

## Ti-MWW 催化氯丙烯环氧化反应动力学行为

方向青, 王钰宁, 邓秀娟, 吴海虹, 吴鹏, 刘月明, 何鸣元

华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

**摘要:** 以 Ti-MWW 分子筛为催化剂, 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂, 系统研究了氯丙烯环氧化反应的动力学行为. 结果表明, 该反应速率与 Ti-MWW 分子筛的用量成正比, 是 1 级反应. 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度小于 0.67 mol/L 时, 环氧化反应为 1 级反应; 大于 2 mol/L 时, 为 0 级反应. 随着氯丙烯浓度的增加, 环氧化反应级数从 1 级向 0 级转变; 且只有当其浓度很高时, 反应级数才会明显降低. 随着分子筛中 Ti 含量的增加, 氯丙烯环氧化反应速率呈 S 形变化.

**关键词:** 钛硅分子筛 Ti-MWW; 氯丙烯; 过氧化氢; 环氧化反应; 反应机理; 动力学

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Reaction Dynamics Behavior of Epoxidation of Allyl Chloride with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Ti-MWW

FANG Xiangqing, WANG Yuning, DENG Xiujuan, WU Haihong, WU Peng, LIU Yueming\*, HE Mingyuan

Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry,  
East China Normal University, Shanghai 200062, China

**Abstract:** The reaction mechanism for epoxidation of allyl chloride (ALC) with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by Ti-MWW was studied in detail. The results showed that the epoxidation of ALC is first order reaction with respect to the catalyst amount and is the reactions between zero and first order with respect to the substrate concentration and the oxidant concentration. For  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the epoxidation is first order reaction when its concentration is lower than 0.67 mol/L and zero order when its concentration is higher than 2 mol/L. For ALC, only when its concentration is very high, the obvious decrease of the reaction order from 1 to 0 was observed. And the epoxidation reaction rate is an S-type curve when the Ti content in Ti-MWW increases.

**Key words:** Ti-MWW zeolite; allyl chloride; hydrogen peroxide; epoxidation; reaction mechanism; dynamics

环氧氯丙烷 (ECH) 是一种重要的有机化工原料和精细化工产品, 其产量仅次于环氧乙烷和环氧丙烷. 研究表明, 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂, TS-1 可高效催化氯丙烯 (ALC) 直接环氧化合成 ECH<sup>[1-9]</sup>. 这是有效解决目前 ECH 生产技术中存在严重环保问题的一个绿色化工过程, 是潜在的“绿色化”制备 ECH 的新型工艺技术; 同时也是 TS-1 催化低碳烯烃环氧化这一领域最为重要的研究方向和工业目标之一.

与 TS-1 一样, Ti-MWW 在稀  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中能够催化芳香烃的羟基化、烷烃的部分氧化、醇的选择

氧化、酮的氨氧化和烯烃的环氧化等反应<sup>[10-18]</sup>. 尤其在 ALC 直接环氧化制 ECH 反应中表现出更为优异的催化性能. 这主要是由于 TS-1 催化体系选用的溶剂甲醇会促进 ECH 的开环生成副产物<sup>[6-9]</sup>, 导致选择性下降, 而 Ti-MWW 选用的溶剂乙腈在该分解反应中呈惰性.

在前期研究结果的基础上, 本文详细考察了 Ti-MWW/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中 ALC 环氧化制 ECH 过程的反应行为, 探讨了该反应动力学机理, 得到决定该反应的关键因素, 从而寻找出最合适的反应配比, 以期

收稿日期: 2010-08-16. 接收日期: 2010-11-15.

联系人: 刘月明. Tel/Fax: (021)62232058; E-mail: ymliu@chem.ecnu.edu.cn

基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2007AA03Z342, 2008AA030801); 国家自然科学基金 (20973064), 上海市科委基金 (06SR07101); 上海市重点学科建设项目基金 (B409).

实现工业上经济高效生产; 并对 Ti-MWW 中 Ti 活性中心的催化作用进行了初步探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 Ti-MWW 分子筛的制备和表征

采用水热合成法制备不同 Ti 含量的 Ti-MWW 分子筛<sup>[17]</sup>. 实验所用的 30% 硅溶胶为工业级产品, 其余均为分析纯试剂. Ti-MWW 分子筛的晶相采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行测定 (Cu  $K_{\alpha}$  射线, 扫描范围  $2\theta = 2^{\circ}\sim 35^{\circ}$ ). 其中 Ti 的状态采用 Shimadzu UV-2550 型紫外-可见 (UV-Vis) 光谱仪进行测定 (BaSO<sub>4</sub> 为参照, 测试范围 190~500 nm). Ti-MWW 分子筛中 Ti 含量采用 Thermo IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定.

