

金属改性对钛硅分子筛 TS-1 上油酸甲酯 环氧化性能的影响

龚绍峰¹, 龚建议², 龚佳慧¹, 龙冬芳¹

(1. 湖南科技学院 化学与生物工程学院, 湖南 永州 425199; 2. 中国石化催化剂有限公司, 北京 100029)

摘要:环氧植物油可广泛用作各种化工材料, 为提高植物油环氧化催化剂钛硅分子筛 TS-1 的活性, 采用沉淀沉积法制备了系列金属改性的 TS-1 催化剂(M/TS-1, M 为 Mn、Fe、Cu、Mg), 对其进行了表征, 并以油酸甲酯环氧化为探针反应, 考察了金属改性对 TS-1 上油酸甲酯环氧化性能的影响。结果表明: Fe 和 Cu 的引入提高了 TS-1 的催化活性, 但 Mg 和 Mn 改性却抑制了油酸甲酯的环氧化, Cu/TS-1 催化剂的催化活性最高; 结合多种表征结果发现, Cu/TS-1 催化剂的高活性归因于 Cu 的引入有效地改变了 Ti 活性中心的电子环境, 并增加了新的中强酸性位点; Cu/TS-1 催化油酸环氧化的最佳工艺条件为反应温度 80 °C、H₂O₂ 与油酸甲酯物质的量比 3:1、油酸甲酯与催化剂质量比 10:1~20:1; Cu/TS-1 重复使用 5 次后, 油酸甲酯转化率和环氧油酸甲酯收率略有降低。综上, 采用 Cu 改性 TS-1 可显著提高其催化活性, 且 Cu/TS-1 具有良好的再生性能。

关键词:油酸甲酯; 环氧化; 钛硅分子筛; TS-1; 金属改性

中图分类号: TQ644.5; TQ643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)07-0049-07

Effect of metal modification on titanium silicalite TS-1 for methyl oleate epoxidation

GONG Shaofeng¹, GONG Jianyi², GONG Jiahui¹, LONG Dongfang¹

(1. College of Chemistry and Bio-engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, Hunan, China; 2. Sinopec Catalyst Co., Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: Epoxy vegetable oil has widely utilized as various chemical material. To improve the activity of titanium silicalite TS-1, a vegetable oil epoxidation catalyst, a series titanium silicalite TS-1 supported various metals catalysts (M/TS-1, M = Mn, Fe, Cu, Mg) were prepared by a deposition-precipitation method and characterized. The effect of metal modification on the epoxidation performance of methyl oleate on TS-1 was investigated using the epoxidation of methyl oleate as a probe reaction. The results showed that the introduction of Fe and Cu into TS-1 promoted the catalytic activity but Mg and Mn modification inhibited the methyl oleate conversion, and Cu/TS-1 catalyst showed the highest catalytic activity. Combined with various characterization results, the high activity of Cu/TS-1 catalyst was attributed to the introduction of Cu, which effectively changed the electronic environment of Ti active center and added new medium and strong acidic sites. The optimal process conditions for Cu/TS-1 catalyzed epoxidation of methyl oleate were obtained as follows: reaction temperature 80 °C, molar ratio of H₂O₂ to methyl oleate 3:1, mass ratio of methyl oleate to catalyst 10:1-20:1. The conversion of methyl oleate and the yield of epoxy oleic methyl ester were slightly reduced after Cu/TS-1 was repeated for 5

times. In summary, TS-1 modified by Cu can significantly improve its catalytic activity and Cu/TS-1 has good regeneration performance.

Key words: methyl oleate; epoxidation; titanium silicalite; TS-1; metal modification

收稿日期: 2022-04-13; 修回日期: 2023-03-02

基金项目: 湖南省自然科学基金面上项目(2021JJ30289)

作者简介: 龚绍峰(1981), 男, 副教授, 博士, 研究方向为油脂化学与化工、多相催化(E-mail) simon.gong@huse.edu.cn.

作为重要的可再生资源之一,植物油的开发利用一直是研究者们关注的焦点^[1-3]。植物油具有不饱和碳碳双键、酯键等官能团,可以通过环氧化、加氢、酯交换、复分解等反应将其制备成改性植物油,从而广泛应用于化学品和材料领域^[4]。其中,通过环氧化反应制备的环氧植物油,可以广泛用作塑料的增塑剂和热稳定剂,润滑油和胶黏剂的原料,聚氨酯、聚酯树脂和环氧树脂的单体,以及各种化工产品(醇、烷醇酰胺、多元醇、羰基化合物等)的中间体,近年来受到广泛关注^[5-8]。传统的植物油环氧化通常采用液体酸(硫酸或磷酸)作为催化剂,以 H_2O_2 与羧酸(甲酸或乙酸)原位反应得到的过氧羧酸为氧化剂进行反应^[9]。该方法存在设备腐蚀、产物分离以及废水处理等方面的问题,不符合绿色化学理念。因此,开发新型绿色环保的植物油环氧化工艺具有十分重要的意义。

