文章编号：1001-3555(2011)03-0213-07

Au/N-Ti-HMS 的制备及其催化丙烯直接环氧化反应的研究

张文敏[1,2]，刘义武[3]，李　颢[1,2]，李小强[1,2]，张小明[1*]
(1. 中国科学院成都有机化学有限公司，四川 成都 610041；2. 中国科学院研究生院，北京 100039；
3. 内江师范学院 化学化工学院，四川 内江 641000)

摘　要：以十二胺为模板剂合成了一系列不同 Ti 含量的介孔分子筛 Ti-HMS，并通过高温氨处理对其进行高温改性，在分子筛表面和骨架中引入碱性 N 原子. 分别以改性前后的 Ti-HMS 为载体使用沉积沉淀法制得纳米金催化剂，并考察氢气、氧气共存条件下催化丙烯气相直接环氧化的催化性能. 通过氮气等温吸附-脱附、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、紫外-可见漫反射(DR UV-Vis)光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)及高倍透射电镜(HRTEM)对载体及纳米金催化剂进行了表征. 结果表明：合成的 Ti-HMS 分子筛试样具有典型的六方介孔特征，Ti 以骨架四配位状态存在. 以 850 ℃高温氮化改性 Ti-HMS 为载体制备的纳米金催化剂，在常压、100 ℃条件下，催化丙烯环氧化，反应 30 min 后，丙烯的转化率达 6.28%，环氧丙烷的选择性为 83.10%；反应 270 min 后丙烯的转化率降至 4.74%，环氧丙烷的选择性为 82.49%. 经高温改性处理后，催化剂的活性及稳定性都得到了大幅度提高.

关　键　词：Ti-HMS；氮化作用；纳米金催化剂；丙烯环氧化
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

环氧丙烷(PO)是丙烯的第三大衍生产品，产量仅次于聚丙烯和丙烯腈. 目前，工业上生产 PO 的方法主要有氯醇法和共氧化法. 氯醇法存在污染环境和腐蚀设备的缺点；共氧化法投资大，联产产品多，不宜建中小规模的装置. 近些年来，世界各国研究者都在致力于开发 PO 绿色合成技术.

自 1998 年，Haruta 等[1]发现 Au/TiO_2 对丙烯气相直接环氧化反应具有催化活性以来，Au-Ti 系催化剂催化丙烯环氧化技术便引起了人们广泛关注，至今不同载体负载的纳米金催化剂已被陆续报道，如：Au/TS-1，Au/Ti-MCM-41，Au/Ti-MCM-48，Au/Ti-TUD，Au/Ti-HMS 等[2-9]. 但纳米金催化剂在催化丙烯环氧化时，存在着催化剂活性低、稳定性差的问题. 因此，对载体和金催化剂进行改性，提高催化剂活性、延长催化剂寿命，是纳米金催化剂实现其商业价值的必要途径. 常用的纳米金催化剂改性手段有硅烷化、加入助剂、NH_4NO_3 处理等[10-13]. 张小明课题组[14-15]研究发现了一种高温氮化的方法，高温下对 TS-1 分子筛进行氨处理改性，增加了金的担载量及分散度，降低了催化剂的表面酸性，从而提高了纳米金催化剂的活性及稳定性.

我们首次将高温氮化用于介孔分子筛. 以廉价的化学纯十二胺为模板剂制得了 Ti-HMS 分子筛，并通过高温氮化对其进行改性，制得了较高活性、稳定性的纳米金催化剂. 同时对高温氮化改性及助剂改性的两种改性纳米金催化剂催化性能进行了比较.

1 实验部分

1.1 Ti-HMS 及纳米金催化剂的制备

Ti-HMS 的制备：

a)Ti-HMS 的制备：将 0.027 mol 十二胺(DDA)溶于 0.65 mol 乙醇、3.6 mol 水、0.002 mol HCl 混合溶液中，得 A 相. 将一定量的钛酸丁酯(TBOT)滴入 0.1 mol 正硅酸乙酯(TEOS)和 0.1 mol 异丙醇(IPA)混合液中得 B 相. 剧烈搅拌下将 B 滴加至 A 中，室温搅拌晶化 18 h，抽滤，洗涤，60 ℃真空干燥，得 Ti-HMS 原粉. 650 ℃焙烧 5 h 得分子筛 Ti-HMS-A_m，$m = n_{Si}/n_{Ti}$.

