



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101961663 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201010278313. 5

审查员 朱佳

(22) 申请日 2010. 09. 10

(73) 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 李清彪 杜明明 朱婧 杨欣
詹国武 林玲 王惠璇 肖智贤
林丽娟 林文爽 林丽芹 黄加乐
孙道华

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

B01J 31/38 (2006. 01)

B01J 37/16 (2006. 01)

C07D 303/04 (2006. 01)

C07D 301/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位
还原制备方法

(57) 摘要

一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位
还原制备方法, 涉及一种催化剂。将植物侧柏叶晒
干后粉碎, 按侧柏叶干粉与水混合, 振荡, 过滤, 即
得植物生物质浸出液; 在去离子水中加入钛硅分
子筛、金前驱体氯金酸 (HAuCl_4) 水溶液和离子液
体 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, 得溶液 A; 将植物生物质浸出液
中加入到上述溶液 A 中, 得溶液 B; 将溶液 B 进行
抽滤, 洗涤, 干燥, 活化, 得用于合成环氧丙烷的催
化剂。采用所制备的催化剂催化丙烯环氧化, 具有
活性好, 稳定性高等优点。

1. 一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将植物侧柏叶晒干后粉碎,按侧柏叶干粉与水混合,振荡,过滤,即得植物生物质浸出液;

2) 在去离子水中加入钛硅分子筛、金前驱体氯金酸水溶液和离子液体 [BMIM][BF₄],得溶液 A;

3) 将步骤 1) 中得到的植物生物质浸出液加入到上述溶液 A 中,得溶液 B;

4) 将溶液 B 进行抽滤,洗涤,干燥,活化,得用于合成环氧丙烷的催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述侧柏叶干粉与水的比例为 5 ~ 30g/L,其中侧柏叶干粉按质量计算,水按体积计算。

3. 如权利要求 1 所述的一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述振荡,是将侧柏叶干粉与水的混合物置于摇床中振荡 2 ~ 3h。

4. 如权利要求 1 所述的一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述去离子水中加入钛硅分子筛、金前驱体氯金酸水溶液和离子液体 [BMIM][BF₄],是采用在 50mL 去离子水中加入 0.5g 钛硅分子筛,所述离子液体 [BMIM][BF₄] 的加入量为 0 ~ 200 μ L,但离子液体 [BMIM][BF₄] 的加入量不为 0。

5. 如权利要求 1 所述的一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于在步骤 4) 中,所述洗涤,是采用去离子水洗涤。

6. 如权利要求 1 所述的一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于在步骤 4) 中,所述干燥,是在 50℃ 真空下干燥 5 ~ 8h。

7. 如权利要求 1 所述的一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于在步骤 4) 中,所述活化,是在 300 ~ 500℃ 下活化 3 ~ 8h。

8. 如权利要求 1 所述的一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法,其特征在于在步骤 4) 中,所述催化剂,按质量百分比,金的负载量为 0.25% ~ 4.0%。

一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂,尤其是涉及一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法。

背景技术

[0002] 环氧丙烷 (PO) 是一种重要有机化工原料,主要用于生产聚醚多元醇,以及表面活性剂、碳酸丙烯酯和丙二醇 (PG) 等 (化工设计,2009,19,3-10)。目前工业上生产 PO 的主要生产工艺有氯醇法和共氧化法,氯醇法其流程短,建设投资少,但废水、废渣产生量大,严重污染环境,必须进行处理。而共氧化法克服了氯醇法的环境污染和设备腐蚀等问题,但工艺流程长,投资费用高,其经济性受到大量的联产品制约 (Ind En Chem Res,2006,45,3447-3459)。

[0003] Thiele 等 (J Mol Catal a-Chem 1997,117,351-356) 在 H_2O_2 存在条件下用液相法制备环氧丙烷,但面临 H_2O_2 制备成本高,使用不便等问题。1998 年 Haruta 等 (J Catal, 1998,178,566-575) 发现,分散在 TiO_2 表面的金催化剂可催化丙烯直接气相环氧化,该制备方法比较简单,是制备环氧丙烷的一种新途径。沉积-沉淀 (DP) 法是制备负载型金催化剂的常用方法,这种方法可将金高度分散于各种含钛载体表面,在 H_2 与 O_2 气氛和较温和的反应温度下,生成的 PO 选择性可以达到或超过 90% (Appl Catal B-Environ 2010,95,430-438),但 DP 法中金利用率很低,通常不到 2% 的金沉积到催化剂载体上 (J Catal, 2004,226,156-170),虽然采用这种方法制备的金催化剂的活性和选择性相对较高,但是其稳定性有待提高。

