

Research
Frontiers of Chemical Engineering—Article

配位不饱和 Au-O-Ti³⁺活性位点的构建及其在低温丙烯气相环氧化反应中强化氢气效率的研究

宋钊宁^{a, #}, 闫昊^{a, #}, 袁俊聪^a, 马宏飞^b, 曹建琳^a, 王永祥^c, 王强^c, 彭冲^{d, *}, 邓风^c, 冯翔^{a, *}, 陈德^b, 杨朝合^a, 胡永康^d

^a State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China

^b Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim N-7491, Norway

^c State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, National Center for Magnetic Resonance in Wuhan, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China

^d State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2022

Revised 2 December 2022

Accepted 11 January 2023

Available online 15 March 2023

关键词

丙烯环氧化

H₂有效利用率

Au/Ti双功能催化剂

配位不饱和 Ti 位点

密度泛函理论

摘要

自1998年以来,人们广泛认为 Au/Ti 基催化剂的 Au-O-Ti⁴⁺位点是在相对高温条件下丙烯气相环氧化反应的活性位点,但该类催化剂的 H₂ 有效利用率普遍较低。本工作发现了一种在相对低温条件下丙烯气相环氧化反应的新活性位点 Au-O-Ti³⁺。值得注意的是,该活性位点主导反应时,最佳温度可从 200 °C 显著降低至 138 °C,并使催化剂保持前所未有的 43.6% 的 H₂ 有效利用率、90.7% 的环氧丙烷(PO)选择性和超过 100 h 的稳定性。本工作通过调整处理后 S-1 晶种中 Si-OH 和 Bu₃NH⁺ 的量,定量构建了 Au-O-Ti³⁺ 活性位点。并且利用原位紫外-可见光谱(operando UV-vis)技术研究了 Ti-OOH 反应中间体的动态演化过程,结果表明,在 Au-O-Ti³⁺ 活性位点上的 Ti-OOH 的生成速率比在 Au-O-Ti⁴⁺ 活性位点上的明显增高。此外,氨程序升温脱附(NH₃-TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)表征以及密度泛函理论(DFT)计算表明,在相对低温条件下, Au-O-Ti³⁺ 活性位点中配位不饱和 Ti³⁺ 位点促进了 Au 和 Ti³⁺ 之间的电子转移,从而增强了催化剂对 O₂ 的吸附能力,有效促进 H₂O₂ 的原位生成,并进一步促进活性中间体 Ti-OOH 的形成。本工作所报道的结果为强化丙烯直接气相环氧化反应的 H₂ 有效利用率提供了新的思路,而且为推进低温下丙烯直接气相环氧化反应的工业化开辟了新的机会。

©2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

环氧丙烷(PO)作为一种重要的有机原料,在化工行业中有着巨大的市场,它主要被用于制造聚醚多元醇、丙二醇和碳酸二甲酯等化工产品。利用丙烯、氢气(H₂)和氧气(O₂)来生产 PO 比传统 PO 生产方法更环保、更

简单、更可持续,可以摆脱对传统氯醇法和共氧化法工艺的依赖[1–2]。

自1998年首次报道金(Au)/二氧化钛(TiO₂)催化能催化 H₂ 和 O₂ 直接环氧化丙烯制备高选择性的 PO 以来[3],许多研究都致力于开发含 Au/含钛(Ti)载体催化剂[4–11]以强化该反应性能[12–13]。具有 Au-O-Ti⁴⁺ 活性位点

* Corresponding authors.

E-mail addresses: pengchong.fshy@sinopec.com (C. Peng), xiangfeng@upc.edu.cn (X. Feng).

These authors contributed equally to this work.

2095-8099/© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2023, 25(6): 144–156

引用本文: Zhaoning Song, Hao Yan, Juncong Yuan, Hongfei Ma, Jianlin Cao, Yongxiang Wang, Qiang Wang, Chong Peng, Feng Deng, Xiang Feng, De Chen, Chaohe Yang, Yongkang Hu. Engineering a Coordinatively Unsaturated Au-O-Ti³⁺ Structure Toward Unprecedented H₂ Efficiency for Low-Temperature Propene Epoxidation with H₂ and O₂. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.01.008>

的 Au/titanium silica-1 (TS-1) 催化剂由于具有良好的 C_3H_6 转化率 (>5.0%) 和较好的 PO 选择性 (>90%) 受到了广泛的关注。遗憾的是, Au/TS-1 催化剂的开发仍然受限于较低的 H_2 有效利用率 (最高仅约 22.7%) [6, 14–16]。因此, 对 Au/Ti 双功能催化剂活性位点的精确构建和对 Au-Ti 活性中心的协同效应的研究是解决上述问题的关键方法。

值得注意的是, 过氧化氢 (H_2O_2) 的原位生成和分解直接影响该反应的 H_2 有效利用率。目前被广泛接受的反应路径为: 首先, 在 Au 纳米颗粒上由 H_2 和 O_2 生成 H_2O_2 [17–18]; 随后, H_2O_2 扩散到附近的 Ti 活性位点生成 Ti-OOH 活性中间体, 将 C_3H_6 环氧化成 PO [19–21]。因此, 可以通过促进 Au 纳米颗粒与 Ti 活性位点之间的协同作用来提高 H_2 有效利用率。近年来, 有报道表明, 除了孤立的四面体 Ti^{4+} 物种外, 还存在其他 Ti 物种 [22–27] 可能是活化 H_2O_2 的活性位点。然而, 关于 Au 和配位不饱和 Ti^{3+} 位点对 H_2O_2 原位生成的协同作用的研究很少。沿着这条路线, 迫切需要精确地设计新的 Au/Ti 双功能位点, 以开发具有工业价值的用于丙烯直接环氧化反应的 Au/Ti 双功能催化剂。

在此, 我们设计了一种策略, 通过调控处理后的 S-1 晶种中 Si-OH 和 Bu_3NH^+ 的数量, 在新型 TS-1-cS 载体上定量构建配位不饱和 Ti^{3+} 活性位点。通过紫外-可见 (UV-vis) 光谱、原位傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 和密度泛函理论 (DFT) 计算, 证实了配位不饱和 Ti^{3+} 活性位点的存在促进了 Au 和 Ti 位点之间的电子转移, 从而促进了 Au-O- Ti^{3+} 活性位点的形成。与传统的 Au-O- Ti^{4+} 位点相比, 这类 Au-O- Ti^{3+} 活性位点更有利于 O_2 吸附, 从而可以有效促进 H_2O_2 的原位生成和活性中间体 Ti-OOH 的形成。结果表明, 在较低的反应温度下, Au/TS-1-cS 催化剂具有显著提高的 H_2 有效利用率 (43.6%)。本工作进一步提供了配位不饱和 Ti^{3+} 位点与 H_2 有效利用率之间合理的构效关系。本文报道的见解和方法为优化 TS-1 的配位不饱和 Ti^{3+} 结构的 H_2 有效利用率以实现新型低温丙烯环氧化开辟了新的机会。

2. 原料与方法

2.1. 催化剂的制备

S-1 晶种的合成遵循 Cundy 等 [28] 报道的方法。随后, S-1 晶种被不同浓度的正丁胺溶液 ($0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 进行进一步处理, 步骤如下: 将一定量的正丁胺 (99.5 wt%; 国药集团化学试剂有限公司) 和

2 g 已焙烧 S-1 晶种混合溶于 30 mL 去离子水中, 室温搅拌 30 min。将得到的混合溶液倒入晶化釜的聚四氟乙烯内衬中, 于 443 K 下晶化 1 天。晶化完成后, 取出晶化釜并冷却至室温, 随后将产物进行洗涤、离心、303 K 下干燥 24 h, 即可得到不同结构的 S-1 分子筛晶种。用 $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正丁胺蚀刻得到的 S-1 晶种记为 S-1-xM; 例如, S-1-0.6M 表示被 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正丁胺蚀刻的 S-1 晶种。

