

• 研究论文 •

用原位红外技术研究 Ag-MoO₃/ZrO₂ 催化丙烯气相环氧化反应

金国杰^{a,b} 郭杨龙^a 刘晓晖^a 姚伟^a 郭耘^a 卢冠忠^{*a}

(^a 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室 华东理工大学工业催化研究所 上海 200237)

(^b 中国石化上海石油化工研究院 上海 201208)

摘要 制备了对丙烯直接气相环氧化具有优良催化性能的 Ag-MoO₃/ZrO₂ 催化剂, 采用原位 FT-IR 技术研究了丙烯、环氧丙烷及丙烯和氧气混合气在载体和催化剂上的吸附及反应行为. 研究表明, 丙烯在 ZrO₂ 载体和 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上吸附后, 均不发生化学反应, 而环氧丙烷在 ZrO₂ 载体上吸附后于 400 °C 发生开环反应, 在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上吸附后于 300 °C 发生开环反应. 当丙烯和氧气混合气在 ZrO₂ 载体上共吸附后, 随着反应温度从室温升高至 400 °C, 二者开始反应生成 CO₂ 和 H₂O; 混合气在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上共吸附后于 350 °C 开始反应. 对比非负载型 Ag-MoO₃ 催化剂的研究结果可见, ZrO₂ 载体的存在使催化剂的活性下降的同时, 提高了对产物环氧丙烷的选择性.

关键词 丙烯; 气相环氧化; 环氧丙烷; Ag-MoO₃/ZrO₂ 催化剂; 原位红外光谱

Study on the Direct Gas Phase Epoxidation of Propylene over Ag-MoO₃/ZrO₂ Catalyst by *in situ* FT-IR

JIN, Guo-Jie^{a,b} GUO, Yang-Long^a LIU, Xiao-Hui^a YAO, Wei^a
GUO, Yun^a LU, Guan-Zhong^{*a}

(^a Laboratory for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(^b Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, China Petroleum and Chemical Corporation, Shanghai 201208)

Abstract The Ag-MoO₃/ZrO₂ catalyst for the direct gas phase epoxidation of propylene was prepared. The *in situ* FT-IR technology was employed to study the adsorption and reaction behavior of propylene, propylene oxide (PO) and the mixture gas of propylene and oxygen on the surface of ZrO₂ support and Ag-MoO₃/ZrO₂ catalyst. The studies show that propylene adsorbed on ZrO₂ support or 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ catalyst is stable. When the reaction temperature is more than 400 °C, the ring-opening reaction of propylene oxide adsorbed on ZrO₂ support happens; over the 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ catalyst, the ring-opening reaction of adsorbed propylene oxide occurs at 300 °C. As the reaction temperature rises to 400 °C, propylene adsorbed reacts with oxygen adsorbed on ZrO₂ support to form water and CO₂; over the 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ catalyst, this surface reaction just takes place at 350 °C. Comparing with the unsupported Ag-MoO₃ catalyst, the presence of ZrO₂ support can increase the selectivity of PO and while decrease the conversion of propylene.

Keywords propylene; gas phase epoxidation; propylene oxide; Ag-MoO₃/ZrO₂ catalyst; *in situ* FT-IR

环氧丙烷(propylene oxide, 简称 PO)是重要的有机化工原料, 主要用于生产制备聚氨酯用的聚醚多元醇和丙二醇. 氯醇法和 Halcon 法是目前工业生产 PO 的主要

方法, 但前者在生产过程中产生的大量含氯废水严重腐蚀设备并污染环境, 后者则会产生的大量副产品, 经济效益严重受市场因素制约. 在液相温和条件下, 用 H₂O₂

* E-mail: gzlu@ecust.edu.cn

Received March 13, 2006; revised May 11, 2006; accepted June 7, 2006.

国家自然科学基金(No. 20173015)、教育部博士点专项基金(No. 20010251006)和上海市重大及重点基础研究(Nos. 02DJ14028, 03DJ14006)资助项目.