近年来,研究者围绕植物油环氧化开发了以离子交换树脂^[10]、分子筛^[11-13]、氧化物^[14-16]、杂多酸^[17]等为催化剂的多相催化技术。其中,TS-1分子筛因其独特的结构和高活性的骨架Ti四面体位点^[12,18],在植物油环氧化反应中表现出良好的催化性能。Wilde等^[13]研究了不同形貌的TS-1催化剂上油酸甲酯的环氧化性能,发现层状和柱撑状的TS-1催化剂比介孔和传统的微孔TS-1催化剂具有更佳的催化活性。Wei等^[12]研究了多级孔TS-1催化剂上油酸甲酯的环氧化性能,发现该催化剂具有良好的催化活性和再生性能。Chen等^[19]研究了Si/Ti物质的量比对TS-1催化剂上大豆油环氧化性能的影响,发现Si/Ti物质的量比为40:1时,催化剂具有最佳活性。然而,这些报道中的TS-1催化剂的催化活性和选择性仍然远低于传统的液体无机酸催化剂,因此需要深入研究以进一步提高其活性。

过渡金属由于其未充满的3d轨道是良好的电子受体,因而广泛用作氧化还原反应的催化剂。Wu等^[20-21]研究发现,Cd、Fe、Co、Ni等过渡金属改性可以提高TS-1催化剂上丁二烯的环氧化性能。周洁等^[17]研究发现,锰分子筛具有良好的催化大豆油环氧化性能。Wu等^[22]研究发现,Cu改性可以提高TS-1催化剂上苯酚的氧化性能。李俊平等^[23]研究发现,MgO改性可以降低TS-1分子筛表面的酸性,从而显著提高其催化丙烯的环氧化性能。虽然采用金属改性TS-1分子筛引起了广泛的关注,但是系统地研究不同金属改性对TS-1催化剂上植物油环氧化性能的影响却未见报道。因此,本文采用了3种典型的过渡金属(Mn、Fe、Cu)和1种碱土金

属(Mg)改性TS-1分子筛,以油酸甲酯环氧化作为探针反应,系统研究了金属改性对TS-1催化剂上油酸甲酯环氧化性能的影响,以期能为植物油环氧化高效催化剂的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

四丙基氢氧化铵(40%水溶液)、钛酸四丁酯(纯度>99%)、异丙醇(纯度99.5%)、一水合乙酸铜(纯度>98%)、九水合硝酸铁(纯度>98%),Adama公司;正硅酸四乙酯(SiO_2 含量>28.4%)、四水合乙酸镁(纯度>99%)、尿素(纯度>99%)、双氧水(H_2O_2 ,纯度>30%),Greagent公司;四水合醋酸锰(纯度>99%),Sigma-Aldrich公司;油酸甲酯(纯度>96%),Alfa公司;以上试剂皆从探索平台采购。

WP-MSWA-3P50高压反应釜,西安华泰科思实验设备有限公司;iCAP Q型电感耦合等离子体质谱仪、Nicolet iS10傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;D8 Advance型X射线衍射仪,德国布鲁克公司;AUTOChem II 2920型化学吸附仪,美国麦克仪器公司;Quadrascorb EVO全自动比表面和孔隙度分析仪,美国康塔仪器公司;GC MS-QP2010S气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;6890气相色谱仪,美国安捷伦科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 TS-1分子筛的制备

采用水热法合成TS-1分子筛^[24]。首先将17 g四丙基氢氧化铵与16.33 g正硅酸四乙酯混合均匀,并在剧烈搅拌下滴加0.672 g钛酸四丁酯与10 mL异丙醇混合液,滴加完成后继续搅拌1 h。然后将混合胶体溶液升温到80℃并保持1 h以蒸发溶液中的乙醇和异丙醇,加去离子水稀释维持蒸发前的体积。最后将胶体溶液转移到高压反应釜并在170℃下晶化48 h,晶化好的产物经过抽滤、洗涤、烘干(120℃,2 h)和焙烧(550℃,4 h)后得到TS-1分子筛(经过元素分析计算得到的Si/Ti物质的量比约为40:1)。

1.2.2 TS-1分子筛的金属改性

采用沉淀沉积法制备系列M/TS-1催化剂(M为Cu、Mg、Mn和Fe)^[25]。首先,按催化剂中金属含量为5%,将一定量相应的金属盐溶于75 mL去离子水得到金属盐溶液,取出其中60 mL加入1 g TS-1分子筛并搅拌分散均匀,在剩下的15 mL金属盐溶液中加入1.89 g尿素并充分溶解。然后,将含尿素的混合溶液滴加到含TS-1分子筛的悬浊液中,在搅拌下逐渐升温到90℃并反应10 h。最后,将反应后的悬浊液经过过滤和洗涤得到固体产物,