收稿日期：2011-03-11；**修回日期：**2011-04-18.
基金项目：国家自然科学基金(20703039)和中国科学院“西部之光”人才培养计划联合学者.
作者简介：张文敏，女，生于 1985 年，硕士生.
* 通讯联系人，E-mail：xmzhang@cioc.ac.cn.

b)高温氮化 Ti-HMS(N-Ti-HMS)的制备：将上述制得的 Ti-HMS 原粉置于管式炉中，通氨气，升温至 800 ~ 900 ℃，高温氮化处理 5 h，得 N-Ti-HMS，标记为 Ti-HMS-A_m-N_n，$m = n_{Si}/n_{Ti}$，n 为高温氮化温度.

纳米金催化剂的制备：以沉积沉淀法(DP 法)[1]制备纳米金催化剂.

a) 称取 100 g 浓度 0.5 mg/mL 的氯金酸($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)溶液，加热至 70℃；以 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值为 8.8 左右；加入 1 g Ti-HMS，剧烈搅拌 1 h，停止加热，冷却至室温，抽滤，洗涤，室温真空干燥，300 ℃焙烧 4 h 得到金催化剂 Au/Ti-HMS.

b) 称取 100 g 浓度 0.5 mg/mL 的氯金酸($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)溶液，加热至 70℃；以 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值为 8.8 左右；称取 1 g 的 Ti-HMS 加入溶液，搅拌 15 min 后，加入助剂(5 mL 0.038 mol/L 的 $Ba(NO_3)_2$ 溶液)，继续搅拌 45 min，停止加热，冷却至室温，抽滤，洗涤，室温真空干燥，300 ℃焙烧 4 h 得到金催化剂 Ba-Au/Ti-HMS.

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价是在一个垂直的固定床玻璃反应器内进行(i.d.7 mm)，催化剂用量为 0.30 g，反应气体的体积组成为：H_2 (3.5 $cm^3\ min^{-1}$, 99.5%)：O_2(3.5 $cm^3\ min^{-1}$, 99.5 %)：C_3H_6(3.5 $cm^3\ min^{-1}$, 99.8 %)：N_2(24.5 $cm^3\ min^{-1}$, 99.9 %) = 10：10：10：70，空速为 7 000 $cm^3 \cdot h^{-1} \cdot gcat^{-1}$. 反应前对催化剂进行以下预处理：在 N_2 气氛中 1 h 升到 250 ℃，分别用 H_2(3.5 $cm^3\ min^{-1}$)/ N_2(24.5 $cm^3\ min^{-1}$) 和 O_2(3.5 $cm^3\ min^{-1}$)/ N_2(24.5 $cm^3\ min^{-1}$)先后热处理 0.5 h. N_2(24.5 $cm^3\ min^{-1}$)气氛下降温至 100 ℃，打开所有反应气，待反应进行 0.5 h 后，使用 GC7900 气相色谱对反应产物开始进行定性定量分析. 丙烯、环氧丙烷、丙酮使用 FID 检测器以及 AT.SE-30 毛细管色谱柱检测，毛细管色谱柱柱长 60m，内径 0.32 mm，液膜厚度 0.50 μm；CO_2 则由 TCD 检测器及规格为 3 m ×3 mm(OD)的 Porapak Q 不锈钢色谱柱检测.

1.3 表征方法

N_2 吸附-脱附分析在美国康塔公司 Autosorb-1 气体吸附测试仪上进行，在液氮温度下测定样品 N_2 吸附-脱附等温线，用 BET(Brunauer-Emmett-Teller 理论)方法计算比表面积，用 BJH (Barret-Joyner-Halenda)方法计算孔径分布及分析孔结构；XRD 测试是在荷兰飞利浦公司 X'pert pro MPO X 射线衍射仪上进行. 测试条件：Cu 靶(Kα)，扫描角度：小角 1.5 ° ~ 10°、广角 5 ° ~ 50 °，加速电压 40 kV，管电流 35 mA，扫描速度为 0.15 °/s，扫描步幅为 0.2°；红外光谱分析在美国 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪上进行(KBr 压片法，测试范围 400 ~ 4 000 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1})，室温条件下测定样品骨架振动特征；ICP-OES 分析使用美国 PerKinElmer 公司 Optima 2000DV 型等离子体原子发射光谱仪，20 ℃时，采用 JY/T015-1996《感耦等离子体原子发射光谱方法通则》测定 Ti；ZH-ZY-113-2002《氢醌滴定法》测定金；氮、氢元素含量在意大利 Carlo Erba 1106 元素分析仪分析测定；紫外光谱分析在北京普析通用仪器公司 TU-1091 型紫外-可见漫反射光谱仪进行分析，以 $BaSO_4$ 做参比物，扫描范围 200 ~ 800 nm；高分辨透射电镜分析(HRTEM)在 FEI 公司 Tecnai G^2F20 型高分辨 200 KV 场发射透射电子显微镜进行，加速电压 200 kV.