TS-1-cS 载体的制备方法: 5 g 正丁胺 (99.5 wt%) 和 3 g 四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 25 wt%; Sigma-Aldrich 化学公司, 美国) 混合溶于去离子水中, 室温搅拌 30 min。随后, 在上述混合物中加入 10 g 硅溶胶 (国药集团化学试剂有限公司)。同时, 将 0.4 g 钛酸四丁酯 (TBOT, 99 wt%; 国药集团化学试剂有限公司) 溶于 20 mL 异丙醇 (IPA, 99.5 wt%; 国药集团化学试剂有限公司)。随后将含钛混合物滴加到含硅混合物中, 充分搅拌。之后, 将 1 g 上述处理过的 S-1 晶种加入至上述混合物中。将最终得到的混合溶液倒入晶化釜的聚四氟乙烯内衬中, 于 443 K 下水热晶化 3 天。最后, 晶化完成后, 取出晶化釜并冷却至室温, 随后将产物进行洗涤、离心、393 K 下干燥 12 h 并于 823 K 下焙烧 6 h, 即可得到 TS-1-uncS 分子筛。用 S-1-xM 晶种制备的 TS-1-cS 载体记为 TS-1-cS-xM。例如, TS-1-cS-0.6M 表示用 S-1-0.6M 晶种制备的 TS-1-cS 载体。此外, 采用 Khomane 等 [29] 开发的水热法合成了具有相同 Si/Ti 比的传统 TS-1 载体。

采用沉积-沉淀法制备了一系列 Au/TS-1-cS 催化剂, Au 负载均为 0.10 wt% [30]。将 0.2 g 四水合氯金酸 ($HAuCl_4\cdot 4H_2O$, 99.99%; Sigma-Aldrich 化学公司, 美国) 溶解在 50 mL 去离子水中, 随后将 0.5 g TS-1-cS 粉末搅拌溶解于上述溶液中。随后, 向混合溶液中滴加 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH (国药集团化学试剂有限公司) 溶液, 以维持溶液的 pH 为 6.5~7.5 并持续在室温下搅拌 9 h, 然后使用冰水对上述溶液进行离心洗涤 ($5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 离心 5 min), 并将沉积沉淀 Au 后的催化剂在 298 K 下抽真空干燥过夜, 即可得到所需 Au-Ti 催化剂。

2.2. 表征

在 Varian Unity INOVA (600 MHz) 光谱仪 (Varian, 美国) 上采集了 ^{29}Si (MAS) 核磁共振 (NMR) 测量数据。紫外吸收光谱在日本岛津牌 UV-2400 紫外可见光自动记录仪上进行测定, 扫描范围为 200~800 nm, 采用 $BaSO_4$ 压片作为测试背景。催化剂表面酸性位点的数量和强度采用美国 Micromeritics II 2920 型高性能全自动化学吸附仪进行测试。XRD 表征在 Panalytical 公司的 X'Pert PRO

MPD型X射线衍射仪上完成,采用Cu靶K α 射线($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)作为入射光源,管电压为40 kV,管电流为40 mA。 ^{31}P MAS NMR实验在9.4 T Bruker AVANCE III光谱仪(Bruker, 瑞士)上进行,使用4 mm转子,旋转频率为10 kHz(^{31}P 的拉莫尔频率为161.7 MHz)。脉冲宽度为3.0 μs ,对应 $\pi/2$ 翻转角,循环延迟为30 s,共扫描1024次,采集单脉冲 ^{31}P MAS NMR谱。采用日本JEOL JSM-2100F型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察催化剂内部的孔道结构以及负载的Au纳米颗粒的尺寸及晶格参数,采用Nano Measurer软件统计样品颗粒尺寸。Operando紫外可见光谱在AvaSpec-2048光谱仪(Avantes, 荷兰)上收集,配备了透射dip探针。在配备液氮冷却的HgCdTe(MCT)探测器的Nicolet iS20仪器(Thermo, 美国)上进行原位FT-IR光谱表征。催化剂负载的Au及载体中的Ti元素的结合能、价态、含量等信息采用美国ThermoFisher Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪进行测定,所有数据在分析前都以C1s(284.6 eV)为基准进行结合能校正,采用XPS Peak软件进行分峰拟合。

2.3. 催化性能测试

丙烯直接气相环氧化反应是在连续流动固定床反应器中进行的,反应管为内径8 mm的石英材质反应管。第一步反应管内填入适量石英棉以及0.15 g待测试催化剂,随后通原料混合气,经流量计后从反应器顶端通入反应管,原料气组成及占比为: $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 3.5 : 3.5 : 3.5 : 24.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,空速为 $14\,000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些条件与文献[1-4,14-15,19,25,29]相同。随后,对Au/TS-1-cS系列催化剂在138 $^\circ\text{C}$ 的较低反应温度下进行了测试。通过两台气相色谱仪对反应产物及未反应的原料进行在线分析,色谱型号为GC112A,检测器分别为FID、TCD,色谱柱类型分别为Porapak T和5A分子筛/Porapak Q。反应物 H_2 和 C_3H_6 的转化率及主产物PO的选择性通过以下公式计算:

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{ conversion} = (n_{\text{C}_3\text{-oxy}} + 2/3n_{\text{ethanal}} + 1/3n_{\text{CO}_2}) / n_{\text{C}_3\text{H}_{6,\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{PO selectivity} = n_{\text{PO}} / (n_{\text{C}_3\text{-oxy}} + 2/3n_{\text{ethanal}} + 1/3n_{\text{CO}_2}) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{H}_2 \text{ selectivity} = n_{\text{PO}} / n_{\text{H}_{2,\text{conv}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $n_{\text{C}_3\text{-oxy}}$ 、 n_{ethanal} 、 n_{CO_2} 、 $n_{\text{C}_3\text{H}_{6,\text{in}}}$ 、 n_{PO} 、 $n_{\text{H}_{2,\text{conv}}}$ 分别代表 C_3 氧化物、乙醛、 CO_2 、 C_3H_6 初始、PO、转化的 H_2 的摩尔流量。

2.4. 密度泛函理论计算

所有计算均使用Materials Studio 8.0的DMol3模块进行。采用M06-L形式的元广义梯度近似(meta-GGA)来描述相关和交换效应,采用双数值加极化(DNP)来考察

电子极化效应。为了提高计算中的电子收敛精度,我们采用了0.005Ha的Brillouin-zone积分。用零点振动能(ZPE)对所有能量进行了校正。位移、梯度和总能量的允许偏差分别为0.0005 nm、 $4.35 \times 10^{-17} \text{ J} \cdot \text{nm}^{-1}$ 和 $4.35 \times 10^{-23} \text{ J}$ 。在计算过程中,采用46T TS-1模型(T代表Si或Ti)来表示MFI结构的钛硅分子筛。在TS-1-Ti $^{4+}$ 模型中,T12被一个Ti原子取代,形成完美的四配位钛种(Ti $^{4+}$)结构。对于TS-1-Ti $^{3+}$ 模型,当T12被Ti原子取代时,加入两个-OH基团,形成一种配位不饱和的六配位Ti $^{3+}$ 结构。然后,在TS-1-Ti $^{4+}$ 和TS-1-Ti $^{3+}$ 上支持Au $_4$ 簇,形成Au $_4$ /TS-1-Ti $^{4+}$ 和Au $_4$ /TS-1-Ti $^{3+}$ 模型。结合能(BE)或吸附能的计算公式如下:

$$E_a = E_{\text{sub+mod}} - E_{\text{sub}} - E_{\text{mod}} \quad (4)$$

式中, E_{mod} 、 E_{sub} 、 $E_{\text{sub+mod}}$ 、 E_a 分别为裸模型的能量、吸附或结合底物的能量、计算模型上底物的总能量、吸附物的吸附能。

3. 结果与讨论

3.1. 一种新的定量构建配位不饱和Ti $^{3+}$ 位点的策略

本工作开发了一系列可调控的配位不饱和Ti $^{3+}$ 位点的钛硅分子筛载体(TS-1-cS)作为锚定金前驱体的双功能催化剂。通过调节S-1晶种的性质,制备了Ti $^{3+}$ 含量可控的TS-1-cS载体。首先对S-1晶种的物化性质进行了表征。不同浓度(0.6 mol \cdot L $^{-1}$ 、1.2 mol \cdot L $^{-1}$ 和1.8 mol \cdot L $^{-1}$)正丁胺处理S-1晶种的 ^{29}Si MAS NMR谱如图1(a)所示。在-102 ppm处的Q3峰属于(SiO) $_3$ SiOH基团,在-111 ppm处的Q4峰属于Si(OSi) $_4$ 基团,而在-114 ppm处的Q4峰属于单斜结构。Q3/Q4表示S-1晶种中(SiO) $_3$ SiOH的相对含量。由图1(b)可以看出,0.6 mol \cdot L $^{-1}$ 正丁胺处理后的S-1的Q3/Q4比值为0.205。随着正丁胺浓度的增加,S-1晶种的相对Q3/Q4比值呈上升趋势,表明S-1晶种的Si-OH比例有规律地增加,经1.8 mol \cdot L $^{-1}$ 正丁胺处理后的S-1的相对Q3/Q4比值达到0.410。因此,用不同浓度的正丁胺处理S-1晶种会产生不同的Si-OH相对含量。