作氧化剂, TS-1 分子筛可将丙烯催化氧化成 PO, 并具有较高收率^[1], 但由于技术和经济原因, 该工艺目前还没有实现工业化. 为解决传统生产工艺中的排污问题并降低生产成本, 用分子氧作氧化剂, 直接气相催化氧化丙烯制备 PO 一直是人们渴望解决并被认为是最具挑战性的课题. 奚祖威等^[2]将蒽醌法生产 H₂O₂ 的工艺与丙烯环氧化反应控制相转移催化剂有机结合起来, 实现了采用分子氧作氧化剂生产 PO, 但如何提高有机溶剂中 PO 的含量并解决催化剂的分离, 是该技术能否实现工业化的关键. 在银催化剂作用下, 氧气一步环氧化乙烯是工业生产环氧乙烷的主要方法, 随着研究的不断深入, 环氧乙烷的选择性已从 60 年代的小于 70% 提高到了 90 年代的 86% 以上^[3]. Hu 等^[4]研究了银催化剂上丙烯的环氧化及完全氧化机理, 认为在银催化剂上同样存在着丙烯环氧化, 其反应机理与完全氧化的反应机理是完全不同的. Lu 等^[5]和 Lu 等^[6]分别制备了含 NaCl 的非负载银催化剂, 用于空气氧化丙烯的环氧化反应, 以 15.0% 的收率得到 PO^[5]. Cooker 等^[7]使用负载银催化剂得到了 11.2% 的收率. 近年来, 在银催化剂的基础上, 本课题组开发了用于丙烯直接气相环氧化的 Ag-MoO₃ 和 Ag-MoO₃/ZrO₂ 催化剂^[8~12], 得到了较好的催化环氧化效果, 并用 XPS, XRD, SEM, NH₃-TPD, CO₂-TPD 和 N₂ 吸附等多种现代测试技术对催化剂进行了物化性能表征, 获得了催化剂的结构性能与环氧化性能间的对应关系.

为了了解在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上丙烯环氧化反应的表面反应过程, 我们采用原位 FT-IR 技术研究了丙烯、PO 及丙烯和氧气混合气分别在载体和催化剂上的吸附及表面反应行为, 并就载体的存在对 Ag-MoO₃ 催化丙烯环氧化性能的影响进行了讨论.

1 实验部分

20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂的制备方法见文献^[10].

原位红外光谱研究(*in situ* FT-IR)在 Nicolet Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪上进行, 光源以漫反射形式离开样品, 分辨率为 2 cm⁻¹, 扫描次数为 64, 扫描范围为 4000~1000 cm⁻¹. 在室温下, 往原位池通入高纯 N₂ 吹扫 1 h 后, 关闭气源, 进行扫描, 以此作为背景谱图, 然后分别通入配制好的丙烯、PO 或丙烯和 O₂ 与 N₂ 的混合气 30 min, 关闭气源, 进行扫描, 扫描结果减去背景即得气相丙烯、PO 或丙烯和 O₂ 混合气的红外光谱谱图. 将催化剂样品研磨粉碎, 缓慢加入到陶瓷原位池中, 在空气中于 500 °C 焙烧 1 h, 然后通入高纯 N₂ 吹扫 1 h, 最后降至室温. 对预处理后的样品进行背景摄谱后, 即可根

据实验要求对丙烯、PO 及丙烯和 O₂ 混合气进行原位红外吸附及表面反应的研究. 原位红外光谱研究所用的原料气及丙烯和 O₂ 混合气的组成与催化剂性能评价时的气体相同, 为 22.7%(φ)丙烯、9.0%(φ)氧气和平衡气氮气组成.

2 结果与讨论

20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂在 400 °C, 0.1 MPa 和 7500 h⁻¹ 反应条件下的性能评价结果为: O₂ 转化率为 4.8%, PO 选择性为 60.3%, CO₂ 和碳氢混合物的选择性分别为 37.3% 和 2.4%. 详细情况见文献^[10].