进一步将固体产物在 120 °C 下干燥 2 h, 550 °C 下焙烧 4 h 分别得到 Cu/TS-1、Mg/TS-1、Mn/TS-1 和 Fe/TS-1 催化剂样品。

1.2.3 催化剂表征

采用电感耦合等离子体质谱仪分析金属含量。采用全自动比表面和孔隙度分析仪进行 N₂ 物理吸附脱附表征, 测试前样品先在 400 °C 下真空脱气 1 h, 比表面积和孔体积由相对分压在 0.05 ~ 0.3 的数据通过 BET 法计算得到。采用傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 表征, 测试条件: 波数范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。采用 X 射线衍射仪进行 XRD 表征, 测试条件: Cu K α 辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 10 (°)/min。采用化学吸附仪进行 NH₃-TPD 表征, 测试条件: 首先将 100 mg 样品置于样品管中, 在 15 mL/min Ar 气氛下升温到 400 °C 预处理 1 h, 随后降温到 50 °C 并将气体切换为 15 mL/min NH₃, 吸附 30 min 达到饱和, 再在 50 mL/min Ar 气氛下升温到 50 °C 并吹扫 3 h 以脱除物理吸附的 NH₃, 最后在 50 mL/min 的 Ar 气氛下, 以 10 °C/min 的升温速度从 50 °C 升温到 650 °C, 同时记录 NH₃ 脱附信号。

1.2.4 油酸甲酯的环氧化

油酸甲酯环氧化反应在带磁力搅拌和热电偶的 50 mL 不锈钢高压反应釜中进行。将 2.0 g 油酸甲酯和一定量的 M/TS-1 催化剂及 H₂O₂ 分别加入反应釜中并密封反应釜。启动磁力搅拌并将搅拌速度缓慢调整至 1 000 r/min, 同时逐渐升温至一定温度并反应 12 h。反应结束后, 冷却到常温, 取出反应后的浆液通过离心分离可以得到底层固体催化剂、中层水相和上层油相, 上层油相即为油酸甲酯环氧化产物。

1.2.5 油酸甲酯转化率、产物选择性及环氧产物收率的测定

采用气相色谱-质谱联用仪和气相色谱仪分别对上层油相产物进行定性和定量分析。气相色谱-质谱分析条件: Rtx-1MS 毛细管色谱柱 (30 m \times 320 $\mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$); 进样器温度 250 °C; 升温程序为 50 °C 保持 2 min, 以 5 °C/min 升温到 230 °C 并保持 10 min, 再以 5 °C/min 升温到 270 °C 并保持 2 min; 分流比 200:1; 载气为氦气; 柱流量 0.72 mL/min; 接口温度 250 °C; 离子源温度 230 °C; 电离模式为电子轰击 (EI); 扫描范围 (m/z) 50 ~ 600。气相色谱条件: 氢火焰离子化检测器; DB-1 毛细管色谱柱 (50 m \times 200 $\mu\text{m} \times 0.33 \mu\text{m}$); 进样器温度 250 °C; 检测器温度 280 °C; 升温程序为 100 °C 保持 2 min, 以 20 °C/min 升温到 230 °C 并保持 10 min, 再以 10 °C/min 升温到 270

°C 并保持 2 min; 分流比 200:1; 载气为氦气; 柱流量 0.7 mL/min; 氢气流量 30 mL/min; 空气流量 300 mL/min。使用面积归一化法对各脂肪酸进行定量。

油酸转化率 (X)、各产物选择性 (S) 和环氧产物收率 (Y) 按照如下公式计算。

$$X = \frac{n_0 - n}{n_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{环氧产物}} = \frac{n_{\text{环氧产物}}}{n_{\text{解离产物}} + n_{\text{环氧产物}} + n_{\text{水解产物}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{解离产物}} = \frac{n_{\text{解离产物}}}{n_{\text{解离产物}} + n_{\text{环氧产物}} + n_{\text{水解产物}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{\text{水解产物}} = \frac{n_{\text{水解产物}}}{n_{\text{解离产物}} + n_{\text{环氧产物}} + n_{\text{水解产物}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$Y = X \times S_{\text{环氧产物}} \quad (5)$$

式中: n_0 和 n 分别代表反应原料和产物中油酸甲酯的浓度; $n_{\text{环氧产物}}$ 、 $n_{\text{水解产物}}$ 和 $n_{\text{解离产物}}$ 分别代表产物中环氧油酸甲酯、二羟基硬脂酸甲酯以及氧化解离生成的所有短链产物的浓度。

1.2.6 催化剂的再生

将 1.2.4 反应完成后, 分离得到的固体催化剂无水乙醇洗涤 4 次, 最后在 120 °C 下干燥 4 h, 用于下一次反应使用, 重复使用 4 次, 计算每次反应油酸转化率和环氧产物收率, 考察催化剂的再生性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 金属含量及 N₂ 物理吸附脱附表征