通过无机元素分析测定S-1种子中N元素的含量,对正丁胺与S-1晶种的相互作用量进行了表征。结果表明,S-1-0.6 M、S-1-1.2 M和S-1-1.8 M晶种中N元素含量分别为0.89%、1.17%和1.35%,表明正丁胺与S-1晶种的相互作用随着正丁胺浓度的增加而增强。通过 N_2 物理吸附表征研究了不同浓度正丁胺处理后S-1晶种的孔结构。结果如附录A中的表S1所示,S-1-xM晶种的比表面积和孔体

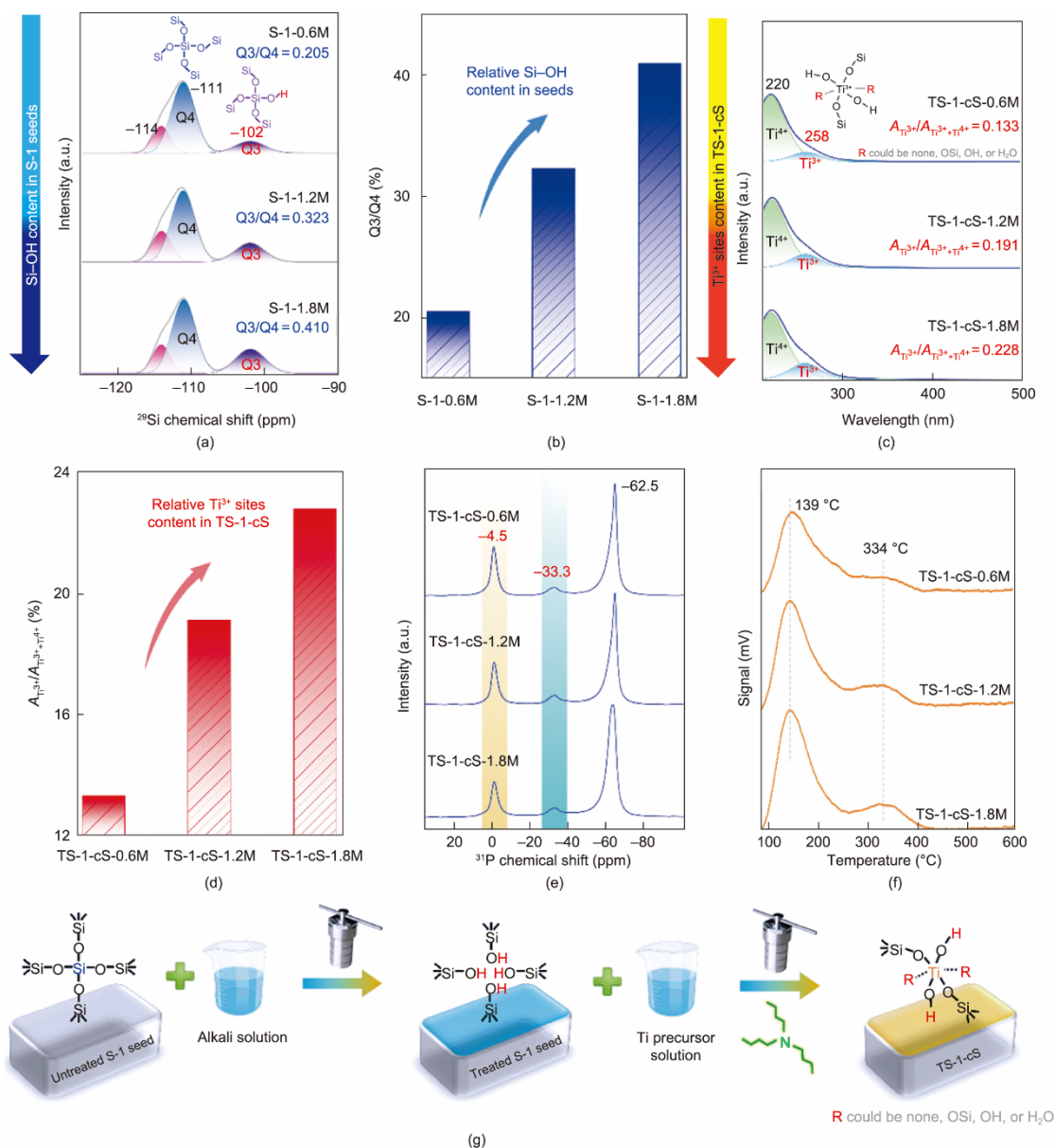


图 1. (a) 不同浓度正丁胺处理后 S-1 晶种的 ^{29}Si MAS NMR 谱图。(b) S-1 晶种中 ^{29}Si MAS NMR 谱图中的相对 Q3/Q4 比。相应 TS-1-cS 的紫外可见光谱 (c)、 ^{31}P MAS NMR (d) 和 NH_3 -TPD 谱图 (e)。(f) TS-1-cS 载体紫外可见光谱中 $\text{ATi}^{3+}/\text{ATi}^{3+}+\text{Ti}^{4+}$ 的相对比值。(g) TS-1-cS 合成机理示意图。

积随着正丁胺处理浓度的增加而增大。晶种孔隙结构的差异会导致 Si-OH 缺陷位点含量的变化，这与 ^{29}Si MAS NMR 得到的结果一致。此外，附录 A 中的图 S1 显示了三种 S-1 晶种的透射电子显微镜 (TEM) 图像，结果表明三种 S-1 晶种的平均晶体尺寸非常相似，约为 140 nm，排除了晶种的粒径影响。上述 S-1 晶种用于合成 TS-1-cS。

采用电感耦合等离子体 (ICP)、UV-vis、 ^{31}P MAS NMR 和 NH_3 -TPD 表征等方法，对 TS-1-cS 样品的 Ti 物种存在形式和酸性质进行了详细研究。TS-1-cS-0.6M、TS-1-cS-1.2M 和 TS-1-cS-1.8M 的 Ti 含量分别为 2.07%、2.10% 和 2.08%，说明三种载体的 Ti 含量基本相同。图 1 (c) 所示的 UV-vis 光谱显示了一系列 TS-1-cS 分子筛样品中 Ti 物

种的存在形式。在 220 nm 处的吸收峰为 MFI 骨架中存在孤立的四配位 Ti^{4+} 物种，258 nm 处的吸收峰为五/六配位 Ti^{3+} 物种 [22,25] (配位不饱和 Ti 物种)。因此，归一化面积比 $A_{258\text{ nm}}/A_{220\text{ nm}+258\text{ nm}}$ 可代表 $A_{\text{Ti}^{3+}}/A_{\text{Ti}^{4+}+\text{Ti}^{3+}}$ ，即可以作为反映 Ti^{3+} 物种相对含量占比的描述符。如图 1 (d) 所示，随着 S-1 晶种中 Si-OH 含量的增加，相应的 TS-1-cS 样品中的 $A_{\text{Ti}^{3+}}/A_{\text{Ti}^{4+}+\text{Ti}^{3+}}$ 从 0.133 逐渐增加到 0.228，说明从 TS-1-cS-0.6M 到 TS-1-cS-1.8M 分子筛，配位不饱和和 Ti^{3+} 物种相对含量呈现有规律的增加趋势。这一结果与 3.3 节的 XPS 结果一致。