2 结果与讨论

2.1 载体与催化剂的表征

图 1 为不同 Si/Ti 比及不同温度下 NH_3 处理的

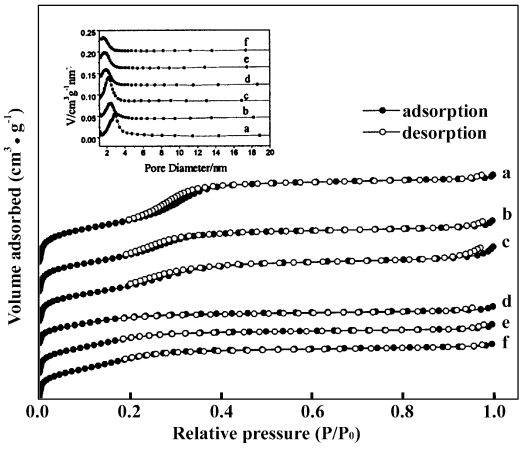

图 1 Ti-HMS-A_m 和 Ti-HMS-A_m-N_n 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图

Fig. 1 N_2 adsorption-desortion isotherms and pore size distribution patterns of Ti-HMS-A_m and Ti-HMS-A_m-N_n

(a) Ti-HMS-$A_{100/3}$; (b) Ti-HMS-$A_{100/5}$; (c) Ti-HMS-$A_{100/7}$; (d) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{800}; (e) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}; (f) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{900}

Ti-HMS 的吸附-脱附等温线和孔径分布图. 从图中可以看出所有载体吸附类型均为典型的介孔分子筛Ⅳ型吸附等温线，在 $P/P_0 = 0.2 \sim 0.4$ 处氮气吸附量剧增，这是由于 N_2 在较低压力下先是单层吸附而后多层吸附，当压力到达一定程度后介孔分子筛孔道中发生了毛细凝聚现象，N_2 吸附量增加，但是压力变化很小，等温线上表现为一个突跃，这与文献上报道是一致的[9, 16-17]. 对比图中 a、b、c 的 N_2 吸附-脱附等温线可知随着 Si/Ti 摩尔比的降低，钛含量增加，Ti-HMS 的毛细管凝聚段突跃变平缓，这说明样品孔道结构规整程度降低. 这也可从孔径分布图中看出，随着 Si/Ti 摩尔比的降低，孔径分布变宽. 从图 1 还可以看出 NH_3 处理温度也会影响分子筛结构的规整性，处理温度越高，突跃越平缓，规整性越低.

表 1 为 Ti - HMS 的物质结构数据，从表中数据可知，随着 Si/Ti 比的减小，孔径、孔体积、比表面积随之减小. 这是因为 Ti 的原子半径比 Si 大，随着骨架中 Ti 含量的增加，会导致晶格扩张、孔壁增厚[18]，从而引起了孔径等的减小. 比较高温氮化与未高温氮化的 Ti-HMS 可得出，经高温氮化后分子筛的孔径、孔体积、比表面积都有一定程度的降低，特别是 Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{900} 比表面积大幅度降低，可能是因为处理温度太高引起孔道结构部分坍塌造成的.