测定了各 M/TS-1 催化剂的金属含量, 采用 N₂ 物理吸附脱附法对各催化剂样品的比表面积和孔体积进行了表征, 结果如表 1 所示。

表 1 各 M/TS-1 催化剂的金属含量和孔性质

催化剂	金属含量/%	比表面积/ (m ² /g)	孔体积/ (cm ³ /g)
TS-1		462	0.263
Mg/TS-1	4.8	430	0.256
Mn/TS-1	4.7	425	0.253
Cu/TS-1	5.1	438	0.259
Fe/TS-1	4.9	427	0.257

由表 1 可知, 各 M/TS-1 催化剂的金属含量在 4.7% ~ 5.1% 范围内 (理论值为 5%), 说明各催化剂都成功负载上相应的金属, 且含量相近。由表 1 还可知: 合成的 TS-1 分子筛具有较高的比表面积 (462 m²/g); 引入金属后, 各 M/TS-1 催化剂的比表

面积和孔体积都略有降低,分别在 $430 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.256 \text{ cm}^3/\text{g}$ 左右。比表面积和孔体积的损失可能是由于金属的引入导致分子筛相对含量降低所致。同时还可以发现金属的引入并没有大幅降低比表面积和孔体积,因此金属的负载并不会堵塞 TS-1 的孔道。

2.1.2 XRD 表征

TS-1 分子筛和系列金属改性的 M/TS-1 催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。

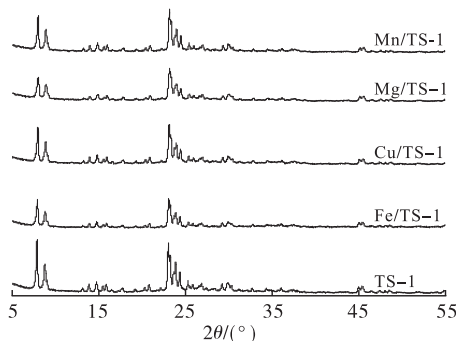


图 1 各 M/TS-1 催化剂的 XRD 图谱

由图 1 可知,TS-1 样品在 2θ 为 7.8° 、 8.8° 、 23.2° 、 23.8° 和 45.0° 处都显示了较强的特征衍射峰,说明合成的 TS-1 样品具有 MFI 拓扑结构,而且结晶度较高。在引入金属之后,各 M/TS-1 催化剂仍然保持了 MFI 拓扑结构,但是结晶度有所降低,这说明金属的引入并没有破坏 TS-1 分子筛的晶体结构,但是可能导致样品中 TS-1 分子筛的相对含量降低。同时,各 M/TS-1 催化剂 XRD 图谱中未能发现相应金属氧化物的衍射峰,这可能是由于各金属氧化物高度分散在 TS-1 分子筛表面所致。

2.1.3 FT-IR 表征

各 M/TS-1 催化剂的 FT-IR 图谱如图 2 所示。

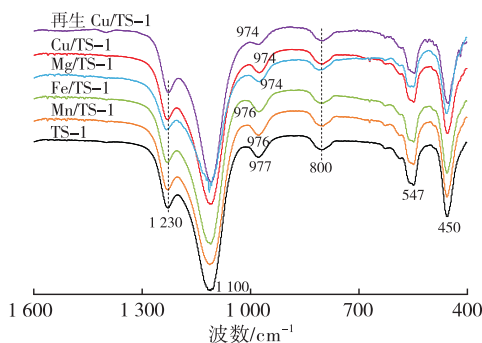


图 2 各 M/TS-1 催化剂的 FT-IR 图谱

由图 2 可知,各催化剂样品都存在着相似的特征峰。其中: 1100 、 800 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 附近的吸收带被认为是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的伸缩振动峰^[26]; 1230 cm^{-1} 和 547 cm^{-1} 附近的吸收带被归属于 MFI 结构分子筛的特征振动峰,这与 XRD 的结果相一致; 977 cm^{-1} 附近的吸收带则被广泛认为是 $[\text{SiO}_4]$

四面体与 Ti 原子键合后的振动峰,表明制备的各催化剂样品中 Ti 原子进入了 TS-1 分子筛的骨架^[27]。随着金属的引入, 977 cm^{-1} 附近的吸收带偏离到较低的波数,这可能是金属与 Ti 原子之间发生了相互作用,从而增加了 Ti 原子的亲电性所致。各金属改性后的样品的波数迁移幅度顺序为 $\text{Cu} (974 \text{ cm}^{-1}) = \text{Mg} (974 \text{ cm}^{-1}) > \text{Fe} (976 \text{ cm}^{-1}) = \text{Mn} (976 \text{ cm}^{-1})$ 。