此外，还可以通过分子筛上三甲基膦 (TMP) 的不同磷信号来区分不同钛种。图 1 (e) 为吸附在 TS-1-cS 系

列样品上的TMP的 ^{31}P MAS NMR谱图。由于TS-1-cS样品的Brønsted酸性性质, -4.5 ppm处的共振峰归因于吸附在Si-OH-Ti、Ti-OH或Si-OH位点上的TMP [31–33]。在 -33.3 ppm处的共振峰属于与配位不饱和Ti位点结合的TMP [34–35], 而在 -62.5 ppm处的共振峰属于物理吸附的TMP [36]。从TS-1-cS-0.6M至TS-1-cS-1.8M, 配位不饱和Ti位点的相对数量 ($A_{-33.3\text{ ppm}}/A_{-33.3\text{ ppm}+(-4.5\text{ ppm})}$) 呈规律性上升趋势。结合前文的UV-vis表征结果, 可以发现 Ti^{3+} 的变化趋势与配位不饱和Ti位点的变化趋势相匹配, 证明配位不饱和位点主要由 Ti^{3+} 物种组成。

此外, 采用图1 (f) 所示的 NH_3 -TPD进一步表征了上述TS-1-cS系列分子筛样品的酸强度。所有TS-1-cS分子筛样品均出现两个 NH_3 解吸峰, 解吸温度分别为 139 °C和 334 °C, 归属于弱酸位点[37–38]。虽然三个TS-1-cS分子筛样品的解吸温度相同, 但其峰强度相差较大。从TS-1-cS-0.6M到TS-1-cS-1.8M分子筛样品, 弱酸位点的数量呈现出规律性的上升趋势, 进一步佐证了配位不饱和的 Ti^{3+} 物种含量的变化趋势。

随后本研究深入分析了TS-1-cS分子筛的合成机理, 合成机理示意图如图1 (g) 所示。据报道, 在水热合成过程中, 晶种骨架中的Si原子与前驱体溶液中的Ti原子会发生同晶取代[39–41]。因此, 可以假设晶种骨架中Si-OH空位含量越高, TS-1-cS分子筛中通过同晶取代得到的Ti-OH空位含量越高。同时, S-1晶种经正丁胺处理后, 表面接枝了在强碱环境下由正丁胺转化而来的 Bu_3NH^+ 离子[42]。因此, 由于TPAOH的用量不足, 晶种表面的四面体结构的 Bu_3NH^+ 离子在TS-1-cS分子筛的合成过程中也可以起到模板剂的辅助引导作用[43]。但是, 由于Ti离子半径大[44], 导致含钛四面体结构不稳定, 因此具有弱模板效应的 Bu_3NH^+ 离子会更倾向于诱导Ti前驱体形成配位不饱和的 Ti^{3+} 物种[45]。综上所述, S-1晶种中的Si-OH空位和 Bu_3NH^+ 离子在TS-1-cS分子筛的合成过程中可诱导配位不饱和 Ti^{3+} 物种的形成。

3.2. Au-O-Ti $^{3+}$ 活性中心的低温丙烯环氧化性能

本节研究了Au/TS-1-cS系列催化剂在 138 °C低温丙烯直接环氧化反应中的催化性能 (图2), 该反应温度远低于传统的 200 °C反应温度。Au/TS-1-cS-0.6M催化剂是配位不饱和 Ti^{3+} 物种组分最少的催化剂, 其PO生成速率仅为 $75.4\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, H_2 利用效率为 29.8% 。显然, 随着配位不饱和 Ti^{3+} 物种含量的增加, Au/TS-1-cS系列催化剂的PO生成速率和 H_2 利用效率呈逐渐上升的趋势, 当配位不饱和 Ti^{3+} 物种的含量增加到最大值时, Au/TS-1-cS-1.8M

催化剂的PO生成速率和 H_2 有效利用率同样达到最高值, 分别为 $140.7\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 43.6% 。值得一提的是, 在 138 °C的较低反应温度下, Au/TS-1-cS-1.8M稳定的高PO生成速率与常规Au/TS-1催化剂在 200 °C的较高反应温度下的PO生成速率 ($155.1\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) 相当 (附录A中的图S2)。此外, 在低温下用 H_2 和 O_2 直接环氧化丙烯时, H_2 有效利用率达到 43.6% 是前所未有的。然而, 随着配位不饱和 Ti^{3+} 的含量进一步增加, Au/TS-1-cS-2.4M的PO生成速率和 H_2 有效利用率呈现火山型趋势, 这可能是因为过多的 Ti^{3+} 位点反而会加剧PO的开环副反应。此外, 根据Au/TS-1-cS催化剂在 138 °C下反应 40 h后的热重分析 (TGA) 和导数热重分析 (DTG) 曲线 (附件A中的图S3), Au/TS-1-cS催化剂的优异稳定性可能是由于TS-1-cS载体的独特结构抑制了焦炭的形成, 从而增强了传质能力, 该内容已在之前的工作中详述[15,46–47]。

此外, 从图2 (d) 中可以看出, 所有催化剂的PO选择性都在 91% 左右, 说明在低温丙烯环氧化反应中, 配位不饱和 Ti^{3+} 位点对副反应的发生不是很敏感。如附录A中的图S4所示, 随着反应温度从 138 °C升高到 168 °C, PO的选择性和 H_2 有效利用率迅速下降, 而PO的生成速率不断上升, 表明 H_2O_2 的原位生成速率持续增加, 但 H_2O_2 分解成 H_2O 的比例过高, 导致 H_2 有效利用率直线下降。由此产生的大量 H_2O 可引起PO的开环副反应。随着反应温度继续升高至 200 °C, PO的生成速率、PO的选择性和 H_2 有效利用率均进一步迅速下降, 副反应占主导地位。

在不同反应温度下, 通过原位FT-IR表征分析了不同配位不饱和 Ti^{3+} 含量Au/TS-1-cS催化剂对PO分解能力的差异, 结果如图3所示。 2976.4 cm^{-1} 、 2938.6 cm^{-1} 和 2886.7 cm^{-1} 的波段属于双齿丙氧基的C—H拉伸振动, 这可能是PO在酸性Ti位点分解的结果[17,48]。 1720 cm^{-1} 处的波段属于含有C=O基团的氧化物 (即丙酮、丙醛或丙烷) 的C=O拉伸振动, 这也可能是由PO分解产生的[48]。然而, 在 1720 cm^{-1} 处, 三种催化剂之间没有观察到显著差异 (附录A中的图S5), 这是因为PO在酸性Ti位点分解产生的主要副产物是双齿丙氧基物质, 而不是氧化物。

随着反应温度从 140 °C升高到 200 °C, 各样品中双齿丙氧基种类的含量均有所增加, 说明PO分解随反应温度的升高而加剧。此外, 值得注意的是, 在较低的反应温度下 (如 140 °C), 催化剂中配位不饱和 Ti^{3+} 位点的含量对PO分解的影响不大, 这一发现表明低温可以显著抑制 H_2O_2 的分解, 显著抑制 Ti^{3+} 酸性位点上C—O和C—C键的断裂[25,38,49–50]。