表 1 Ti-HMS-A_m 和 Ti-HMS-A_m-N_n 的物质结构数据

Table 1 Textural properties of Ti-HMS-A_m and Ti-HMS-A_m-N_n

Samples	Pore diameter(nm)	S_{BET}(m^2/g)	Pore vol (cm^3/g)
Ti-HMS-$A_{100/3}$	3.08	1178	0.91
Ti-HMS-$A_{100/7}$	2.20	978	0.78
Ti-HMS-$A_{100/5}$	2.52	1177	0.84
Ti-HMS-$A_{100/5}$- N_{800}	1.92	1128	0.54
Ti-HMS-$A_{100/5}$- N_{850}	2.01	1024	0.52
Ti-HMS-$A_{100/5}$- N_{900}	2.10	746	0.39

图 2 为 Ti - HMS - A_m 和 Ti - HMS - A_m - N_n 的 XRD 图. 图中所有 Ti-HMS 分子筛均在低角区 $2\theta = 2°$ 附近出现标志(100)晶面的特征衍射峰，说明所制得的分子筛具有六方介孔结构[16]，另外 Ti-HMS-$A_{100/5}$ 还在 $2\theta = 5°$ 附近出现一宽的肩峰，这是样品具有蠕虫状(wormlike)孔结构的证明[19]. 相对于 Ti-HMS-$A_{100/5}$，高温氮化的 Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_n 分子筛 $2\theta = 2°$ 附近衍射峰有所宽化，$2\theta = 5°$ 附近出现的肩峰消失，Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_n 依旧具有介孔结构，但介孔孔道的长程有序性降低，Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{900} 有序性被破坏的最为严重.

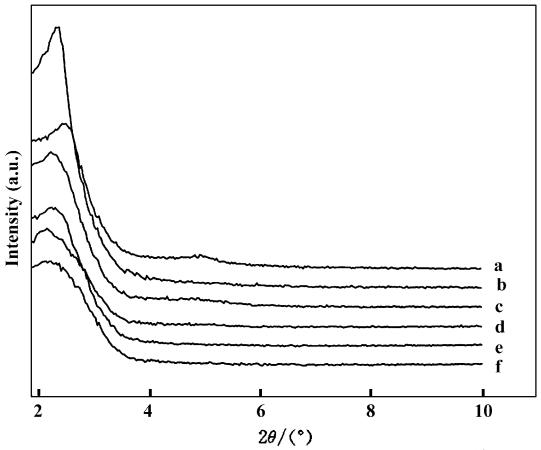

图 2 Ti-HMS-A_m 和 Ti-HMS-A_m-N_n 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Ti-HMS-$A_m$and Ti-HMS-A_m-N_n

(a) Ti-HMS-$A_{100/5}$; (b) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{800};
(c) Ti-HMS-$A_{100/3}$; (d) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850};
(e) Ti-HMS-$A_{100/7}$; (f) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{900}

图 3 为 Ti-HMS-$A_{100/5}$ 和 Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850} 的傅里叶变换红外光谱图，两种样品均在 1 090 cm^{-1} 附

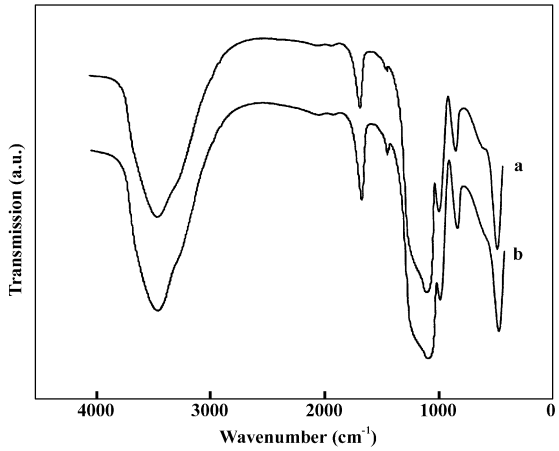

图 3 Ti-HMS-$A_{100/5}$ 和 Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850} 的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of Ti-HMS-$A_{100/5}$ and Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}

(a) Ti-HMS-$A_{100/5}$; (b) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}

近存在强的吸收峰，这对应于硅氧四面体 Si－O－Si 键的不对称伸缩振动，在 455 cm^{-1}、800 cm^{-1}附近出现弱的 Si－O－Si 键的对称振动吸收峰[20]．样品在 960 cm^{-1}附近有较强的吸收峰，这个吸收峰归属于 Si－OH 的对称伸缩振动和 Si－O－Ti 的振动[21]．