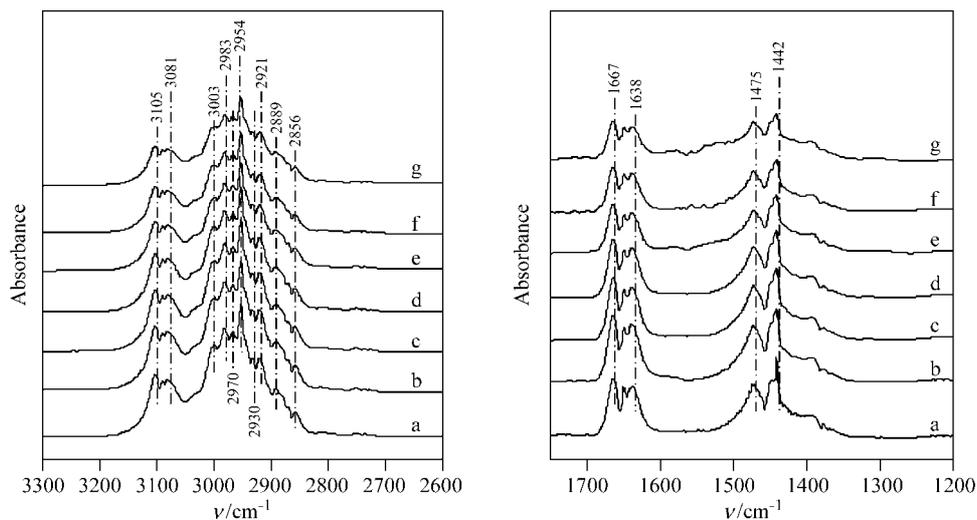
为了考察载体对催化剂性能的影响, 在相同条件下, 分别对原料和产物在 ZrO₂ 载体和 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上的吸附及反应行为进行了研究.

2.1 丙烯、PO 及丙烯和 O₂ 混合气在 ZrO₂ 载体上的吸附

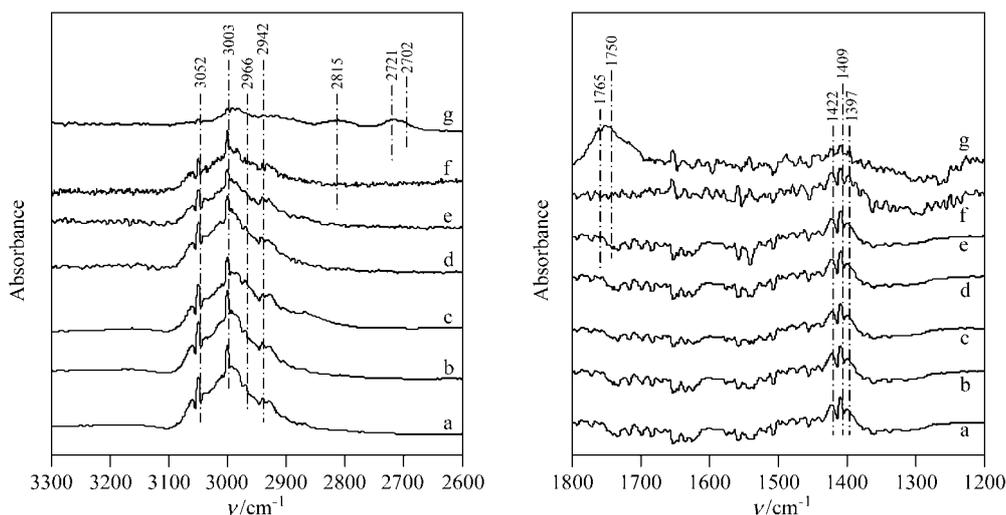
丙烯在 ZrO₂ 载体上吸附的红外谱图如图 1 所示. 对照丙烯的气相红外吸收谱图, 在 3105, 3081, 3003, 2983, 2970, 2954, 2930, 2921, 2889, 2856 cm⁻¹ 及低波数处的 1667, 1638, 1475, 1442 cm⁻¹ 吸收峰是气相丙烯的特征吸收峰, 随着温度从室温升至 400 °C 并维持 30 min, 丙烯的吸收峰没有发生变化, 同时也没有新的吸收峰出现, 这表明丙烯在 ZrO₂ 上没有发生化学反应.

图 2 为 PO 在 ZrO₂ 载体上吸附的红外光谱谱图. 对照 PO 的气相红外吸收谱图, 在 3052, 3003, 2966, 2942 cm⁻¹ 及低波数处的 1442, 1409, 1397 cm⁻¹ 吸收峰是气相 PO 的特征吸收峰. 随着温度从室温升至 350 °C 并维持 30 min, PO 的吸收峰没有发生明显变化. 当进一步升高温度至 400 °C 并维持 30 min 后, PO 的吸收峰明显减弱, 且在 2815, 2721, 2702, 1765 及 1750 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 其中 2721, 2702, 1765 及 1750 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属为 C=O 基伸缩振动峰^[13], 这表明在 400 °C 时, PO 在 ZrO₂ 载体表面发生了开环反应.

