fig.1 O_2 -TPD profiles of 20% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Ag 表面的缺陷或非完整晶体结构吸附的氧物种, 同时 Atkins 等^[16]认为 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的精细结构有可能在高温时被烧结。将氧的脱附行为与表 1 的实验结果相关联发现, $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中无论在低温区还是高温区, 银表面所吸附的氧物种对丙烯的环氧化反应没有贡献, 只能使其完全氧化。

2.3 氧在 $\text{Ag-K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的脱附

图 2 为 20% $\text{Ag-0.1\%K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图, K_2O 的添加使氧的脱附行为发生了很大的改变。在 262 和 325 °C 出现了二个明显的脱附峰, 跨距为 165–450 °C。与图 1 相比较可知, 两个脱附峰的位置同时向高温方向移动了近 10 °C, 并且 400 °C 的脱附峰消失。以上结果表明, 该催化剂表面可能也存在几种吸附氧物种, 但与 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, 吸附的氧物种更趋于单一化。

Couves 等^[15]在对乙烯环氧化所用银催化剂的氧脱附研究中认为, 325 °C 左右的吸附氧是与乙烯完全氧化有关的原子吸附氧物种, 而 Cs 的添加将大幅度减少该氧物种的数量, 也就是减少了完全氧

图 2 20% $\text{Ag-0.1\%K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD 谱图
Fig.2 O_2 -TPD profiles of 20% $\text{Ag-0.1\%K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

化的概率,有利于提高环氧乙烷的选择性.他们认为,添加的Cs处在Ag的阶梯晶面之上,能够起到很好地稳定该晶面并抑制烧结的作用,同时对250℃左右起环氧化作用的吸附氧物种的形态和数量没有负面影响.本文的实验结果能够很好与之吻合,所以K与Cs所起的作用在某种程度上具有一定的相似性.

2.4 氧在 $\text{Ag-Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的脱附

图3为20%Ag-0.1% $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD谱图,经少量 Y_2O_3 改性后的20%Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的氧脱附曲线与图2并没有本质的区别,只是脱附峰的位置有所漂移,两个脱附峰分别位于270和320℃,低温区的脱附峰位置向高温移动了8℃;而高温区的脱附峰却向低温方向移动了6℃,跨距也明显加宽,为155–495℃,同时峰强度有所减弱.另外,与图1相比较,400℃的脱附峰依然没有出现.以上结果表明,催化剂中少量 Y_2O_3 的加入能够有效地减少使丙烯完全氧化成 CO_2 和 H_2O 的氧物种,这可能就是Y元素的添加使丙烯环氧化选择性大幅度升高的原因之一. Sun等^[17]在研究乙醇低温气相重整所用Ni/ Y_2O_3 催化剂时发现,催化剂性能的好坏很大程度上取决于金属晶粒的大小, Y_2O_3 或其它一些稀土氧化物能够有效地抑制Ni晶粒的烧结,这与我们所得到的实验结果^[13]相吻合.

2.5 氧在 $\text{Ag-Y}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的脱附

图4为20%Ag-0.1% Y_2O_3 -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD谱图, O_2 的程序升温脱附曲线与其他催化剂的脱附曲线完全不同,少量 Y_2O_3 和 K_2O 对20%Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面吸附氧物种的影响很明显,只有一个位于260℃的脱附峰,跨距为146–370℃,与其他催化剂相比缩小了近100℃.这表明

图3 20%Ag-0.1% $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD谱图
Fig.3 O_2 -TPD profiles of 20%Ag-0.1% $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

图4 20%Ag-0.1% Y_2O_3 -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 O_2 -TPD谱图
Fig.4 O_2 -TPD profiles of 20%Ag-0.1% Y_2O_3 -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

在该催化剂表面的氧吸附物种更趋向于单一化,并扮演了丙烯选择环氧化作用的关键角色.因此, Y_2O_3 和 K_2O 二者的协同作用对于提高催化剂的PO选择性起到了重要作用. Atkins等^[16]对氧在乙烯环氧化所用银催化剂上的吸附与脱附行为的研究中认为,多种助剂的添加之所以能够显著地提高环氧乙烷选择性,是因为它们能够有效地减弱Ag—O键的强度,这一结论也很好解释了本文所得到的实验结果.