表2为金催化剂及载体元素分析表征的结果．从表中数据可知：高温氮化及助剂的加入都会增加 Au 的担载量，高温氮化增加的尤为明显．氮修饰温度的越高，N 含量增加越大．

表 2 金催化剂和载体表征

Table 2 Characterization of the catalysts and supports

Catalysts	Au contents(g/L)	Au (wt%)	N (wt%)
Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$	0.5	0.08	0
Ba-Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$	0.5	0.23	0
Au/ Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}	0.5	0.72	1.46
Ti-HMS-$A_{100/5}$	0	0	0
Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{800}	0	0	1.25
Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}	0	0	1.46
Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{900}	0	0	2.07

图 4 是样品的紫外可见漫反射光谱图，从图中可以很直观的看出样品在 220 nm 附近有一很强的吸收峰，这是四配位金属电子转移的特征吸收峰，说明 Ti 进入了分子筛骨架，并以以四配体的形式存在于骨架中[22,23]．

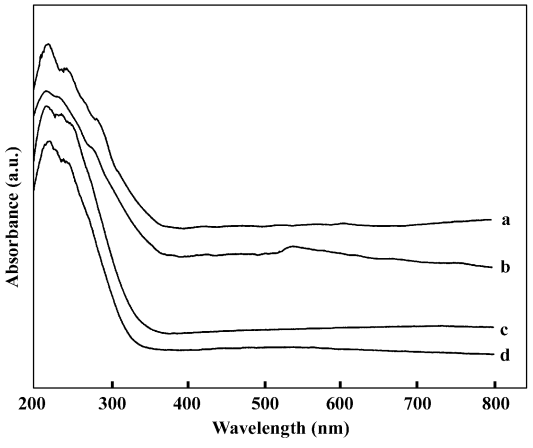

图 4 样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 Diffuse-reflectance UV-vis spectra of the samples

(a) Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}; (b) Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}; (c) Ti-HMS-$A_{100/5}$; (d) Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$

图中 b 和 d 是金催化剂的 DR Uv-vis 图，Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}除了 220nm 附近的峰外，在 500～600nm 之间还有一弱的吸收峰，这是纳米金颗粒电浆带的特征吸收峰[24,25]，而 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$在 500～600nm 之间没有明显的吸收峰．根据 Mie 光散射理论，吸收系数与负载的纳米金颗粒的容积比密切相关[26]，因此，Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}与 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$相比，在 500～600nm 多出的吸收峰，可归结为 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}催化剂中明显高的金担载量．这与表 2 元素分析的结果相契合．

图 5 为金催化剂的 HRTEM，比较两催化剂的图可知 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}中 Au 粒子更多，且分布更为均匀，与 ICP-OES结果一致，说明高温氮化

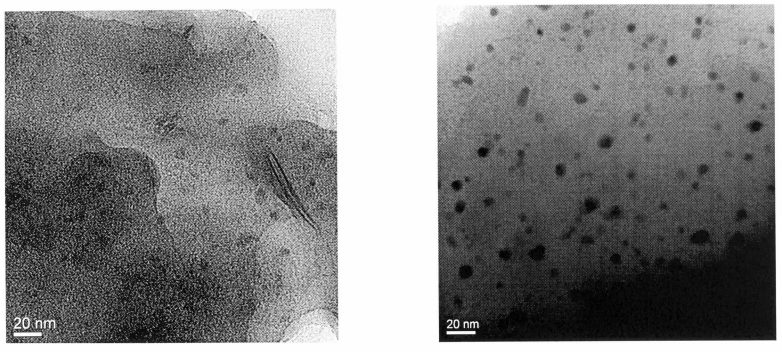

图 5 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$(左)和 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}(右)的 HRTEM

Fig. 5 HRTEM images of Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$(left) and Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}(right)

增加了金的担载量及分散度.

2.2 催化剂性能测试

表 3 为不同金催化剂催化丙烯环氧化的性能比较表，从表中我们可以看出 Si/Ti 比的不同、助剂的加入及载体的改性都将会影响纳米金催化剂的活性. 对于不同Si/Ti比的催化剂，在 Si/Ti = 100/5 时，催化剂的催化性能最为良好. 当载体中 Ti 含量过低时，载体中有效钛位点减少，不能过形成足够的催化活性中心，不利于丙烯环氧化的进行. 而当载体中钛含量过高时，载体中四配位的骨架钛将会向其他形式转变，如六配位钛或八配位钛，这也将导致载体中有效钛物种的降低[5, 27].