[0004] 众所周知,利用植物生物质叶提取液在常温条件下可将 Au(III) 还原为金单质,如 Gardea-Torresdey 等 (J Nanopart Res,1999,1,397-404 ;Nano Lett,2002,2,397-401) 利用紫花苜蓿来吸附溶液中的 Au(III),并将其还原为不同形貌的单质金纳米颗粒。这就为负载型金催化剂提供了一种新的制备途径。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于合成环氧丙烷的催化剂的生物原位还原制备方法。

[0006] 本发明包括以下步骤:

[0007] 1) 将植物侧柏叶晒干后粉碎,按侧柏叶干粉与水混合,振荡,过滤,即得植物生物质浸出液;

[0008] 2) 在去离子水中加入钛硅分子筛、金前驱体氯金酸 ($HAuCl_4$) 水溶液和离子液体 [BMIM][BF_4],得溶液 A;

[0009] 3) 将步骤 1) 中得到的植物生物质浸出液加入到上述溶液 A 中,得溶液 B;

[0010] 4) 将溶液 B 进行抽滤,洗涤,干燥,活化,得用于合成环氧丙烷的催化剂。

[0011] 在步骤 1) 中,所述侧柏叶干粉与水的比例可为 5 ~ 30g/L,其中侧柏叶干粉按质量

计算,水按体积计算;所述振荡,可将侧柏叶干粉与水的混合物置于摇床中振荡 2 ~ 3h。

[0012] 在步骤 2) 中,所述去离子水中加入钛硅分子筛、金前驱体氯金酸 (HAuCl_4) 水溶液和离子液体 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$,可采用在 50mL 去离子水中加入 0.5g 钛硅分子筛,所述离子液体的加入量为 0 ~ 200 μL 。

[0013] 在步骤 4) 中,所述洗涤,可采用去离子水洗涤;所述干燥,可在 50℃ 真空下干燥 5 ~ 8h;所述活化,可在 300 ~ 500℃ 下活化 3 ~ 8h;所述催化剂,按质量百分比,金的负载量可为 0.25% ~ 4.0%。

[0014] 丙烯催化环氧化反应可在常压固定床反应装置中进行,反应气体组成为 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/1/1/7$ (体积比),空速为 $2000\text{--}8000\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$,反应温度 220 ~ 300℃,反应产物由气相色谱 FID 和 TCD 检测分析。

[0015] 本发明先将氯金酸水溶液、钛硅分子筛和离子液体混合,Au(III) 离子在静电力作用下负载在载体表面,再利用植物生物质提取液将载体表面的 Au(III) 离子原位还原成金单质,添加的离子液体 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 增强了金单质与载体之间结合强度,这种方法制备的负载型金催化剂具有较高的活性。与传统生产 PO 的方法相比,这种制备方法更具有应用前景。

[0016] 生物还原溶胶负载法是先制备金溶胶,再把溶胶中的金纳米颗粒负载到载体上,与这种方法不同的是本发明首先是将 Au(III) 离子负着到载体表面,再利用植物生物质提取液将载体表面的 Au(III) 离子原位还原成金单质,并通过离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$) 加强金单质与载体之间结合强度,并在一定气氛下处理,制备成催化剂,该方法具有成本低、绿色环保等优点。

附图说明

[0017] 图 1 为催化剂的 XRD 图。在图 1 中,衍射角 $2\theta/^\circ$,纵坐标为衍射强度 Intensity/a. u.;横坐标为曲线 a ~ e 分别为催化剂 A、B、C、D、E 的 XRD 图。

[0018] 图 2 为催化剂 D 的透射电镜 TEM 图。在图 2 中,标尺为 20nm。

具体实施方式

[0019] 下面通过实施例对本发明作进一步说明。

[0020] 实施例 1

[0021] 植物生物质浸出液的制备:取 5g 侧柏叶干粉于锥形瓶中,加入 500mL 去离子水,放入恒温水浴摇床中 (30℃、150r/min) 振荡 2h,过滤并将滤液定容到 500mL,浓度为定为 10g/L 的植物生物质浸出液。

[0022] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、130 μL 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 100 μL 离子液体 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$,并搅拌 1h 后加入 5mL 浸出液,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 50mL 去离子水洗涤,50℃ 真空下干燥 5 ~ 8h,375℃ 空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 A。

[0023] 在常压固定床微型反应装置上加入 0.15g 催化剂 A,反应气体组成为 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/1/1/7$ (体积比),空速为 $4000\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$,反应温度为 220 ~ 300℃,催化反应结果见表 1。

[0024] 表 1 生物原位还原制备的催化剂的丙烯气相环氧化结果

[0025]