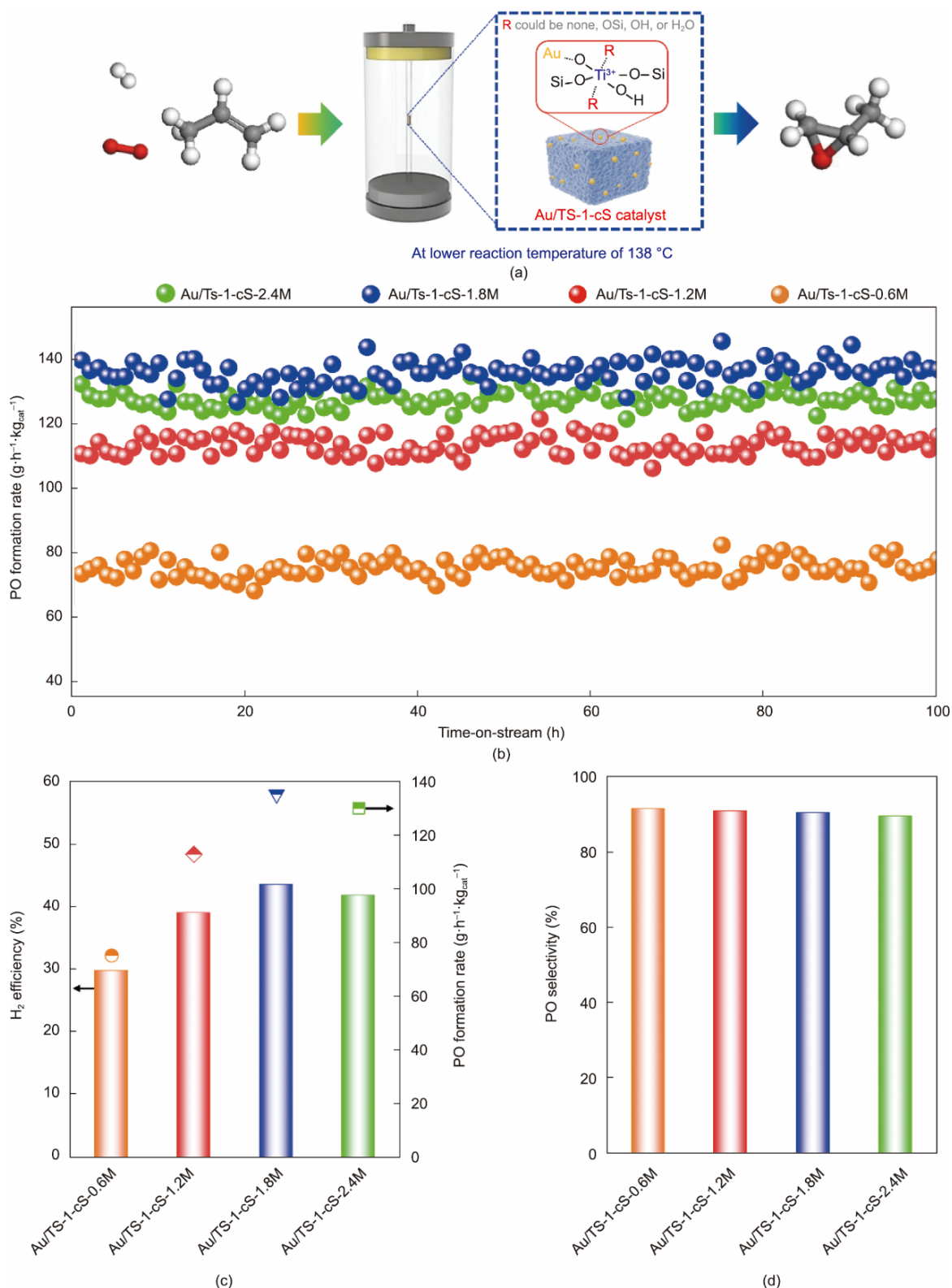


图2. Au/Ts-1-cS-0.6M、Au/Ts-1-cS-1.2M、Au/Ts-1-cS-1.8M和Au/Ts-1-cS-2.4M催化剂在138 °C低温下的反应过程图 (a)、PO生成率 (b)、H₂有效利用率 (c) 和PO选择性 (d)。

值得注意的是，H₂有效利用率是影响该反应催化性能的重要因素[25,51–52]。由于H₂有效利用率的提高，Au/Ts-1-cS催化剂更有效地形成Ti-OOH和随后的PO。较

高的H₂有效利用率可能同时受到Au活性位点和配位不饱和和Ti³⁺活性位点的影响[53–55]。因此，初步推测配位不饱和和Ti³⁺可能促进金属-载体相互作用，从而促进H₂O₂的形

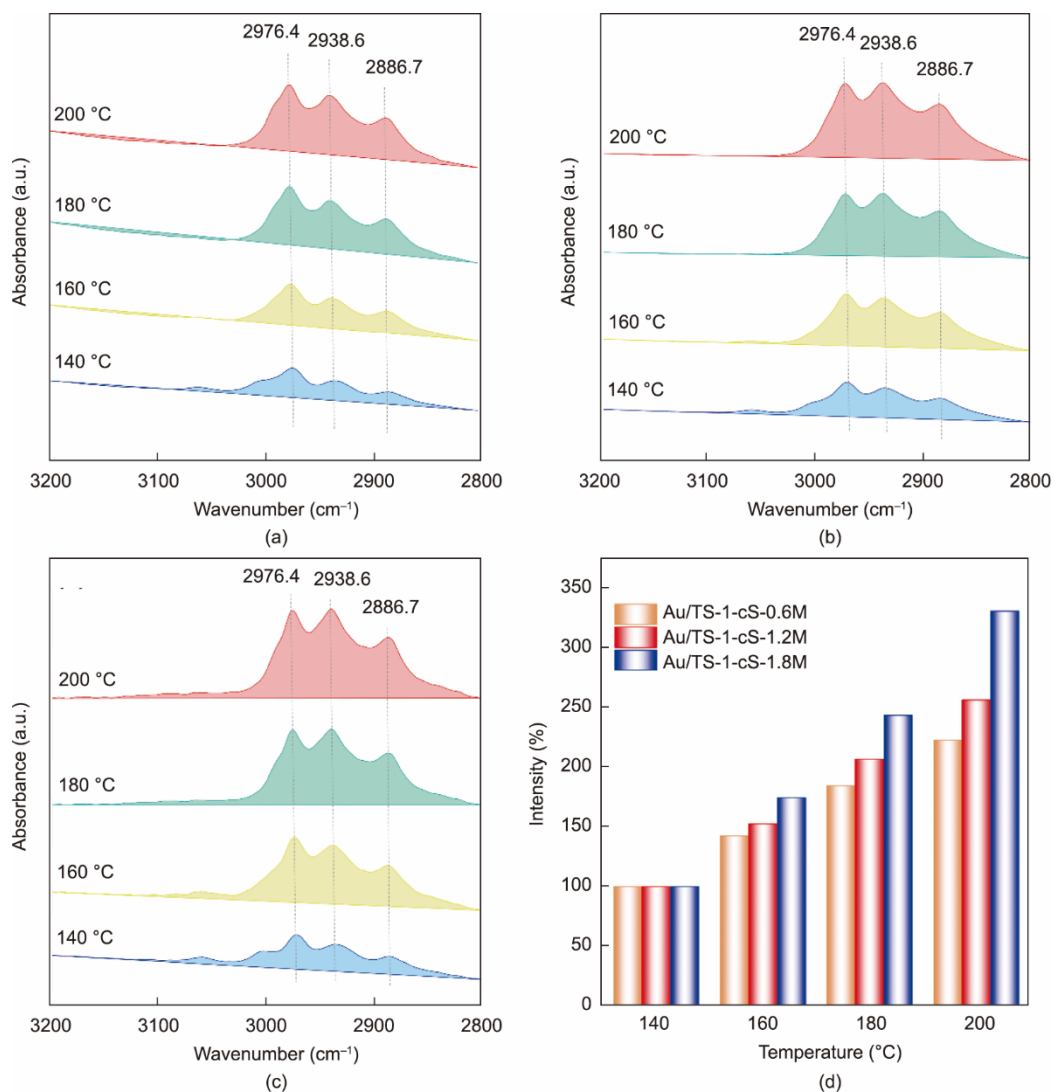


图3. 丙烯环氧化真实反应条件下 ($C_3H_6 : H_2 : O_2 : N_2 = 1 : 1 : 1 : 7$) 的 Au/TS-1-cS-0.6M (a)、Au/TS-1-cS-1.2M (b) 和 Au/TS-1-cS-1.8M (c) 催化剂的原位 FT-IR 光谱结果以及三种 Au/TS-1-cS 催化剂在不同反应温度下双丙氧基组分原位 FT-IR 峰强度 (d)。

成。这个推测将在 3.3 节中详细讨论。

3.3. 配位不饱和和 Ti^{3+} 强化 H_2 有效利用率的内在原因研究

H_2 有效利用率是丙烯直接气相环氧化反应体系的关键指标。根据最近的研究[25,56–58]，该反应体系的 H_2 有效利用率定义为生成 PO 的摩尔数与转化 H_2 的摩尔数之比。对于 Au-O-Ti 双功能活性位点，Au 和 Ti 两种物质都能影响催化性能。在 Au 纳米颗粒上由 H_2 和 O_2 原位生成 H_2O_2 是该反应的关键步骤。因此，我们首先研究催化剂中 Au 的物理化学性质，以阐明催化剂活性和 H_2 有效利用率变化的内在原因 (图 4)。ICP 结果表明，Au/TS-1-cS-0.6M、Au/TS-1-cS-1.2M 和 Au/TS-1-cS-1.8M 催化剂的 Au 负载量均为 0.1 wt%，表明三种催化剂的 Au 负载量相近。考虑到 Au 纳米颗粒的粒径效应也可能是影响反应性能的关键因素[4,7,16,59–60]，采用 HRTEM 研究 Au/TS-1-cS 系