表 3 金催化剂催化气相丙烯环氧化的性能

Table 3 Catalytic performance of Au catalysts for gas-phase epoxidation of propylene

Catalysts	C_3H_6 conversion (%)	Selectivity (%)		
		PO	CO_2	acetone
Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$	2.70	87.95	11.03	1.02
Ba-Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$	3.86	87.45	11.06	1.49
Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{800}	4.52	86.81	12.22	0.97
Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}	6.28	83.10	15.31	1.59
Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{900}	1.40	75.50	22.62	1.88
Au/Ti-HMS-$A_{100/3}$	2.47	88.38	10.55	1.07
Ba-Au/Ti-HMS-$A_{100/3}$	3.16	87.67	10.93	1.40
Au/Ti-HMS-$A_{100/3}$-N_{850}	5.85	83.28	15.29	1.42
Au/Ti-HMS-$A_{100/7}$	2.32	89.58	9.87	0.55
Ba-Au/Ti-HMS-$A_{100/7}$	3.03	88.84	10.37	0.79
Au/Ti-HMS-$A_{100/7}$-N_{850}	5.73	83.57	15.12	1.31

Reaction conditions: feed gas $C_3H_6/O_2/H_2/N_2$ = 1/1/1/7 (vol %); GHSV = 7 000 $cm^3 h^{-1} gcat^{-1}$; catalyst weight = 300 mg; reaction temperature = 100 ℃. data were taken at 30 min of TOS.

纳米金催化丙烯环氧化需要 Au 与 Ti 的协同作用[28]，金的担载量及分散程度会影响催化剂的活性. 从表 2 的元素分析结果可知：高温氮化增加了金的担载量：经过 850 ℃高温氮化的催化剂中金含量从未处理的 0.08% 上升到了 0.72%，金的利用率提高了九倍. 这也可通过样品的 DR Uv-vis(图 3)及 HRTEM(图 5)看出，从 HRTEM 图中我们还可以看出 Au 的分散程度也有所提高. 金的担载量及分散程度的提高可能是因在高温氮化过程中，N 原子进入分子筛骨架形成 Ti-NH_2，Ti-NH-Si 等[14]，N 有极强的配位能力，可与 Au 形成金铵络合物，Ti 位点附近 N 的聚集将有助于 Au 有选择性的在 Ti 位点附近聚集，有利于金的沉积，有助于环氧化反应的进行. 表 3 中可以看出适当温度下氨处理会提高催化剂的活性. 使用不同催化剂催化丙烯环氧化反应，Au/Ti-HMS-A_m-N_{850} 催化所得的丙烯转化率是 Au/Ti-HMS-A_m 的两倍以上.

氮化温度不同，也影响催化剂的活性. 当氮化温度升高时，分子筛中 N 元素引入量增加，有利于金的沉积，但当处理温度过高时，会引起分子筛孔道的坍塌，这可在载体的 N_2 吸附-脱附表征及 XRD 图中得到证实. 因此，Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850} 在 100 ℃催化丙烯环氧化，反应 30 min 后，丙烯转化率达到 6.28%，催化剂活性较 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{800} 好. 当氮化温度为 900 ℃时，Ti-HMS 孔道部分坍塌，规整度降低，Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{900} 活性降低.

表 2 数据表明，助剂硝酸钡的加入有助于催化剂中金含量提高，这可能是因为 +2 价的 Ba^{2+} 阳离子在载体表面形成了离子膜，其中一个质子与载体表面配位，而另外一个质子会吸附 $[Aucl_x(OH)_{4-x}]^-$ (x = 1-4)，从而提高了金的担载量[29]. 比较表 2 及表 3 中助剂改性及高温氮化后催化剂各方面性能可知：高温氮化在增加金的担载量、提高催化剂的活性方面，是一种更为优越的改性方法.