### 1.2 ALC 环氧化反应

ALC 环氧化反应在带磁力搅拌的单口烧瓶 (50 ml) 中进行, 烧瓶上口接一球形冷凝管, 置于 60 °C 水浴中. 典型的投料配比为: Ti-MWW 0.1 g, CH<sub>3</sub>CN 5 ml (溶剂), ALC 20 mmol, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mmol. 用气相色谱仪 (岛津 GC14B 型, DB-1 毛细管柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 分析产物组成 (ECH 的生成量以甲苯为内标进行定量), 计算 ALC 转化率和 ECH 选择性. 色谱条件: 始温 45 °C, 恒温 3 min; 30 °C/min 升温至 150 °C, 恒温 3.5 min. 反应后的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度用硫酸铈溶液进行滴定, 并进一步计算出 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的转化率和有效利用率.

转化率 ( $X$ ), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的有效利用率 ( $U$ ) 以及反应最初 10 min 时的平均反应速率 ( $V_{10}$ ) 的计算如下:  $X(\text{H}_2\text{O}_2) = (c_0(\text{H}_2\text{O}_2) - c(\text{H}_2\text{O}_2))/c_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ ;  $X(\text{ALC}) = c(\text{ECH})/c_0(\text{ALC})$ ;  $U(\text{H}_2\text{O}_2) = (X(\text{ALC}) \times c_0(\text{ALC})) / (X(\text{H}_2\text{O}_2) \times c_0(\text{H}_2\text{O}_2))$ ;  $V_{10} = 100 \times c_{10}(\text{ECH})$ . 其中,  $c_{10}$  (ECH) 为反应最初 10 min 时 ECH 的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的结构

图 1 为不同 Ti 含量的 Ti-MWW 分子筛的 XRD 谱. 可以看出, 所制备的样品均具有典型的 MWW 拓扑结构, 为分子筛纯相.

图 2 为不同 Ti 含量的 Ti-MWW 分子筛的 UV 谱. 可以看出, 各 Ti-MWW 分子筛均在 220 nm 处出现一个窄峰. 这是由于骨架 O 2p 轨道到骨架 Ti d

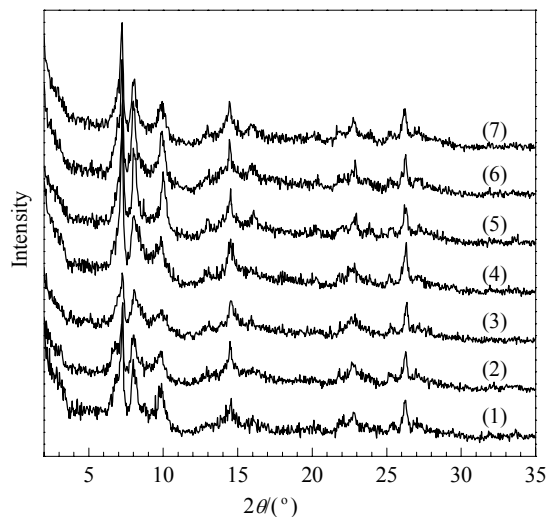


图 1 不同 Ti 含量的 Ti-MWW 分子筛的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Ti-MWW with different Ti contents.  $n(\text{Si})/n(\text{Ti})$ : (1) 140; (2) 101; (3) 83; (4) 64; (5) 60; (6) 50; (7) 38.

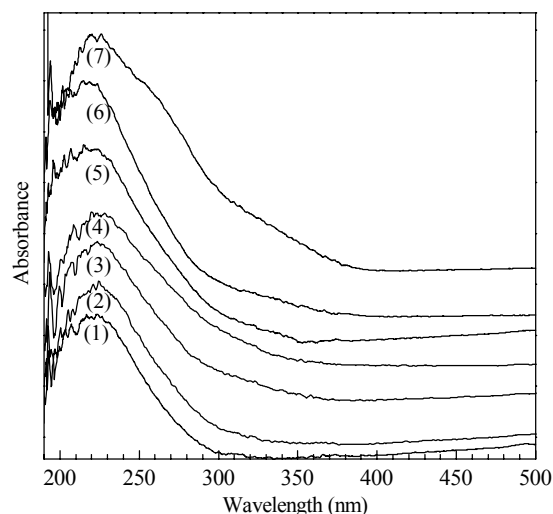


图 2 不同 Ti 含量的 Ti-MWW 分子筛的 UV 谱

Fig. 2. UV-Vis spectra of Ti-MWW with different Ti contents.  $n(\text{Si})/n(\text{Ti})$ : (1) 140; (2) 101; (3) 83; (4) 64; (5) 60; (6) 50; (7) 38.