2.6 氧在不同催化剂上的脱附行为比较

20%Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与分别用碱金属或稀土氧化物改性的银催化剂上氧的脱附行为有很大不同,这可能是决定完全氧化与选择性环氧化的原因所在.

这些催化剂的共同之处在于, O_2 脱附峰的位置基本上在255℃附近,只有细微的漂移现象;氧脱附曲线的起始温度基本相同,大约在145℃.然而, O_2 脱附曲线的形貌有较大不同,图1上出现了三个明显的脱附峰,并且峰的跨距非常宽. Couves等^[15]认为,在250℃附近脱附出来的氧物种对应的脱附活化能为140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,它是由Ag(111)晶面所吸附的原子氧重新组合而产生的,并与选择性环氧化有关;在300℃附近脱附出来的氧物种对应的脱附活化能为155 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,它是由Ag阶梯晶面所吸附的原子氧重新组合而产生的,并与完全氧化有关. Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂分别用少量的 K_2O (图2)和 Y_2O_3 (图3)改性后,与图1相比它们少了一个高温脱附峰,峰的跨距也有所变窄,这说明K和Y的存在使Ag阶梯晶面减少,起到了调变Ag晶面形成的作用,从而使

与完全氧化有关的吸附原子氧物种的数量减少. 当将 Y_2O_3 和 K_2O 同时添加到 20% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中时, 只存在一个吸附氧的脱附峰, 在 260 °C 附近, 同时峰的跨距缩小, 为 146–370 °C (图 4). 将该催化剂的环氧化性能与 O_2 脱附行为相关联, 可以得出 Y_2O_3 和 K_2O 二者的协同作用主要影响了 Ag 催化剂对氧的吸附作用, 对提高 PO 选择性是必不可少的. 在乙烯环氧化银催化剂的研究中, Campbell 等^[18]认为, Cs 能够镶嵌在 $\text{Ag}(111)$ 晶面中, 降低了表面能, 使吸附氧物种的电荷密度减小, 这是环氧乙烷选择性提高的主要原因.

2.7 催化剂表面吸附氧与丙烯程序升温反应的研究

图 5 为不同催化剂表面吸附氧与丙烯的程序升温反应谱图. 荷质比(m/z)为 28 和 32 的质谱峰分别与环氧丙烷和氧气相对应. 助剂 K_2O 和 Y_2O_3 对 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能有明显影响. 当少量的 Y_2O_3 添加到 20% Ag -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中时(图 5A (a)), PO 的脱附峰出现在 198 °C, 与其他两个催化

剂的脱附峰相比, 峰面积要明显大得多, 因此, 该催化剂对 PO 的选择性要高于催化剂(b)和(c). 当 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂仅用 0.1% K_2O 改性时, 如图 5A(b)所示, 产生 PO 的脱附峰面积比(图 5A(a))小了大约 80%, 但峰的位置向低温区漂移了 6 °C. 对于催化剂(c), 在 182 °C 有个很小的 PO 脱附峰, 表明在该催化剂上的 PO 生成量很少, 但脱附峰的温度要比图 5A(a, b)低. 以上研究表明, K_2O 和 Y_2O_3 的协同作用减少了催化剂表面具有完全氧化功能的氧物种的数量, 使反应向更有利于生成 PO 的方向进行.

同时与图 5A 相对应的氧的脱附曲线如图 5B 所示, 三个催化剂有着相似的 O_2 脱附曲线, 并且与图 5A 的生成 PO 的谱图能够很好地吻合. 图 5B 中催化剂(a)、(b)和(c)表面吸附氧的起始脱附温度在 125 °C 附近, 氧消耗峰分别位于 195、188 和 178 °C. 然而, 峰面积(a)>(b)>(c), 与图 5B 的实验结果相关联发现, 银表面吸附氧的数量与 PO 选择性并没有很好的对应关系, 即使在相近温度下催化剂表面吸附的氧与丙烯的反应性能有很大的差异. 造成这种现象的可能原因是, 在不同的催化剂表面上吸附氧与丙烯形成的过渡态或中间物种是不同的, 有些中间物种能够很好地向形成 PO 的反应方向过渡, 反之向生成 CO_2 和 H_2O 的反应方向过渡. 因此, 助剂对银催化剂的调变, 在提高其环氧化选择性上扮演着举足轻重的角色.