丙烯和 O₂ 混合气体在 ZrO₂ 载体上吸附的红外光谱谱图见图 3. 由图 3 可知, 随着反应温度从室温升至 350 °C 并维持 30 min, 丙烯的特征吸收峰没有发生明显变化, 也没有新的吸收峰产生, 这表明在这一温度范围内, 丙烯与 O₂ 没有在 ZrO₂ 载体上发生反应. 当进一步升高反应温度至 400 °C 并维持 30 min 后, 在 2361 和 2341 cm⁻¹ 处出现了 CO₂ 的吸收峰^[14], 同时在 1700~1800 和 1500~1600 cm⁻¹ 处出现了一些弱的吸收峰, 这可能是 H₂O 的吸收峰^[14], 即在此温度下, 丙烯在 ZrO₂ 载体上与 O₂ 发生了完全氧化反应.

图1 ZrO₂ 载体表面吸附丙烯的红外光谱图Figure 1 IR spectra of propylene adsorbed on ZrO₂ support

a—gas propylene; b—r.t. for 30 min; c—100 °C for 30 min; d—200 °C for 30 min; e—300 °C for 30 min; f—350 °C for 30 min; g—400 °C for 30 min

图2 ZrO₂ 载体表面吸附 PO 的红外光谱图Figure 2 IR spectra of PO adsorbed on ZrO₂ support

a—gas PO; b, r.t. for 30 min; c—100 °C for 30 min; d—200 °C for 30 min; e—300 °C for 30 min; f—350 °C for 30 min; g—400 °C for 30 min

2.2 丙烯、PO 及丙烯和 O₂ 混合气在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上的吸附

图 4 为丙烯在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上吸附的红外光谱图。对照丙烯的气相红外吸收谱图，在 3105, 3081, 3003, 2983, 2970, 2954, 2930, 2921, 2889, 2856 cm⁻¹ 及低波数处的 1667, 1638, 1475, 1442 cm⁻¹ 吸收峰是气相丙烯的特征吸收峰，随着温度从室温升至 400 °C，丙烯的特征吸收峰没有发生变化，而且也没有新的吸收峰产生，这表明丙烯在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上的吸附与在 ZrO₂ 载体上的吸附情况相似。

图 5 为 PO 在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上吸附的红外光谱图。如前所述，在 3052, 3003, 2966, 2942

cm⁻¹ 及低波数处的 1422, 1409, 1397 cm⁻¹ 的吸收峰是气相 PO 的特征吸收峰。随着温度从室温升至 200 °C，PO 的吸收峰没有发生明显变化。当温度升至 300 °C 并维持 30 min 后，PO 的吸收峰明显减弱，且在 2815, 2721, 2702, 1765 及 1744 cm⁻¹ 处出现了明显的 C=O 基伸缩振动峰^[13]，这表明 PO 已发生了开环反应。随着温度进一步升高到 350 °C 并维持 30 min，PO 的吸收峰进一步减弱，而归属为 C=O 基伸缩振动的吸收峰没有发生明显变化。在 400 °C 维持 10 min 后，PO 及 C=O 的吸收峰与在 350 °C 维持 30 min 时的相比，没有发生明显变化。但在 400 °C 保持 30 min 后发现，PO 吸收峰及 C=O 伸缩振动峰全部消失，这表明 PO 及其开环产物可能发生了