2.1.4 NH_3 -TPD 表征

为了进一步考察金属负载对 TS-1 分子筛酸性的影响,对各 M/TS-1 催化剂进行了 NH_3 -TPD 分析,结果如图 3 所示。

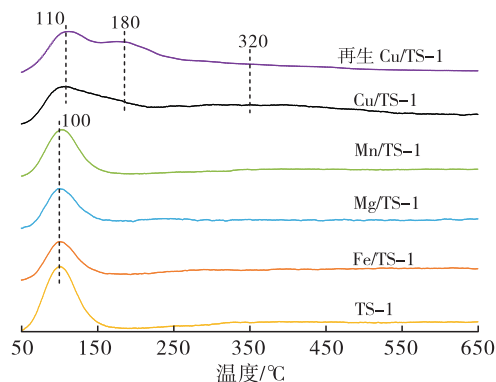


图 3 各 M/TS-1 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱

由图 3 可知,TS-1 分子筛只在 100°C 附近有 1 个明显 NH_3 脱附峰,这可能归因于 TS-1 分子筛表面 Si-OH 产生的弱酸位点。在负载上金属之后,所有 M/TS-1 催化剂在 100°C 附近脱附峰的峰面积都有所降低,这可能是由于金属覆盖了分子筛表面部分弱酸中心。其中,Cu/TS-1 催化剂在 180°C 和 320°C 左右又新增加了 2 个 NH_3 脱附峰,这表明在引入 Cu 之后,催化剂表面产生了中强酸性位点。Cu 氧化物本身不具备酸性,这些新增的中强酸性位点可能是由 Cu 与 TS-1 表面的 Si-OH 或者 Ti-OH 结合而产生。

2.2 金属改性对油酸甲酯环氧化性能的影响

采用 GC-MS 技术对油酸甲酯环氧化产物进行定性分析发现,各催化剂上产物组成相似,可以简单分成 3 大类:环氧油酸甲酯(环氧产物)、二羟基脂肪酸甲酯(水解产物)以及短链酮类(解离产物)。根据产物定性结果以及文献[14]报道,推断 M/TS-1 催化剂上油酸甲酯反应路径如图 4 所示。

由图 4 可知:首先油酸甲酯与 H_2O_2 反应生成环氧油酸甲酯;然后生成的环氧油酸甲酯进一步与水反应生成二羟基硬脂酸甲酯;最后环氧油酸甲酯、二羟基硬脂酸甲酯与 H_2O_2 进一步发生氧化解离反应生成短链酮类产物。同时,反应过程中 3 类产物

也会发生一些重排反应,生成相应的异构体。

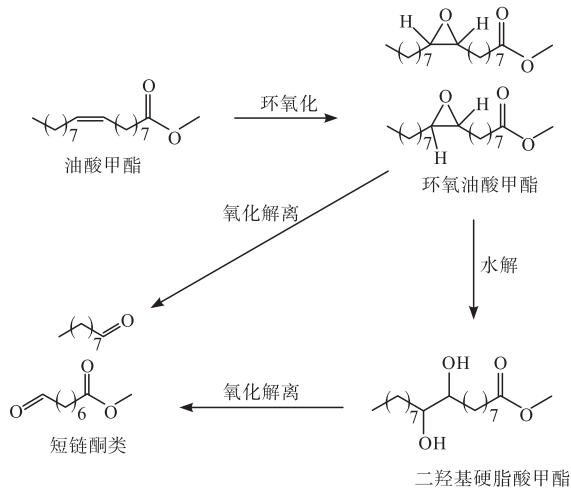


图4 M/TS-1催化剂上油酸甲酯环氧化反应路径

在反应温度 80 °C、反应时间 12 h、油酸甲酯与催化剂质量比 10:1、 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比 3:1条件下,对各 M/TS-1 催化剂上油酸甲酯环氧化性能进行了评价,结果如表 2 所示。

表2 不同 M/TS-1 催化剂上油酸甲酯的环氧化性能

催化剂	转化率/%	环氧产物收率/%	选择性/%		
			环氧产物	解离产物	水解产物
TS-1	75.2	39.3	52.3	38.9	8.8
Mg/TS-1	71.1	39.1	55.0	38.2	6.7
Fe/TS-1	80.2	43.1	53.7	37.0	9.3
Cu/TS-1	81.9	46.9	57.2	33.0	9.7
Mn/TS-1	57.8	31.6	54.8	37.3	7.9

由表 2 可知,不同金属改性的效果各不相同。与 TS-1 催化剂相比,Cu 和 Fe 的引入可以提高油酸甲酯转化率和环氧产物的收率;而 Mg 和 Mn 的引入则降低了油酸甲酯转化率和环氧产物的收率。其中,Cu/TS-1 催化剂具有最高的油酸甲酯转化率和环氧产物收率,分别为 81.9% 和 46.9%。各催化剂的选择性也各不相同,Cu/TS-1 催化剂具有最高的环氧产物和水解产物选择性,而解离产物选择性最低;TS-1 催化剂具有最高的解离产物选择性。综合来看,在所有催化剂中,Cu/TS-1 催化剂显示出了最佳催化性能。结合 FT-IR 和 NH_3 -TPD 表征结果,Cu 的引入可以与 TS-1 分子筛载体发生相互作用,一方面影响 Ti 的电子云密度,另一方面产生了中强酸性位点,从而提高了催化活性。