图 6 为 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850} 与 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$ 催化气相丙烯环氧化的性能比较图. 从图中可看出，不同催化剂活性降低快慢不一. 纳米金催化剂失活一方面是因为介孔分子筛本身的无定形结构，水热稳定性差；另一方面是因为载体表面的 B 酸位会加速环氧化产物的开环加成反应，反应产生的副产物还会强烈吸附在钛活性中心附近从而使催化剂迅速失活. 高温氮化影响着分子筛载体的酸碱性，这可从DP法过程中明显看出：70 ℃，将氯金酸溶液pH值调节到8.80 后，加入 Ti-HMS-$A_{100/5}$，

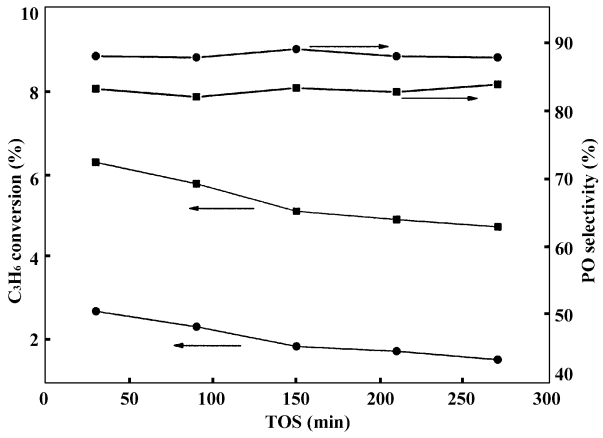

图6 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}及 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$ 催化气相丙烯环氧化的性能

Fig. 6 Catalytic performance of Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850} and Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$ for gas-phase epoxidation of propylene

■: Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}; ●: Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$

The reaction conditions are the same as in Table 3

pH 降为 6.81；加入 Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}，pH 值变为 8.32，这说明，经过氨处理后，载体酸性降低. 载体酸性减低，从而一定程度的抑制了开环反应的发生，减缓了催化剂的失活速率，催化剂稳定性增加. Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$催化丙烯环氧化反应 30 min 后，丙烯转化率为 2.70%，270 min 后转化率降至 1.55%，降低至初始时的 57.4%. 以 Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}为催化剂，反应30 min 后，丙烯转化率为 6.28%，270 min 后转化率降至 4.74%，降低至初始时的 75.5%. 经过高温氮化后，催化剂活性提高，失活速率减慢，稳定性增加.

3 结　　论

以高温氮化处理的 Ti-HMS 为载体制备纳米金催化剂，可以提高金的利用率及分散程度，从而改善了催化剂的性能. Au/Ti-HMS-$A_{100/5}$-N_{850}在 100 ℃下，催化丙烯环氧化，反应 30 min 后，丙烯的转化率达 6.28%，环氧丙烷的选择性为 83.10%；反应 270 min 后丙烯的转化率降至 4.74%，环氧丙烷的选择性为 82.49%. 催化剂的活性及稳定性都得到了大幅度提高.

参考文献：

[1] Hayashi T, Tanaka K, Haruta M. *J. Catal.* [J], 1998, **178**(2): 566 – 575

[2] a. Uphade B S, Akita T, Nakamura T, *et al. J. Catal.* [J], 2002, **209**(2): 331 – 340

b. Pan Xiao-rong(潘小荣), Zhang Chao(张　超), Luo Meng-fei(罗孟飞), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(6): 505 ~ 509

[3] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, *et al. Top. Catal.* [J], 2004, **29**(3): 95 – 102

[4] Taylor B, Lauterbach J, Delgass W N. *Catal. Today* [J], 2007, **123**(1 – 4): 50 – 58

[5] Uphade B S, Yamada Y, Akita T, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2001, **215**(1 – 2): 137 – 148

[6] Sever R R, Alcala R, Dumesic J A, *et al. Microporous Mesoporous Mat.* [J], 2003, **66**(1): 53 – 67

[7] Sinha A K, Seelan S, Akita T, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2003, **240**(1 – 2): 243 – 252

[8] Jansen J C. *Chem. Commum*[J], 2001, 2

[9] a. Yang H W, Tang D L, Lu X N, *et al. J. Phys. Chem.* C[J], 2009, **113**(19): 8 186 – 8 193

b. Jin Guo-jie(金国杰), Gao Huan-xin(高焕新), Yang Hong-yun(杨洪云), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(1): 6 ~ 11

[10] Sinha A K, Seelan S, Okumura M, *et al. The Journal of Physical Chemistry* B[J], 2005, **109**(9): 3 956 – 3 965

[11] Lu J Q, Zhang X M, Bravo-Suarez J J, *et al. J. Catal.* [J], 2007, **250**(2): 350 – 359