列催化剂中 Au 纳米颗粒的尺寸分布和晶格间距。从图 4 (a) ~ (c) 可以看出，所有催化剂的 Au 纳米颗粒的平均尺寸相近 (均约 3.0 nm)，这可以消除 Au 颗粒粒径效应对催化性能的影响[2,61–65]。此外，由图 4 (d) ~ (f) 可知，三种催化剂中 Au 纳米颗粒的晶格间距均为 0.23 nm，对应于 Au(111) 晶面，这是 Au 纳米颗粒的稳定表面。

影响反应性能的其他关键因素包括载体的结构性质。图 4 (g) ~ (i) 显示，所有样品均为长方体形状，平均晶粒尺寸相似，约为 $150 \text{ nm} \times 120 \text{ nm} \times 105 \text{ nm}$ ，这是由于合成条件相似所致。这些结果可以消除分子筛晶体形貌和尺寸对催化性能的影响。图 4 (j)、(k) 为三种 TS-1-cS 载体的 XRD 谱图。很明显，所有 TS-1-cS 系列载体都表现出 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 8.9° 、 23.2° 、 23.8° 、 24.3° 特征峰，这与典型 MFI 拓扑结构的特征峰相吻合。此外，三种 TS-1-cS 载体在 $2\theta = 24.3^\circ$ 处出现的特征峰均呈现单峰衍射，表明三个

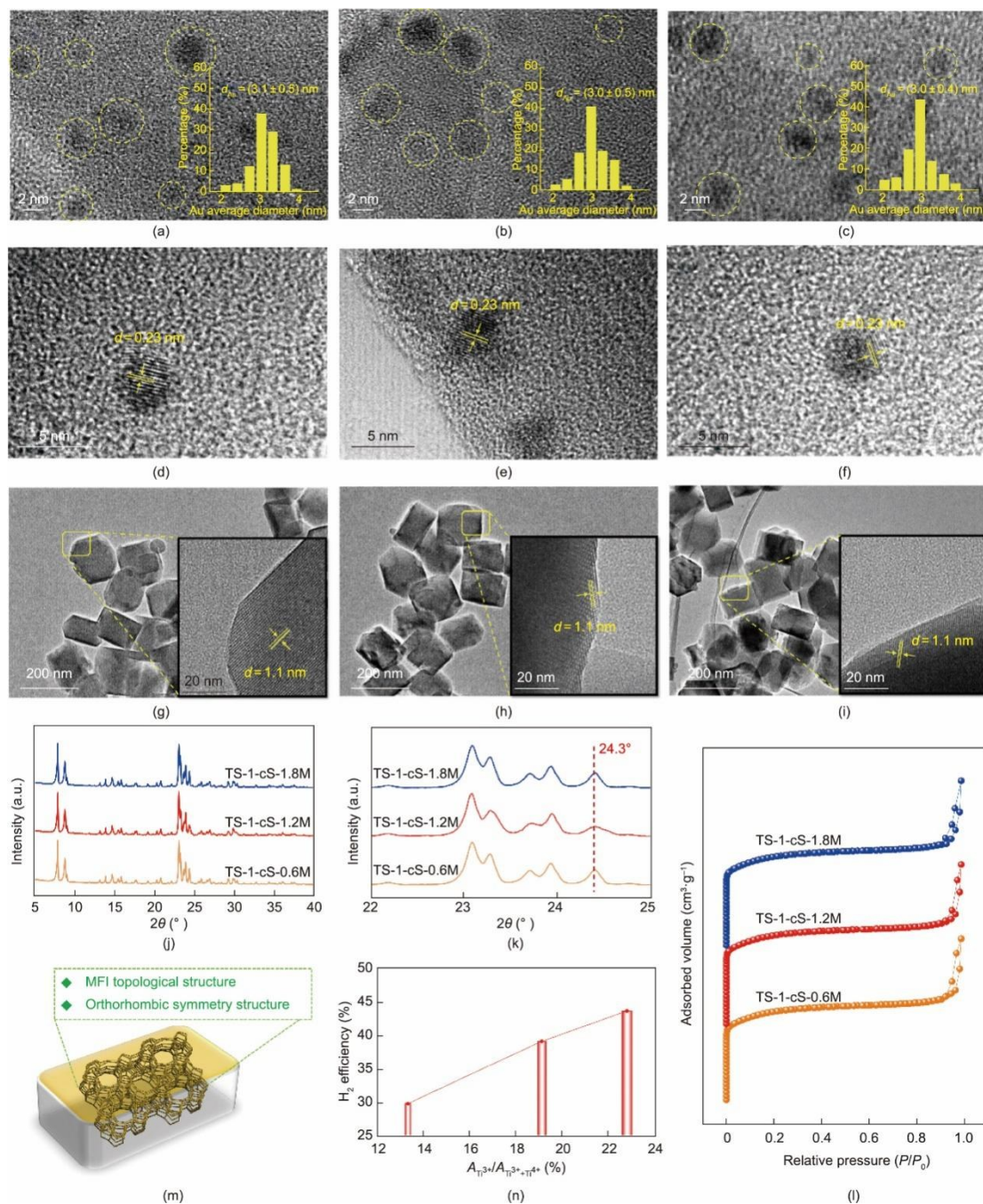


图4. Au/TS-1-cS-0.6M (a, d)、Au/TS-1-cS-1.2M (b, e) 和 Au/TS-1-cS-1.8M (c, f) 催化剂的HRTEM图像和Au粒径分布。Au/TS-1-cS-0.6M (g)、Au/TS-1-cS-1.2M (h) 和 Au/TS-1-cS-1.8M (i) 催化剂的TEM图像、TS-1-cS载体的XRD谱图 (j, k) 和晶体结构图 (l)。TS-1-cS载体的N₂吸附-脱附等温线 (m)。配位不饱和Ti³⁺位点含量与H₂有效利用率的关系 (n)。

样品形成了正交晶系分子筛而非单斜晶系，这意味着钛成功进入所合成的TS-1-cS系列载体骨架当中[66]。且三者的特征峰强度均较强且彼此间无明显差异，表明三个样品结晶度较高，结晶度相近，并且相态较纯，可以排除分子筛结晶度对催化性能的影响。

Au/TS-1-cS-0.6M、Au/TS-1-cS-1.2M 和 Au/TS-1-cS-1.8M的N₂物理吸附结果如图4 (l) 和附录A中的表S2所示。可以看出，根据IUPAC的分类，三个样品的N₂吸附-

脱附等温线均为IV型等温线，属于典型的介观结构材料。此外，随着S-1-xM晶种的变化，三个样品的比表面积和总孔体积却变化不明显，可以排除孔结构对催化性能的影响。综上所述，在排除Au纳米颗粒的尺寸效应、TS-1-cS分子筛载体的结晶度、晶体结构、形貌、孔结构影响后，可以基本断定影响催化性能H₂有效利用率的关键因素为Ti活性物种的存在形式和金属-载体的相互作用。因此，进一步研究了配位不饱和Ti³⁺位点的含量与H₂有效利用率

的关系, 结果如图4 (n) 所示, 呈现出明显的线性关系。

假设在Au/Ti基催化剂中, Au活性位点周围存在两种Ti物种: 一种Au活性位点与孤立的四配位 Ti^{4+} 物种相邻[6]; 另一种与配位不饱和和 Ti^{3+} 物种相邻。人们普遍认为, 在传统Au-O- Ti^{4+} 位点周围形成的 H_2O_2 可以迁移到附近的 Ti^{4+} 位点上形成Ti-OOH中间体。然而, 基于Au/TS-1-cS系列催化剂的催化性能和结构参数, 我们认为在配位不饱和和Au-O- Ti^{3+} 位点上Ti-OOH中间体的形成速率高于传统Au-O- Ti^{4+} 位点。我们采用Operando紫外可见光谱、XPS和DFT等方法来研究不同Au-O-Ti位点与 H_2 有效利用率之间的构效关系。采用Operando紫外可见光谱法分析了Au/TS-1-cS-0.6M、Au/TS-1-cS-1.2M和Au/TS-1-cS-1.8M三种不同配位不饱和和 Ti^{3+} 含量催化剂在真实反应条件下Ti-OOH中间体的变化。图5显示了不同反应温度下Ti-OOH中间体的不同峰强度, 其出现在约360 nm处[67]。在60~140 °C范围内, 各Au/TS-1-cS催化剂的Ti-OOH生成速率均随反应温度的升高而升高。Ti-OOH中间产物生成速率随着配位不饱和和 Ti^{3+} 位点含量的升高而升高。配位不饱和和 Ti^{3+} 位点含量最高的Au/TS-1-cS-1.8M催化剂在60~140 °C范围内Ti-OOH中间产物生成速率最高, 这与Au/TS-1-cS-