2.3 Cu/TS-1 催化油酸甲酯环氧化工艺条件的优化

2.3.1 反应温度

在反应时间 12 h、油酸甲酯与催化剂质量比 10:1、 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比 3:1 条件下,考察了反应温度对催化活性的影响,结果如图 5 和图 6 所示。

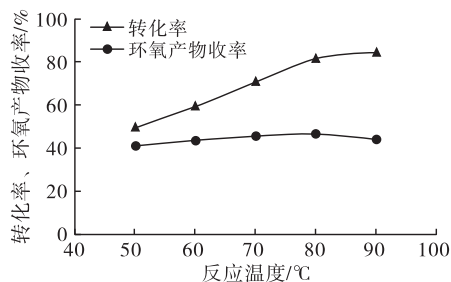


图5 反应温度对油酸甲酯转化率和环氧产物收率的影响

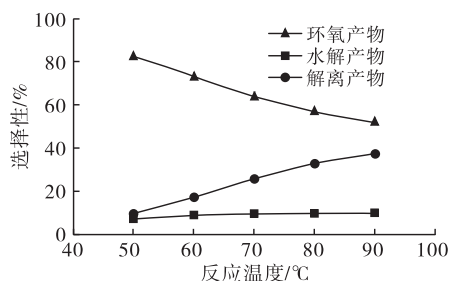


图6 反应温度对产物选择性的影响

由图 5 可知,随着反应温度由 50 °C 升高到 90 °C,油酸甲酯转化率由 49.8% 上升到 84.8%,然而环氧产物收率却呈现先缓慢上升后下降的趋势,反应温度为 80 °C 时环氧产物的收率达到最大,为 46.9%。由图 6 可知,随着反应温度的升高,水解产物的选择性变化不大,而解离产物的选择性大幅升高,环氧产物的选择性大幅下降。综合油酸甲酯转化率、环氧产物收率和产物选择性,确定 80 °C 为最佳的反应温度。

2.3.2 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比

在反应温度 80 °C、反应时间 12 h、油酸甲酯与催化剂质量比 10:1 条件下,考察了 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比对催化活性的影响,结果如图 7 和图 8 所示。

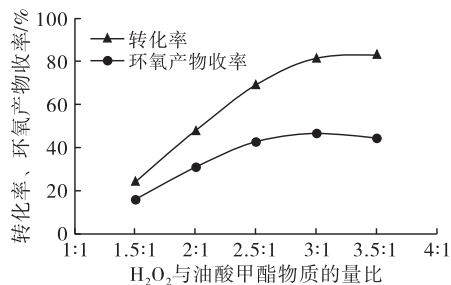


图7 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比对油酸甲酯转化率和环氧产物收率的影响

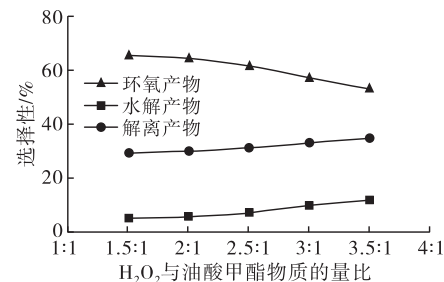


图8 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比对产物选择性的影响

由图 7 可知,随着 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比的不断提高,油酸甲酯转化率也不断提高,但当 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比提高到 3:1 以后,油酸甲酯转化率基本保持不变。这可能是因为随着 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比的提高, H_2O_2 可以与 Cu/TS-1 催化剂作用产生更多的活性中心,从而提高转化率。但是由于 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比过高会导致反应体系中水相体积比例过大,从而使催化剂与反应物之间的接触效率降低,使得油酸甲酯转化率不再进一步提高。由图 8 可知,随着 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比的提高,环氧产物的选择性逐渐降低,而水解产物和解离产物的选择性则不断提高。这可能是因为 H_2O_2 和水相比比例的增加引起水解副反应和氧化解离副反应增加所致。综合来看,环氧油酸甲酯的收率在 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比为 3:1 时达到最大值。

2.3.3 油酸甲酯与催化剂质量比

在反应温度 $80^\circ C$ 、反应时间 12 h、 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比为 3:1 条件下考察了油酸甲酯与催化剂质量比对催化活性的影响,结果如图 9 和图 10 所示。