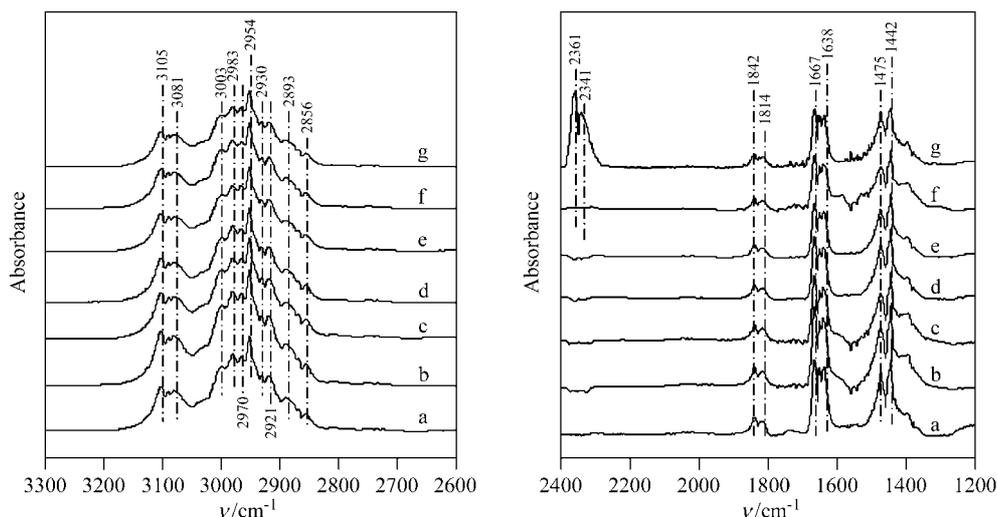


图3 ZrO₂载体表面丙烯和氧气共吸附的红外光谱图

Figure 3 IR spectra of propylene and oxygen co-adsorbed on ZrO₂ support

a—gas propylene + O₂; b—r.t. for 30 min; c—100 °C for 30 min; d—200 °C for 30 min; e—300 °C for 30 min; f—350 °C for 30 min; g—400 °C for 30 min

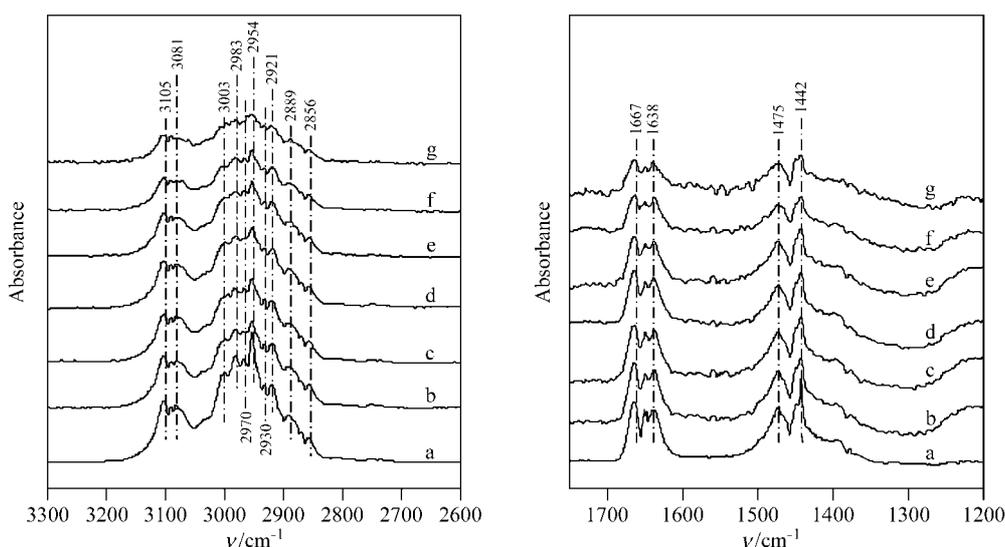


图4 20% Ag-4% MoO₃/ZrO₂ 催化剂表面吸附丙烯的红外光谱图

Figure 4 IR spectra of propylene adsorbed on 20% Ag-4% MoO₃/ZrO₂ catalyst

a—gas propylene; b—r.t. for 30 min; c—100 °C for 30 min; d—200 °C for 30 min; e—300 °C for 30 min; f—350 °C for 30 min; g—400 °C for 30 min

聚合反应而产生了积炭, 这可从反应后催化剂表面的颜色变化得到验证. 由此可见, PO 与催化剂表面的长时间接触, 容易导致 PO 的深度反应直至产生积炭. 这与在催化剂评价过程中所观察到的高空速有利于提高催化剂的 PO 选择性相一致^[10].

丙烯和 O₂ 混合气体在 20% Ag-4% MoO₃/ZrO₂ 催化剂上吸附的红外光谱如图 6 所示. 随着反应温度从室温升至 300 °C 并维持 30 min, 丙烯的吸收峰没有发生明显变化, 也没有新的吸收峰产生, 这表明在该温度范围内, 丙烯和 O₂ 没有在催化剂表面发生化学反应. 当升高温度至 350 °C 并维持 30 min 后, 在 2361 和 2341 cm⁻¹ 处出

现了 CO₂ 吸收峰^[14], 进一步升高温度至 400 °C 并维持 30 min 后, CO₂ 的吸收峰明显增强; 同时在 1700~1800 和 1500~1600 cm⁻¹ 处出现了可归属为 H₂O 的吸收峰^[14]. 同前面的研究类似, 由于 PO 的特征吸收峰与丙烯的非常接近, 且丙烯的含量很高(丙烯体积分数 φ 为 22.7%), 因此反应中所生成的 PO 的吸收峰有可能被丙烯的吸收峰所掩盖. 当然也有可能是生成的 PO 由于在催化剂表面滞留时间过长(30 min), 发生了开环反应后被进一步氧化成 CO₂ 和 H₂O, 所以在红外光谱谱图中看不到产物 PO 的特征吸收峰.