1.8M催化剂在138 °C温度下 H_2 有效利用率和PO生成速率最高有必然关系。推测其优异的Ti-OOH生成速率来源于Au-O- Ti^{3+} 双功能活性位点, 它可以有效地促进 H_2O_2 的生成和活性Ti-OOH中间体的进一步形成。Au-O- Ti^{3+} 双功能活性位点的形态如图5 (a) 所示, 其中, R主要表示 Ti^{3+} 的所有可能类型。基于不同Au/TS-1-cS催化剂的催化性能, 不同S-1晶种的使用可能只会改变优势R基团的数量, 而不会改变R基团的类型。

为了证实配位不饱和 Ti^{3+} 位点可以锚定Au前驱体形成Au-O- Ti^{3+} 双功能活性位点, 采用XPS验证了Au和Ti之间的相互作用。图6为新鲜Au/TS-1-cS-0.6M、Au/TS-1-cS-1.2M和Au/TS-1-cS-1.8M催化剂的Ti 2p和Au 4f的XPS光谱。其中, 图6 (a) ~ (c) 为三个催化剂的Ti 2p详细拟合谱图, 对于每个价态的Ti, 都存在两个光谱峰, 两峰间隔约5.7 eV, 分别对应 $2p_{1/2}$ (较高结合能) 和 $2p_{3/2}$ (较低结合能) 自旋轨道态, 且 $2p_{1/2}$ (较高结合能) 和 $2p_{3/2}$ (较低结合能) 的峰强度比为1/2。基于之前的研究, 当Ti $2p_{1/2}$ 的结合能为465.73 eV、Ti $2p_{3/2}$ 的结合能为460.03 eV时, 代表分子筛骨架中四配位 Ti^{4+} 物种的光谱峰, 而当Ti $2p_{1/2}$ 的结合能为463.72 eV、Ti $2p_{3/2}$ 的结合能为458.02 eV

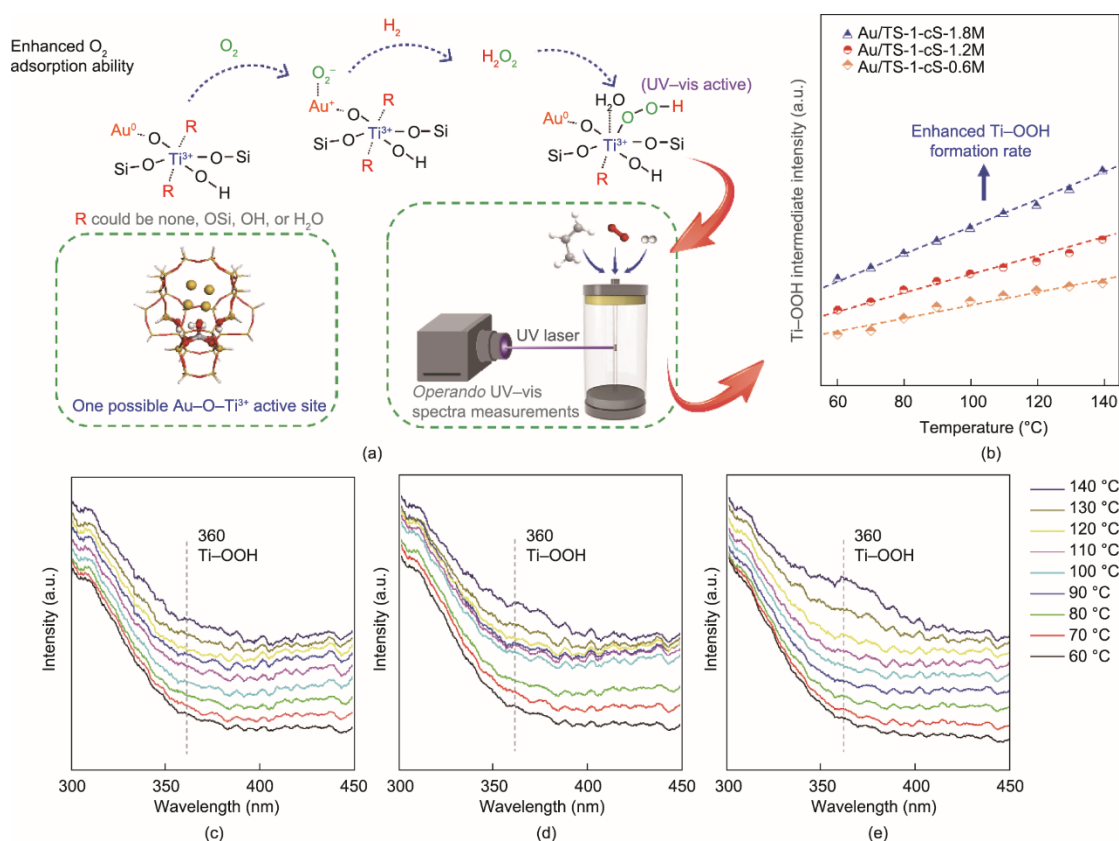


图5. 不同反应温度下Au/TS-1-cS-0.6M、Au/TS-1-cS-1.2M和Au/TS-1-cS-1.8M催化剂的可能反应路径及Ti-OOH活性中间体的峰强度 (a)。Au/TS-1-cS-0.6M (b)、Au/TS-1-cS-1.2M (c)和Au/TS-1-cS-1.8M (d)催化剂的原位紫外可见光谱图。

时, 代表在分子筛骨架内或骨架外的配位不饱和的 Ti^{3+} 物种的光谱峰[25,51,68]。通过对比三个催化剂的XPS光谱图发现, Au/TS-1-cS-0.6M催化剂中代表的配位不饱和的 Ti^{3+} 物种的光谱峰强度最低, Au/TS-1-cS-1.2M催化剂的光谱峰强度居中, 而Au/TS-1-cS-1.8M催化剂的光谱峰强度最高, 三个载体内配位不饱和的 Ti^{3+} 物种的含量增加的趋势与3.1节中的UV-vis、 ^{31}P MAS NMR和 NH_3 -TPD表征结果中 Ti^{3+} 物种含量增加趋势相同。此外, 从光谱图中可以看出, 随着Au/TS-1-cS-0.6M催化剂到Au/TS-1-cS-1.8M催化剂, 所有价态的Ti物种逐渐向更低结合能的方向迁移, 这意味着Au/TS-1-cS-1.8M催化剂的Ti物种相对更容易得到电子。

图6 (d) ~ (f) 为三个催化剂的Au 4f详细拟合谱图, 对于每个价态的Au, 都存在两个光谱峰, 两峰间隔约3.7 eV, 分别对应 $4f_{5/2}$ (较高结合能) 和 $4f_{7/2}$ (较低结合能) 自旋轨道态, 且 $4f_{5/2}$ (较高结合能) 和 $4f_{7/2}$ (较低结合能) 的峰强度比为3/4。基于之前的研究, 当Au $4f_{5/2}$ 的结合能为87.25 eV、Au $4f_{7/2}$ 的结合能为83.55 eV时, 代表 Au^0 的光谱峰, 当Au $4f_{5/2}$ 的结合能为88.42 eV、Au $4f_{7/2}$ 的结合能为84.72 eV时, 代表 Au^+ 的光谱峰, 当Au $4f_{5/2}$ 的结合能为89.81 eV、Au $4f_{7/2}$ 的结合能为86.11 eV时, 代表