实施例	焙烧气氛	离子液体量 (μL)	金负载量 (%)	丙烯转化率 (%)	PO选择性 (%)	PO时空产率 $\text{g}_{\text{po}}/\text{Kg}_{\text{cat}}/\text{h}$
1	空气	100	0.25	5.9	75.8	42.4
2	空气	100	0.5	8.0	70.7	53.3
3	空气	100	1.0	10.5	67.2	66.3
4	空气	100	2.0	14.1	65.9	87.5
5	空气	100	3.0	11.0	68.1	70.4
6	空气	0	2	3.9	68.9	25.6
7	空气	50	2	7.2	72.1	48.8
8	空气	200	2	7.5	72.8	51.5
9	原料气	100	2	9.1	64.6	55.3
10	氮气	100	2	7.6	58.9	42.1

[0026] 实施例 2

[0027] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、260 μL 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 100 μL 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 10mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 50mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 B。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0028] 实施例 3

[0029] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、520 μL 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 100 μL 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 20mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 40mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 C。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0030] 实施例 4

[0031] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、1040 μL 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 100 μL 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 40mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 40mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 D。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0032] 实施例 5

[0033] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、1560 μL 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 100 μL 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的

浸出液 40mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 60mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 E。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0034] 实施例 6

[0035] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、1040 μ L 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 0 μ L 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 40mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 40mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 F。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0036] 实施例 7

[0037] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、1040 μ L 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 50 μ L 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 40mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 40mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 G。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0038] 实施例 8

[0039] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、1040 μ L 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 200 μ L 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 40mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 40mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃空气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 H。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0040] 实施例 9

[0041] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、1040 μ L 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 200 μ L 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 40mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 40mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃原料气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 I。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

[0042] 实施例 10

[0043] 取 50mL 去离子水于锥形瓶中,并向其加入 0.5g 钛硅分子筛、1040 μ L 浓度为 0.04856mol/L 的氯金酸溶液和 200 μ L 离子液体 [BMIM][BF₄],并搅拌 1h 后加入实例 1 中的浸出液 40mL,继续搅拌 2h 后进行抽滤,并用 40mL 去离子水洗涤,50℃真空下干燥 5 ~ 8h,375℃氮气气氛下活化 6h,得到粉末状负载型金催化剂 J。催化剂评价条件同实施例 1,催化反应结果见表 1。

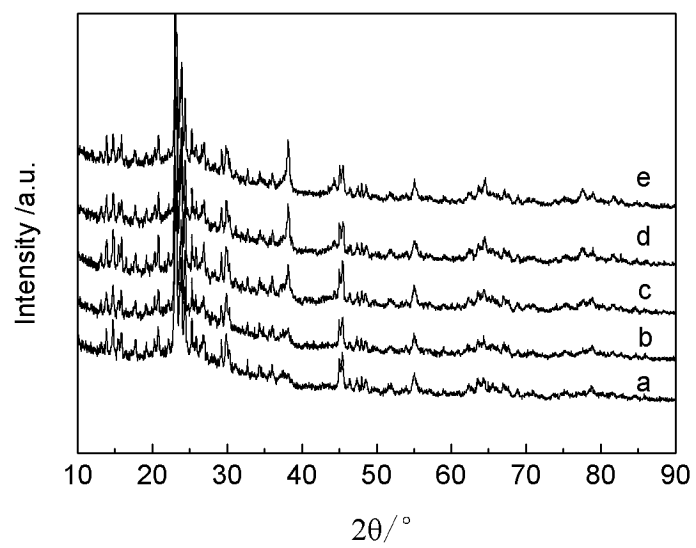


图 1

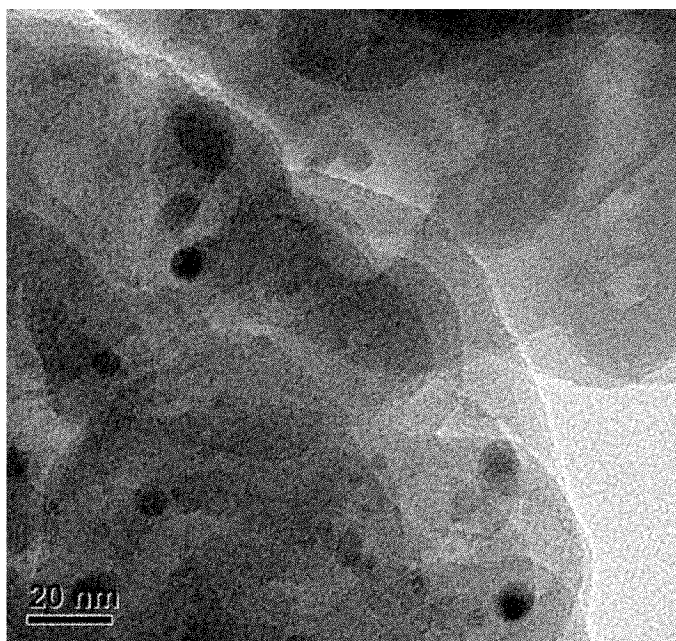


图 2