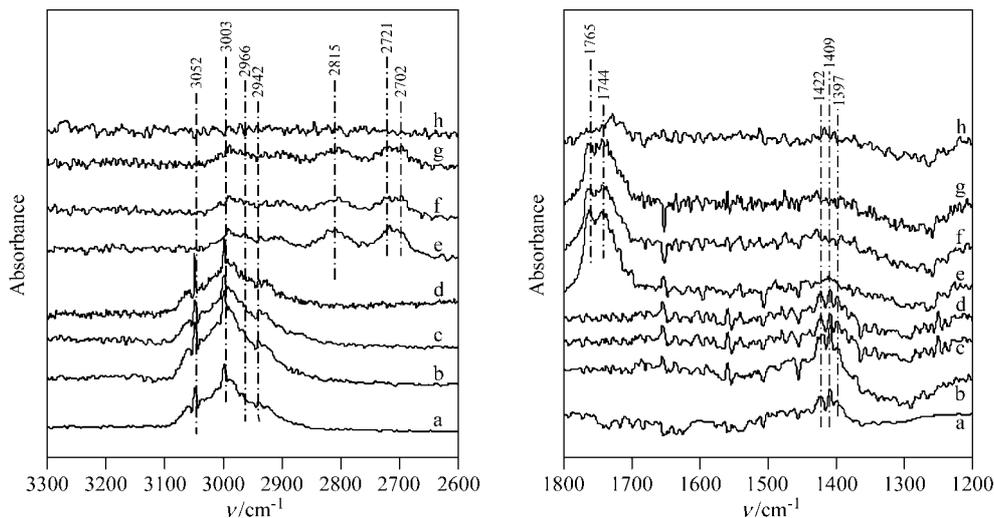


图5 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂表面吸附 PO 的红外光谱图

Figure 5 IR spectra of PO adsorbed on 20% Ag-4% MoO₃/ZrO₂ catalyst

a—gas PO; b—r.t. for 30 min; c—100 °C for 30 min; d—200 °C for 30 min; e—300 °C for 30 min; f—350 °C for 30 min; g, 400 °C for 10 min; h—400 °C for 30 min

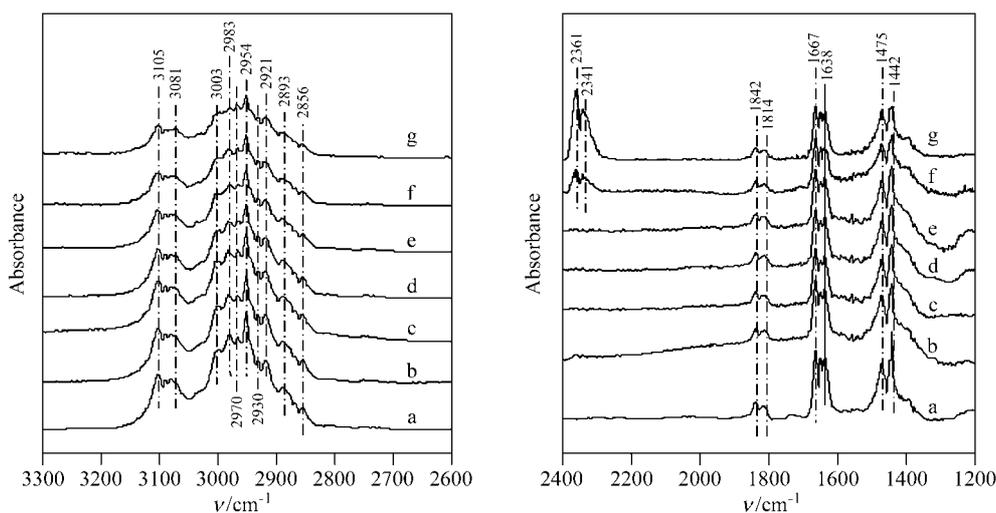


图6 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上丙烯和氧气共吸附的红外光谱图

Figure 6 IR spectra of propylene and oxygen co-adsorbed on 20% Ag-4% MoO₃/ZrO₂ catalyst

a—gas propylene + O₂; b—r.t. for 30 min; c—100 °C for 30 min; d—200 °C for 30 min; e—300 °C for 30 min; f—350 °C for 30 min; g—400 °C for 30 min