轨道的电子跃迁所致. 这说明 Ti 已进入分子筛骨架, 具有良好的四配位 Ti 的分布状态.

如无特别说明, 下文采用的 Ti-MWW 分子筛的 Si/Ti 均为 38.

### 2.2 反应条件对环氧化反应的影响

#### 2.2.1 催化剂用量的影响

表 1 为不同反应条件下 Ti-MWW 催化 ALC 环氧化反应的性能. 可以看出, 当催化剂用量为 6.67 g/L, 反应 120 min 时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 ALC 转化率分别为 53.5% 和 19.9%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 有效利用率为 74.4%; 当催化

表 1 不同反应条件下 Ti-MWW 催化 ALC 环氧化反应的性能

Table 1 Epoxidation of ALC catalyzed by Ti-MWW under different reaction conditions.

$\rho(\text{Ti-MWW})$ /(g/L)	$c_0(\text{ALC})$ /(mol/L)	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ /(mol/L)	$t$ /min	$X(\text{ALC})$ /%	$X(\text{H}_2\text{O}_2)$ /%	$U(\text{H}_2\text{O}_2)$ /%
6.67	2.67	1.33	120	19.9	53.5	74.4
10.67	2.67	1.33	60	24.9	60.4	82.5
13.33	2.67	1.33	60	31.6	72.2	87.5
16.67	2.67	1.33	30	30.8	71.4	86.3
13.33	2.67	0.33	30	12.3	97.3	100.0
13.33	2.67	0.67	120	24.0	99.3	96.3
13.33	2.67	2.00	60	30.3	62.9	64.3
13.33	2.67	2.67	60	35.0	63.0	55.6
13.33	2.67	3.34	60	36.9	64.1	46.0
13.33	0.67	1.33	60	69.5	35.0	100.0
13.33	1.33	1.33	60	49.5	53.3	92.9
13.33	2.00	1.33	60	37.7	67.0	84.6
13.33	5.33	1.33	120	21.6	92.0	94.1

Reaction conditions: solvent  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 ml, magnetic stirring, 60 °C. ALC—allyl chloride.

剂用量为 16.67 g/L, 反应 30 min 时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 ALC 转化率分别为 71.4% 和 30.8%,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率为 86.3%。可见, 增加催化剂用量不仅可以提高反应活性, 还可以提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率<sup>[9]</sup>。同时, Ti-MWW 分子筛用量对该反应的影响呈现出与 TS-1 分子筛相似的结果<sup>[6,7]</sup>。

图 3 为 Ti-MWW 用量对 ALC 环氧化反应的影响。由图 3(a) 可以看出, 随着 Ti-MWW 用量增加, 产物 ECH 的生成量逐渐增加; 且当 Ti-MWW 用量较低时, 产物的生成速率与反应时间近似呈线性关系。在该反应条件下, 尤其当 ALC 浓度较高时, 延长反应时间会提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 ALC 的转化率以及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率。这表明反应开始时 Ti 活性中心先与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应, 然后与 ALC 反应生成 ECH。另外, 当催化剂用量较低时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  无效分解就会增多, 有效利用率降低。这就表明 ALC 环氧化反应必须有足够的催化剂以加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化, 进而促进  $\text{C}=\text{C}$  的氧化, 同时又抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无效分解。

由图 3(b) 可以看出, 初始反应速率随着 Ti-MWW 用量增加而线性加快, 表明该反应对 Ti-MWW 用量为 1 级反应。这意味着催化剂用量是反应速率的控制因素。