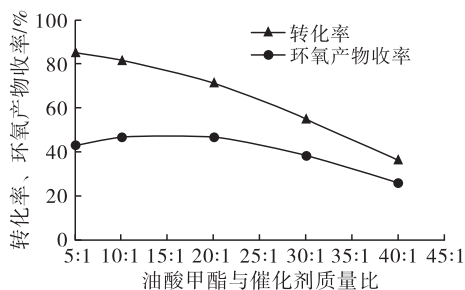


图 9 油酸甲酯与催化剂质量比对油酸甲酯转化率和环氧产物收率的影响

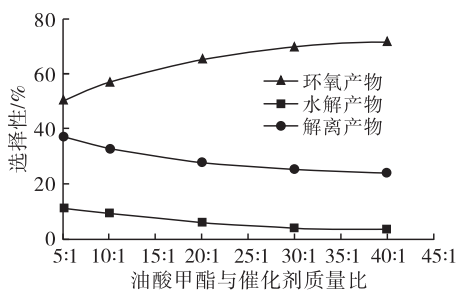


图 10 油酸甲酯与催化剂质量比对产物选择性的影响

由图 9 和图 10 可知,随着油酸甲酯与催化剂质量比的不断提高,油酸甲酯的转化率不断降低,但环氧产物的选择性却不断升高,水解产物和解离产物的选择性不断降低。这可能是因为随着油酸甲酯与催化剂质量比的提高,催化剂活性中心的数量不断降低,从而导致转化率降低。综合来看,油酸甲酯与催化剂质量比在 10:1 ~ 20:1 之间时,环氧油酸甲酯收率达到最大值。

2.4 Cu/TS-1 催化剂的再生

在反应温度 $80^\circ C$ 、反应时间 12 h、油酸甲酯与催化剂质量比 10:1、 H_2O_2 与油酸甲酯物质的量比 3:1 条件下,进一步对 Cu/TS-1 催化剂的再生性能进行了研究,结果如图 11 所示。

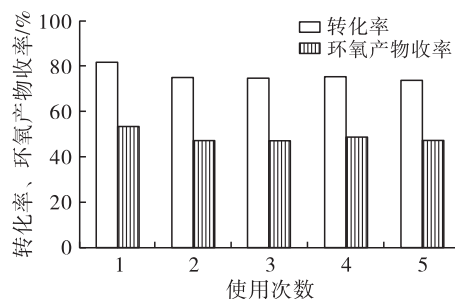


图 11 Cu/TS-1 催化剂的再生性能

由图 11 可知,在经历 5 个循环之后,油酸甲酯转化率和环氧产物收率略有降低,但是催化剂仍然保持了较高的活性,说明该催化剂具有良好的再生性能。为进一步研究催化剂使用前后变化,将使用 5 个循环后的催化剂先经过 $450^\circ C$ 、4 h 焙烧处理,再进行系列表征。 N_2 吸附脱附表征发现,使用后催化剂的比表面积由 $438\text{ m}^2/\text{g}$ 降低到 $398\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积由 $0.259\text{ cm}^3/\text{g}$ 降低到 $0.235\text{ cm}^3/\text{g}$,这可能是由于随着使用次数的增加,反应物在催化剂的微孔上不断沉积,即使经过了焙烧处理,仍然有小部分孔道被堵塞。元素分析结果显示,使用后催化剂的 Cu 含量由 5.1% 降低到 3.7%,这说明在反复的使用过程中,催化剂上的 Cu 存在流失现象,这也可能是导致催化剂活性小幅降低的另一原因。此外,使用后催化剂的 FT-IR 图谱(见图 2)和 NH_3 -TPD 图谱(见图 3)与使用前基本保持一致,这说明催化剂的结构和酸性物质均未发生明显变化,具有良好的化学稳定性。

3 结论

采用沉淀沉积法制备了系列金属改性的 TS-1 催化剂(Cu/TS-1、Fe/TS-1、Mg/TS-1 和 Mn/TS-1)。金属改性后的 M/TS-1 催化剂仍保持 MFI 拓扑结构类型, BET 比表面积和孔体积略有降低。FT-IR 结果表明,金属的引入影响了 Ti 的电子环境,使其振动峰发生偏移。 NH_3 -TPD 结果表明,金属改性可以降低 TS-1 分子筛表面的弱酸位点的数量,但是 Cu/TS-1 催化剂表面却增加了新的中强酸性位点。Cu 和 Fe 的引入增加了催化剂的油酸甲酯环氧活性,而 Mg 和 Mn 的引入则降低了催化剂活性,其中 Cu/TS-1 在所有催化剂中显示了最佳的催化活性。Cu/TS-1 催化油酸甲酯环氧化的最佳工艺条件为反应温度 $80^\circ C$ 、 H_2O_2 与油酸甲酯物

质的量比 3:1、油酸甲酯与催化剂质量比 10:1 ~ 20:1。再生实验显示,经过 5 次循环后,再生 Cu/TS-1 催化剂仍具有较高的催化活性,但是有机物沉积和 Cu 流失可能会导致催化剂的缓慢失活。

参考文献:

- [1] GALLEZOT P. Conversion of biomass to selected chemical products [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(4): 1538 - 1558.
- [2] ZAINAL N A, ZULKIFLI N W M, GULZAR M, et al. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2018, 82: 80 - 102.
- [3] NAIK S N, GOUD V V, ROUT P K, et al. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2010, 14(2): 578 - 597.
- [4] BIERMANN U, BORNSCHEUER U, MEIER M A, et al. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50(17): 3854 - 3871.
- [5] 程瑾, 李澜鹏, 曹长海, 等. 环氧植物油催化剂的研究进展[J]. *中国油脂*, 2017, 42(11): 57 - 60.
- [6] LATHI P S, MATTIASSON B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil [J]. *Appl Catal B - Environ*, 2007, 69(3): 207 - 212.
- [7] SUZUKI A H, BOTELHO B G, OLIVEIRA L S, et al. Sustainable synthesis of epoxidized waste cooking oil and its application as a plasticizer for polyvinyl chloride films [J]. *Eur Polym J*, 2018, 99: 142 - 149.
- [8] CHAVAN A P, GOGATE P R. Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer [J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 21: 842 - 850.
- [9] VIANELLO C, PICCOLO D, LORENZETTI A, et al. Study of soybean oil epoxidation: effects of sulfuric acid and the mixing program [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(34): 11517 - 11525.
- [10] AGUILERA A F, TOLVANEN P, HEREDIA S, et al. epoxidation of fatty acids and vegetable oils assisted by microwaves catalyzed by a cation exchange resin [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(11): 3876 - 3886.
- [11] AWOKE Y, CHEBUDE Y, MÁRQUEZ - ÁLVAREZ C, et al. Solvent free epoxidation of vernonia oil using Ti - SBA - 15 with tailor made particle morphology and pore size [J]. *Catal Today*, 2020, 345: 190 - 200.
- [12] WEI Y, LI G, LÜ Q, et al. Green and efficient epoxidation of methyl oleate over hierarchical TS - 1 [J]. *Chinese J Catal*, 2018, 39(5): 964 - 972.
- [13] WILDE N, PŘECH J, PELZ M, et al. Accessibility enhancement of TS - 1 - based catalysts for improving the epoxidation of plant oil - derived substrates [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(19): 7280 - 7288.
- [14] SCOTTI N, RAVASIO N, PSARO R, et al. Copper mediated epoxidation of high oleic natural oils with a cumene - O₂ system [J]. *Catal Commun*, 2015, 64: 80 - 85.
- [15] 周洁, 杨小俊, 陈媛, 等. 钼掺杂锰分子筛催化合成环氧大豆油的研究[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(9): 68 - 72.
- [16] AWOKE Y, CHEBUDE Y, DÍAZ I. Ti - PMO materials as selective catalysts for the epoxidation of cyclohexene and vernonia oil [J]. *Catal Today*, 2021, 390/391: 246 - 257.
- [17] CHENG W, LIU G, WANG X, et al. Kinetics of the epoxidation of soybean oil with H₂O₂ catalyzed by phosphotungstic heteropoly acid in the presence of polyethylene glycol [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2015, 117(8): 1185 - 1191.
- [18] CAI L, CHEN C, WANG W, et al. Acid - free epoxidation of soybean oil with hydrogen peroxide to epoxidized soybean oil over titanium silicalite - 1 zeolite supported cadmium catalysts [J]. *J Ind Eng Chem*, 2020, 91: 191 - 200.
- [19] CHEN C, CAI L, LI L, et al. Heterogeneous and non - acid process for production of epoxidized soybean oil from soybean oil using hydrogen peroxide as clean oxidant over TS - 1 catalysts [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2019, 276: 89 - 97.
- [20] WU M, CHOU L, SONG H. Effect of metals on titanium silicalite TS - 1 for butadiene epoxidation [J]. *Chinese J Catal*, 2013, 34(4): 789 - 797.
- [21] WU M, SONG H, WANG F, et al. The positive role of cadmium in TS - 1 catalyst for butadiene epoxidation [J]. *J Mol Catal A - Chem*, 2013, 379: 207 - 212.
- [22] WU G, XIAO J, ZHANG L, et al. Copper - modified TS - 1 catalyzed hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide as the oxidant [J]. *RSC Adv*, 2016, 103(6): 101071 - 101078.
- [23] 李俊平, 刘民, 郭新闻, 等. 氧化镁改性微米 TS - 1 催化丙烯环氧化 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2012, 28(3): 388 - 392.
- [24] WANG Y, LIN M, TUEL A. Hollow TS - 1 crystals formed via a dissolution - recrystallization process [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 102(1): 80 - 85.
- [25] MA B, ZHAO C. High - grade diesel production by hydrodeoxygenation of palm oil over a hierarchically structured Ni/HBEA catalyst [J]. *Green Chem*, 2015, 17(3): 1692 - 1701.
- [26] SCARANO D, ZECCHINA A, BORDIGA S, et al. Fourier - transform infrared and Raman spectra of pure and Al -, B -, Ti - and Fe - substituted silicalites: stretching - mode region [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993, 89(22): 4123 - 4130.
- [27] RICCHIARDI G, DAMIN A, BORDIGA S, et al. Vibrational structure of titanium silicate catalysts. a spectroscopic and theoretical study [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(46): 11409 - 11419.