[12] Cumaranatunge L, Delgass W N. *J. Catal.* [J], 2005, **232**(1): 38 – 42

[13] Sacaliuc-Parvulescu E, Friedrich H, Palkovits R, *et al. J. Catal.* [J], 2008, **259**(1): 43 – 53

[14] Li H, Lei Q A, Zhang X M, *et al. Chem. Cat. Chem.* [J], 2011, **3**(1): 143 – 145

[15] Liu Yi-wu(刘义武). Doctoral dissertion of graduate university of Chinese academy of sciences(中国科学院研究生院博士论文)[D], 2010

[16] S Gontier A T. *Zeolites*[J], 1995, **1995**(15): 10

[17] Liu Y Y, Murata K, Inaba M, *et al. Appl. Catal. A-Gen.* [J], 2006, **309**(1): 91 – 105

[18] Tuel A. *Microporous Mesoporous Mat.* [J], 1999, **27**(2 – 3): 151 – 169

[19] Wenzhong Zhang T R P, Thomas J. *Pinnavaia. Chem. Mater.* [J], 1997 , **9**: 2 491 – 2 498

[20] Corma A. *Chem. Rev.* [J], 1997, **97**(6): 2 373 – 2 420

[21] Jorda E, Tuel A, Teissier R, *et al. Zeolites*[J], 1997, **19**(4): 238 – 245

[22] Creighton J A, Eadon D G. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*[J], 1991, **87**(24): 3 881 – 3 891

[23] Gu J, Xiong L, Shi J, *et al. Journal of Solid State*

Chemistry[J], 2006, **179**(4): 1 060 – 1 066

[24] Hodak J H, Henglein A, Hartland G V. *The Journal of Physical Chemistry* B[J], 2000, **104**(43): 9 954 – 9 965

[25] Vayssilov G N, van Santen R A. *J. Catal.*[J], 1998, **175**(2): 170 – 174

[26] Alba M D, Luan Z, Klinowski J. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1996, **100**(6): 2 178 – 2 182

[27] Dai M H, Tang D L, Lin Z J, *et al. Chemistry Letters*[J], 2006, **35**(8): 878 – 879

[28] Nijhuis T A, Visser T, Weckhuysen B M. *Journal of Physical Chemistry* B[J], 2005, **109**(41): 19 309 – 19 319

[29] Lu J Q, Zhang X M, Bravo-Suarez J J, *et al. Catal. Today*[J], 2009, **140**(3 – 4): 186 – 195

Preparation of Au/N-Ti-HMS and the Direct Epoxidation of Propylene Using H_2 and O_2

ZHANG Wen- min[1,2], LIU Yi-wu[3], LI Hao[1,2], LI Xiao-qiang[1,2], ZHANG Xiao- min[1*]

(1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry*, *Chinese Academy of Sciences*, *Chengdu* 610041, *China*;
2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, *Beijing*, 100039, *China*;
3. *College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Neijiang Normal University*, *Neijiang* 641000, *China*)

Abstract: Titanium-containing hexagonal mesoporous silicas(Ti-HMS) with different Ti contents have been prepared using dodecyla mine as template. Nitrogen-incorporated Ti-HMS molecular sieves were prepared by NH_3 at high temperature. Au catalyst supported on Ti-HMS and Nitrogen-incorporated Ti-HMS were obtained by a deposition-precioitation method. The catalytic performance was evaluated by the direct gas phase epoxidation of propylene using hydrogen and oxygen. The samples were characterized by nitrogen isothermal adsorption-desorption, XRD, FT-IR, DR UV-Vis, ICP-AES and HRTEM. The results showed that Ti-HMS molecular sieves were hexagonal mesoporous in structure. Titanium species existed in tetra-coordinated state. Superior performance was obtained with the Au catalyst supported on Ti-HMS was modified by NH_3 at 850 ℃. 6.28% of propylene conversion, and 83.10% of PO selectivity can be obtained at 373 K in the initial 30 min of time-on-stream. The propylene conversion and PO selectivity were 4.74 and 82.49% after running 270 min. The performance of the Au catalyst for propylene epoxidation was improved by N-modified of the Ti-HMS supports.

Key words: Ti-HMS; nitridation; nano-gold catalysts; propylene epoxidation