### 2.2.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度的影响

图 4 为  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对 ALC 环氧化反应的影响。

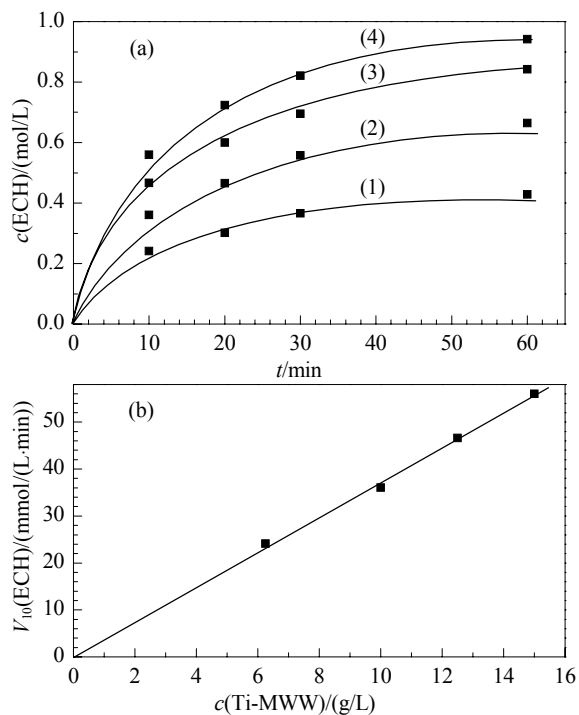


图 3 Ti-MWW 用量对 ALC 环氧化反应的影响

Fig. 3. Influence of Ti-MWW amounts on the epoxidation of ALC to ECH (a) and the reaction rate (b).  $\rho(\text{Ti-MWW})$ /(g/L): (1) 6.67; (2) 10.67; (3) 13.33; (4) 16.67. Reaction conditions: (a)  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 ml, ALC 20 mmol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mmol,  $x(\text{Ti}) = 2.56\%$ , 60 °C; (b)  $t = 10$  min. ECH—epichlorohydrin.

由图 4(a) 可以看出, 反应速率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加而加快。但即使  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时, 环氧化反应速率仍然较快。由表 1 可见, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 0.33 mol/L, 反应 30 min 时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的转化率和有效利用率分别高达 97.3% 和 100%。这进一步说明氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  先与 Ti-MWW 活性中心结合, 且是一个快速而有效的过程。继续增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度, 并不能使反应速率显著加快; 尤其当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度接近于底物浓度 (2.67 mol/L) 时, 后期的反应速率很慢。这是由于 ALC 浓度的降低所致, 说明此时环氧化速率主要受控于底物浓度。

由图 4(b) 可以看出, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度低于 0.67 mol/L 时, 反应速率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度呈线性增加的关系, 反应呈 1 级。进一步提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度, 反应速率缓慢加快; 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度高于 2 mol/L 时, 反应速率变化很小。此时, 反应级数趋近于零。由此可见, 当氧化剂相对浓度很低时, 其浓度决定着环氧化反应的速率; 当氧化剂浓度增大至接近底物浓度时, 反应速率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度无关, 为 0 级反应。

表 1 给出了  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 ALC 配比对环氧化反应的

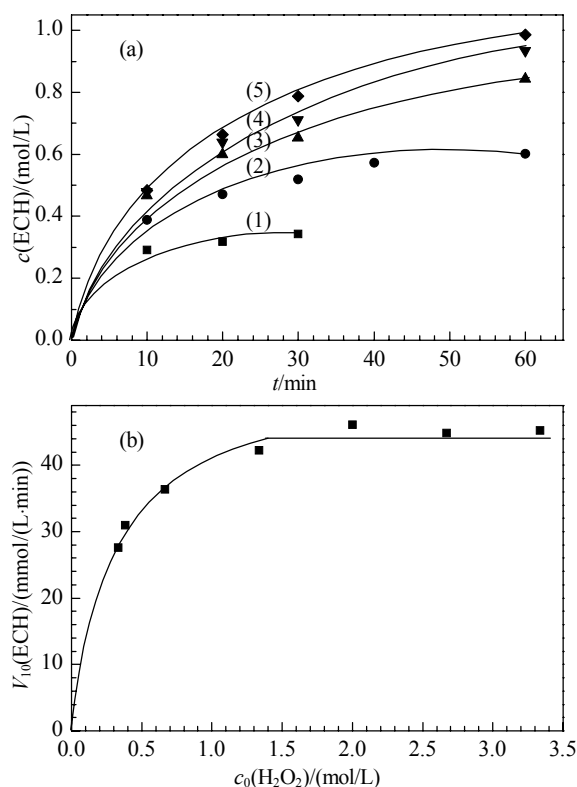


图 4  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对 ALC 环氧化反应的影响

Fig. 4. Influence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the epoxidation of ALC to ECH (a) and the reaction rate (b).  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol/L})$ : (1) 0.33; (2) 0.67; (3) 2.00; (4) 2.67; (5) 3.34. Reaction conditions: (a)  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 ml, Ti-MWW 0.1 g, ALC 20 mmol,  $60^\circ\text{C}$ ; (b)  $t = 10$  min.