2.3 ZrO₂ 载体与 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂吸附行为的讨论

从上述原位红外光谱研究可以发现, 丙烯在 ZrO₂ 载体及 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上吸附后都没有发生化学反应, PO 在二者表面吸附后, 随着温度的升高均会发生化学反应. 对于 ZrO₂ 载体, 当温度升至 400 °C 时, PO 发生开环反应, 该反应可能是 PO 与 ZrO₂ 载体表面的弱酸性位作用的结果. 在 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂上, 当温度升到 300 °C 时, PO 发生开环反应, PO 的开环反应明显受温度及接触时间的影响, 较高的温度和较长的接触时间容易导致 PO 的开环反应, 即较低的反应

温度和高空速有利于 PO 选择性的提高^[10]. 另外, 在反应系统中仅有 PO 存在的情况下, PO 开环生成含有 C=O 基的物种, 并进一步聚合直至产生积炭. 但在实际催化反应过程中, 由于有 O₂ 存在, 这些开环产物由于不稳定会被立即氧化成 CO₂ 和 H₂O, 这也可能是 PO 选择性较低的原因.

3 结论

对 20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂表面的反应物及产物的原位红外光谱研究表明, 丙烯在 ZrO₂ 载体和

20%Ag-4%MoO₃/ZrO₂ 催化剂表面吸附后, 在研究的温度范围内, 均未观察到化学反应的发生. 而 PO 被吸附后, 在一定温度下发生开环反应. 丙烯和 O₂ 的混合气体在 ZrO₂ 载体上共吸附后, 在较高温度下其表面的弱酸性位会导致丙烯发生完全氧化反应. 吸附的丙烯和氧气在催化剂表面发生反应的温度要明显低于在载体表面发生反应的温度. 因此, 降低反应温度, 抑制丙烯和 PO 在 ZrO₂ 载体上的深度反应也是提高 PO 选择性的一个重要途径.

References

- 1 Notari, B. *Catal. Today* **1993**, *18*, 163.
- 2 Xi, Z. W.; Zhou, N.; Sun, Y.; Li, K. L. *Science* **2001**, *292*, 1139.
- 3 Verykios, X. E.; Stein, F. P.; Coughlin, R. W. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, *22*, 197.
- 4 Hu, Z. M.; Nakai, H.; Nakatsuji, H. *Surf. Sci.* **1998**, *401*, 371.
- 5 Lu, G. Z.; Zuo, X. B. *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 67.
- 6 Lu, J. Q.; Luo, M. F.; Li, C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *237*, 11.
- 7 Cooker, B.; Gaffiney, A. M.; Jewson, J. D.; Onimus, W. H. *US 5780657*, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 122965].
- 8 Jin, G.-J.; Lu, G.-Z.; Wang, X.-H. *Chin. J. Catal.* **2002**, *23*, 405 (in Chinese).
(金国杰, 卢冠忠, 王新宏, 催化学报, **2002**, *23*, 405.)
- 9 Jin, G. J.; Lu, G. Z.; Guo, Y. L.; Guo, Y.; Wang, J. S.; Liu, X. H. *Catal. Lett.* **2003**, *87*, 249.
- 10 Jin, G. J.; Lu, G. Z.; Guo, Y. L.; Guo, Y.; Wang, J. S.; Liu, X. H. *Catal. Today* **2004**, *93~95*, 173.
- 11 Jin, G. J.; Lu, G. Z.; Guo, Y. L.; Guo, Y.; Wang, J. S.; Liu, X. H.; Kong, W. Y. *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 191.
- 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: Chem.* **2005**, *232*, 165.
- 13 Mul, G.; Zwiijnenburg, A.; van der Linden, B.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *J. Catal.* **2001**, *201*, 128.
- 14 Freriks, I. L. C.; Bouwman, R.; Geenen, P. V. *J. Catal.* **1980**, *65*, 311.

(A0603132 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)