3 结 论

以 Y_2O_3 和 K_2O 改性的 $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对丙烯气相环氧化反应表现出较好的催化性能. O_2 -TPD 研究表明, 当少量的 Y_2O_3 、 K_2O 或 Y_2O_3 - K_2O 作为助剂添加到 20% $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中时, 减少了高温区与丙烯完全氧化有关的吸附氧物种的量, 而低温区脱附的吸附氧物种有利于丙烯环氧化反应. K_2O 和 Y_2O_3 的协同作用减少了催化剂表面具有完全氧化功能的氧物种的数量, 使反应向更有利于生成 PO 的方向进行.

References

- 1 Geenen, P. V.; Boss, H. J.; Pott, G. T. *J. Catal.*, **1982**, *77*(2): 499
- 2 Cant, N. W.; Hall, W. K. *J. Catal.*, **1978**, *52*(1): 81
- 3 Akimoto, M.; Ichikawa, K.; Echigoya, E. *J. Catal.*, **1982**, *76*(2): 333
- 4 Barteau, M. A.; Madix, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*(3): 344
- 5 Roberts, J. T.; Madix, R. J.; Crew, W. W. *J. Catal.*, **1993**, *141*(1):

图 5 不同催化剂表面吸附氧与丙烯程序升温反应
Fig.5 Temperature-programmed reaction of propylene with the adsorbed oxygen over different catalysts

(A) PO signal, (B) O_2 signal; (a) 20% Ag -0.1% Y_2O_3 -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,
(b) 20% Ag -0.1% $\text{K}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) 20% Ag -0.1% $\text{Y}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 300
- 6 Lu, J. Q.; Luo, M. F.; Li, C. *Appl. Catal. A*, **2002**, **237**(1–2): 11
- 7 Cooker, B.; Gaffney, A. M.; Jewson, J. D. Epoxidation process using supported silver catalysts treated with carbon dioxide: US, 5856534[P]. 1999-01-05
- 8 Gaffney, A. M.; Kahn, A. P. Propylene oxide process using alkaline earth metal compound-supported silver catalysts containing rhenium and potassium promoters: US, 5864047[P]. 1999-01-26
- 9 Cooker, B.; Gaffney, A. M.; Jewson, J. D. Chloride containing silver catalysts for propylene epoxidation: US, 5965480[P]. 1999-10-12
- 10 Kahn, A. P.; Gaffney, A. M.; Pitchai, R. Alkaline earth metal compound-supported silver catalysts: US, 6083870[P]. 2000-07-04
- 11 Jin, G. J.; Lu, G. Z.; Guo, Y. L.; Guo, Y.; Wang, J. S.; Liu, X. H. *Catal. Today*, **2004**, **93–95**: 173
- 12 Jin, G. J.; Lu, G. Z.; Guo, Y. L.; Guo, Y.; Wang, J. S.; Kong, W. Y.; Liu, X. H. *J. Mol. Catal. A*, **2005**, **232**(1–2): 165
- 13 Yao, W.; Lu, G. Z.; Guo, Y. L.; Guo, Y. *J. Mol. Catal. A*, **2007**, **276**(1–2): 162
- 14 Deng, J. F.; Yang, J.; Zhang, S.; Yuan, X. H. *J. Catal.*, **1992**, **138**(1): 395
- 15 Couves, J.; Atkins, M.; Hague, M.; Sakakini, B. H. *Catal. Lett.*, **2005**, **99**(1–2): 45
- 16 Atkins, M.; Couves, J.; Hague, M.; Sakakini, B. H. *J. Catal.*, **2005**, **235**(1): 103
- 17 Sun, J.; Qiu, X. P.; Wu, F.; Zhu, W. T. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2005**, **30**(4): 437
- 18 Campbell, C. T.; Paffett, M. T. *Appl. Surf. Sci.*, **1984**, **19**(1–4): 28