影响,与文献[9]的结果一致,并出现与 TS-1 催化体系相似的现象.随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的不断增加,ALC 转化率明显升高.当  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{ALC}) = 1/8$ ,反应 30 min 时,ALC 转化率只有 12.3%, $\text{H}_2\text{O}_2$  转化率为 97.3%,其有效利用率高达 100%;当  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{ALC}) = 1.0$ ,反应 60 min 时,ALC 的转化率上升到 35%.进一步提高  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ALC}$  摩尔比,ALC 转化率不再变化,但  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率明显下降,这是由于过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  无效分解所致.

### 2.2.3 ALC 浓度对环氧化反应的影响

图 5 为 ALC 浓度对其环氧化反应的影响.由图 5(a) 可以看出,低浓度时,随着 ALC 浓度的增加,反应速率显著加快;但增加至一定程度 (1.33 mol/L) 时,反应速率增速减缓.这与 TS-1 催化体系的实验结果一致.

由图 5(b) 可以看出,随着 ALC 浓度的增加,曲线斜率逐渐减小,即反应逐渐由 1 级向 0 级过渡.比较图 5(b) 和图 4(b) 可以发现,只有当 ALC 浓度

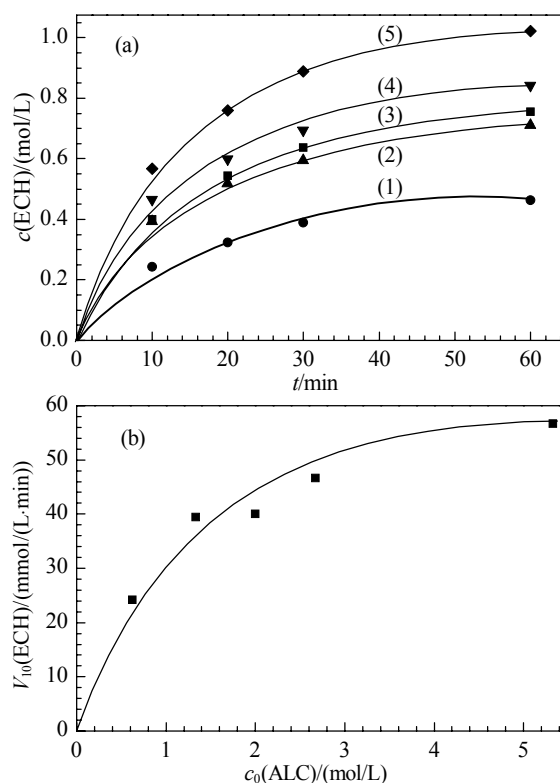


图 5 ALC 浓度对其环氧化反应的影响

Fig. 5. Influence of ALC concentration on its epoxidation to ECH (a) and the reaction rate (b).  $c_0(\text{ALC})/(\text{mol/L})$ : (1) 0.67; (2) 1.33; (3) 2.00; (4) 2.67; (5) 5.33. Reaction conditions: (a)  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 ml, Ti-MWW 0.1 g,  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mmol,  $x(\text{Ti}) = 2.56\%$ ,  $60^\circ\text{C}$ ; (b)  $t = 10$  min.

很大 (大于 1.5 mol/L) 时,曲线斜率才有明显减小;而  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加即使在很低的范围内,也会使曲线斜率明显减小,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度大于 2 mol/L 时,曲线斜率很快接近于 0.这进一步说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 Ti-MWW 活性中心的结合是一个快速而有效的过程,在很低的浓度范围内, $\text{H}_2\text{O}_2$  与 Ti-MWW 仍然能有效地结合形成活性中间体;在较高浓度范围内, $\text{H}_2\text{O}_2$  已相对饱和,此时反应速率受控于底物浓度.由此可见,在很宽的浓度范围 (0~2 mol/L) 内,ALC 浓度是决定其环氧化速率的因素之一.

### 2.2.4 分子筛中 Ti 含量的影响

表 2 为不同 Ti 含量的 Ti-MWW 上 ALC 环氧化反应性能.可以看出,在给定的反应时间内,随着分子筛中 Ti 含量的增加,ALC 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  转化率以及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率均逐渐升高.

图 6 为不同 Ti 含量的 Ti-MWW 催化 ALC 环氧化反应性能.由图 6(a) 可以看出,随着分子筛中 Ti 含量的增加,产物生成速率逐渐加快.当分子筛

表 2 不同 Ti 含量的 Ti-MWW 上 ALC 环氧化反应性能  
Table 2 Epoxidation of ALC catalyzed by Ti-MWW with different Ti contents

$x(\text{Ti})/\%$	$X(\text{ALC})/\%$	$X(\text{H}_2\text{O}_2)/\%$	$U(\text{H}_2\text{O}_2)/\%$
0.71	1.6	19.2	16.7
0.98	4.7	29.2	32.2
1.19	7.7	28.9	53.3
1.53	13.2	38.7	68.2
1.62	16.6	44.5	74.6
1.95	27.0	68.4	78.9
2.56	31.6	72.6	87.1

Reaction conditions:  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 ml, Ti-MWW 0.1 g, ALC 20 mmol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mmol, magnetic stirring,  $60^\circ\text{C}$ , 60 min.

中 Ti 含量较低时, 随着反应时间的延长, 产物的浓度线性升高; 当 Ti 含量较高时, 随着反应时间的延长, 反应速率增速减缓. 这是由于 ALC 浓度迅速降低所致.

由图 6(b) 可以看出, 随着分子筛中 Ti 含量的增加, ECH 初始生成速率呈 S 形变化. 前期的研究发现, TS-1/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系催化 ALC 环氧化反应时, ECH

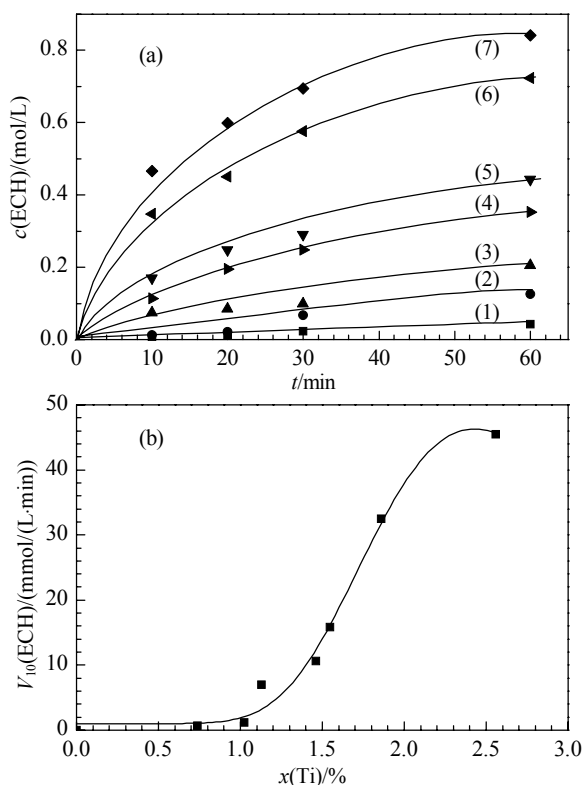


图 6 不同 Ti 含量的 Ti-MWW 催化 ALC 环氧化反应性能  
Fig. 6. Epoxidation of ALC to ECH (a) and the reaction rate (b) catalyzed by Ti-MWW with different Ti contents.  $x(\text{Ti})/\%$ : (1) 0.71; (2) 0.98; (3) 1.19; (4) 1.53; (5) 1.62; (6) 1.95; (7) 2.56. Reaction conditions: (a)  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 ml, Ti-MWW 0.1 g, ALC 20 mmol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mmol,  $60^\circ\text{C}$ ; (b)  $t = 10$  min.

的初始生成速率随着骨架 Ti 含量的增加而呈线性加快<sup>[6,7]</sup>. 还可以看出, 当分子筛中 Ti 含量低于 1% 时, ALC 环氧化反应速率基本为 0. 这可能是因为 Ti-MWW 骨架中部分四配位 Ti 位于不利于 ALC 环氧化反应的位置 (当 Ti 含量很少时, 四配位 Ti 优先占据这些位置); 当 Ti 含量达一定时, 这些部位已被填满, 大部分 Ti 均匀分布于分子筛骨架中. 当分子筛中 Ti 含量为 1%~2.3% 时, 初始反应速率与 Ti 含量呈线性加快的关系. 这同我们前面的预测一致. 另外, 在此范围内 ALC 环氧化对分子筛中 Ti 含量是 1 级反应. 当分子筛中 Ti 含量约为 2.5% 时, 初始反应速率达最大值.

图 7 为 ALC 环氧化反应中 TON 值与 Ti-MWW 中 Ti 含量的关系. 可以看出, 反应 10 min,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 TON 值并不随 Ti 含量的变化而变化, 而 ALC 的 TON 值随 Ti 含量的增加呈 S 形变化. 这说明尽管 Ti-MWW 分子筛中 Ti 含量不同, 但每个 Ti 活性中心催化活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的能力是相同的, 而实现  $\text{H}_2\text{O}_2$  中氧有效转移至 ALC 中的能力却随着骨架中 Ti 含量的增加而增强.

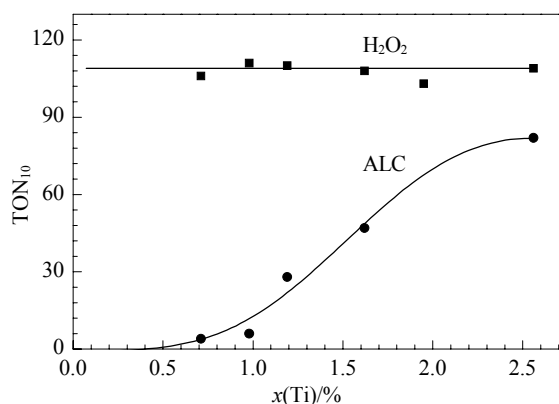
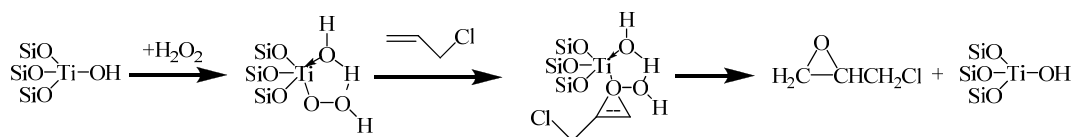


图 7 ALC 环氧化反应中 TON 值与 Ti-MWW 中 Ti 含量的关系

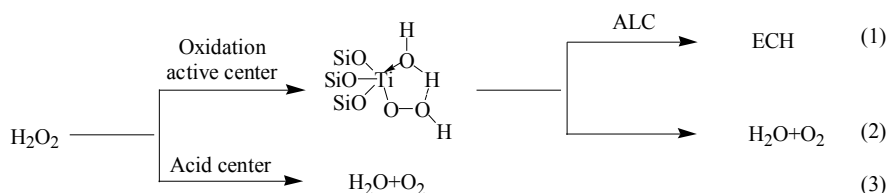
Fig. 7. Relationship between TON in ALC epoxidation ( $t = 10$  min) and Ti content in Ti-MWW.

### 2.3 ALC 环氧化反应机理

综上所述, 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度很低 (0.33 mol/L) 时, 其与 Ti-MWW 结合仍然是快速有效的,  $\text{H}_2\text{O}_2$  转化率与有效利用率均接近 100%. 这表明 Ti-MWW 活性中心吸附 ALC 能力远弱于对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的吸附. 可推断, Ti-MWW 催化 ALC 环氧化反应遵从与其他钛硅分子筛催化烯烃环氧化相同的反应机理<sup>[6,7,19-22]</sup>.



图式 1 ALC 环氧化反应机理图

Scheme 1. Reaction mechanism for epoxidation of ALC with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by Ti-MWW.图式 2  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应过程示意图Scheme 2. The reaction diagram of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

如图式 1 所示, 首先催化剂吸附溶剂和  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Ti-MWW 的活性中心先与  $\text{H}_2\text{O}_2$  结合, 形成一个五元环中间体, 然后 ALC 与这个活性中间体反应生成产物, 随后产物脱附。

#### 2.4 $\text{H}_2\text{O}_2$ 有效利用率的探讨

结合上面的反应机理和本课题组的前期工作, 初步判定反应体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解主要有图式 2 所示的三个途径: 反应 (3) 是与催化剂无关的分解 (如热分解等), 在反应体系中这部分很少; 反应 (1) 和 (2) 与催化剂有关, 它们的比例取决于五元环活性中间体是否与 ALC 有效结合, 实现氧的有效传递; 反应 (1), (2) 和 (3) 互为竞争反应. 由此可以很好的解释表 1 和表 2 中列出的  $\text{H}_2\text{O}_2$  有效利用率随各因素改变的变化规律。

催化剂用量对环氧化反应的影响: 随着催化剂用量的增加,  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应 (1) 和 (2) 的比例不断增大, 且反应 (1) 增大幅度远大于 (2), 反应 (3) 受到抑制, 实现了氧的高效传递,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率不断增加; 但由于 ALC 浓度一定, 继续增加催化剂用量, 反应 (1) 达到一定程度不再继续增大, 反应 (2) 却继续增大, 从而导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  有效利用率小幅回落。

$\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对环氧化反应的影响: 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 Ti 活性中心结合是个快速过程, 所以低浓度时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  主要以反应 (1) 的形式参与反应, 实现了氧的有效传递. 随着其浓度的增大, 反应 (1), (2) 和 (3) 同时加快, 但 Ti 活性中心的数目一定, 氧的有效传递的已经达到平衡, 反应 (1) 不再加快, 继续增加其

浓度, 反应 (2) 和 (3) 逐步加快, 导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  有效利用率不断减小。

ALC 浓度对环氧化反应的影响: 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 Ti 活性中心的数目一定, 增大 ALC 的浓度时, 氧一直处于高效传递状态,  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应均是以 (1) 为主,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的有效利用率一直处于很高的水平。

分子筛中 Ti 含量对环氧化反应的影响: 随着分子筛中有效 Ti 含量的增加, 反应 (1) 和 (2) 的比例不断增大,  $\text{H}_2\text{O}_2$  并没有过量, 故反应 (1) 一直处于主导地位, 因而  $\text{H}_2\text{O}_2$  有效利用率也随之不断增大。

### 3 结论

通过考察不同反应条件对 Ti-MWW/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系催化 ALC 环氧化的影响, 探讨了该体系的反应动力学行为. 结果表明, 催化剂用量,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和底物浓度对反应的影响规律与 TS-1 相似, 但 Ti-MWW 骨架 Ti 含量对该反应的影响规律不同于 TS-1. 这可能是由于其 Ti 活性中心对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化能力与其进一步实现 ALC 氧化能力的不同所致。

#### 参 考 文 献

- 孙渝, 奚祖威, 曹国英. 石油与天然气化工 (Sun Y, Xi Z W, Cao G Y. *Chem Eng Oil Gas*), 1999, **28**: 246
- Wang Q F, Mi Zh T, Wang Y Q, Wang L. *J Mol Catal A*, 2005, **229**: 71
- 周颖, 王莅, 米镇涛. 分子催化 (Zhou Y, Wang L, Mi Zh T. *J Mol Catal (China)*), 2005, **19**: 468
- 熊勇, 张宇, 刘易, 杜泽学. 化工进展 (Xiong Y, Zhang Y, Liu Y, Du Z X. *Chem Ind Eng Progr*), 2006, **25**: 675

- 5 徐成华, 吕绍洁, 邓桂英, 邱发礼. 石油化工 (Xu Ch H, Lü Sh J, Deng G Y, Qiu F L. *Petrochem Technol*), 2002, **31**: 245
- 6 Gao H X, Lu G X, Suo J Sh, Li Sh B. *Appl Catal A*, 1996, **138**: 27
- 7 高焕新, 卢文奎, 陈庆龄. 催化学报 (Gao H X, Lu W K, Chen Q L. *Chin J Catal*), 2002, **23**: 3
- 8 汪玲玲, 刘月明, 张海娇, 吴海虹, 蒋咏文, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Wang L L, Liu Y M, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 656
- 9 Wang L L, Liu Y M, Xie W, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, He M Y, Wu P. *J Catal*, 2007, **246**: 205
- 10 姚明恺, 杨俊霞, 赵松, 刘月明, 吴海虹, 吴鹏. 催化学报 (Yao M K, Yang J X, Zhao S, Liu Y M, Wu H H, Wu P. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1271
- 11 谢伟, 刘月明, 汪玲玲, 吴鹏. 催化学报 (Xie W, Liu Y M, Wang L L, Wu P. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 502
- 12 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Catal*, 2001, **202**: 245
- 13 Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2003, **214**: 317
- 14 Wu P, Liu Y M, He M Y, Tatsumi T. *J Catal*, 2004, **228**: 183
- 15 Song F, Liu Y M, Wu H H, He M Y, Wu P, Tatsumi T. *Chem Lett*, 2005, **34**: 1436
- 16 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *Chem Lett*, 2000, **29**: 774
- 17 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 2897
- 18 Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. *Appl Catal A*, 2007, **327**: 22
- 19 Stare J, Henson N J, Eckert J. *J Chem Inf Model*, 2009, **49**: 833
- 20 Clerici M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, **129**: 159
- 21 Bellussi G, Carati A, Clerici M G, Maddinelli G. *J Catal*, 1992, **133**: 220
- 22 Clerici M G, Ingallina P. *J Catal*, 1993, **140**: 71