Au^{3+} 的光谱峰[69–71]。通过对比三个新鲜催化剂的XPS光谱图发现, 随着Au/TS-1-cS-0.6M催化剂到Au/TS-1-cS-1.8M催化剂, 所有价态的Au物种逐渐向更高结合能的方向迁移, 这意味着Au/TS-1-cS-1.8M催化剂的Au物种相对更容易失去电子。结合上一段中Ti物种的结合能变化规律, 可以认为电子在Au和Ti之间发生了转移, 随着催化剂中 Ti^{3+} 含量的增加, 催化剂中Au 4f峰的结合能有所上升, 对于Au/TS-1-cS-1.8M催化剂来说, 其Au与Ti之间的金属-载体相互作用最为强烈。后者表明引入配位不饱和和 Ti^{3+} 位点增强了Au团簇在TS-1-cS载体上的锚定。这种增强可能有利于活化 O_2 和 H_2 生成更多的过氧化氢活性中间体, 从而提高催化性能。此外, 还可发现, 三个催化剂的 Au^0 的光谱峰相差不大, 但Au/TS-1-cS-0.6M催化剂中 Au^+ 和 Au^{3+} 的光谱峰强度最低, Au/TS-1-cS-1.2M催化剂中 Au^+ 和 Au^{3+} 的光谱峰强度居中, 而Au/TS-1-cS-1.8M催化剂中 Au^+ 和 Au^{3+} 的光谱峰强度最高, 说明随着催化剂载体中配位不饱和的 Ti^{3+} 物种含量的增加, Au^+ 和 Au^{3+} 物种含量随之呈规律性增加趋势, 这可能是由于负载Au的沉积沉淀过程中, 沉积是通过Au前驱体配合物 ($[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$) 与载体表面缺陷位点之间的接枝反应发生的[72], 该接枝反应可以致使较高价态的 Au^+ 和 Au^{3+} 物种在催化剂

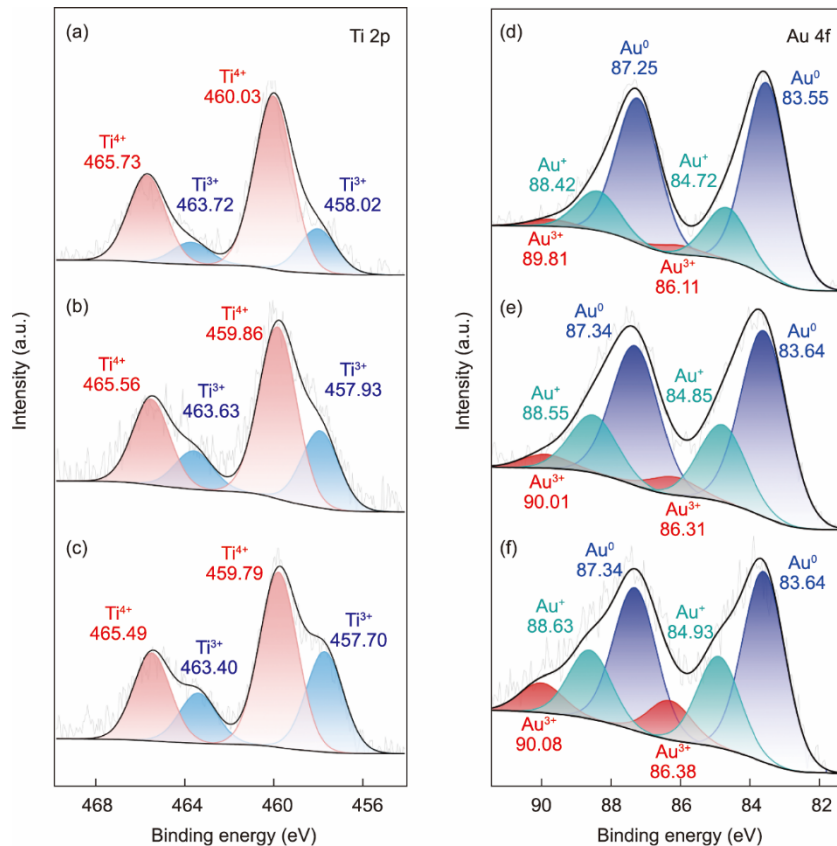


图6. 新鲜Au/TS-1-cS-0.6M (a、d)、Au/TS-1-cS-1.2M (b、e) 和Au/TS-1-cS-1.8M (c、f) 催化剂的Ti 2p和Au 4f XPS光谱图。

中稳定存在。

为了进一步考察载体中不同配位形式 Ti 物种对 Au 金属的作用，以及不同形式的 Au-Ti 双功能位点对丙烯气相环氧化的影响作用，本节采用 DFT 理论计算构建了 TS-1-Ti⁴⁺和 TS-1-Ti³⁺两种计算模型，这两种计算模型分别代表孤立的四配位 Ti 物种 (Ti⁴⁺) 和配位不饱和的六配位 Ti 物种 (Ti³⁺) 结构[图7 (a)、(b)]。Au₄团簇随后被引入到TS-1-Ti⁴⁺和 TS-1-Ti³⁺骨架中，得到Au₄/TS-1-Ti⁴⁺和Au₄/TS-1-Ti³⁺模型（分别对应于Au/TS-1-cS-0.6M和Au/TS-1-cS-1.8M催化剂）。图7 (c) 所示的DFT 理论计算结果表明，Au₄/TS-1-Ti³⁺模型的Au₄团簇结合能 (-153.1 kcal·mol⁻¹) 远高于Au₄/TS-1-Ti⁴⁺模型的Au₄团簇结合能 (-44.0 kcal·mol⁻¹)，这表明配位不饱和和Ti³⁺位点的存在增强了Au团簇与TS-1-cS载体上的相互作用。此外，从表1可以看出，Au₄/TS-1-Ti³⁺模型中的Au原子比Au₄/TS-1-Ti⁴⁺模型中的Au原子具有更强的正电性，这与上文中XPS结果一致，该结果表明，配位不饱和的Ti³⁺位点可以促进从Au向TS-1-cS载体进行的电子转移，这使得Au团簇与载体之间的相互作用更强。

此外，通过DFT理论计算研究了两种模型对O₂的吸附能力，以判断H₂O₂在不同模型上的原位生成能力。图7 (d) 表明，在Au₄/TS-1-Ti³⁺模型上O₂的吸附能 (-18.1 kcal·mol⁻¹) 高于在Au₄/TS-1-Ti⁴⁺模型上O₂的吸附能 (-13.9 kcal·mol⁻¹)。并且从表1可以看出，Au₄/TS-1-Ti³⁺模型中O原子的正电荷显著高于Au₄/TS-1-Ti⁴⁺模型中O原子的正电荷，这一

结果表明，载体中存在的配位不饱和的Ti³⁺位点，使得Au和O₂之间的相互作用显著增强，提高的吸附O₂能力可以促进O₂⁻的生成，从而有利于促进H₂O₂的原位生成，这对提高丙烯气相环氧化反应的催化性能起到了至关重要的作用。综上所述，配位不饱和Ti³⁺位点的存在增强了Au与含Ti载体之间的相互作用，并诱导部分Au带正电荷，这使得O₂的吸附能增强，从而促进了H₂O₂的原位生成，因此，Au/TS-1-cS-1.8M催化剂表现出最优异的低温催化性能。为了进一步证实DFT的结果，进行了O₂ TPD表征，如附录A中的图S6所示，氧的种类一般可以识别为表面氧 (<350 °C)、表面附近的活性晶格氧 (350~550 °C) 和晶格氧 (>550 °C)。如图S6所示，随着配位不饱和Ti³⁺位点数量的逐渐增加，O₂的解吸能力逐渐增加，说明Au-O-Ti³⁺含量的增加确实有利于O₂的吸附。

表1 Au₄/TS-1-Ti⁴⁺和Au₄/TS-1-Ti³⁺模型吸附O₂前后的Mulliken电荷(|e|)分布

Atoms	Before O ₂ adsorption		After O ₂ adsorption	
	Au ₄ /TS-1-Ti ⁴⁺	Au ₄ /TS-1-Ti ³⁺	Au ₄ /TS-1-Ti ⁴⁺	Au ₄ /TS-1-Ti ³⁺
Au ₁	-0.172	-0.142	0.237	0.546
Au ₂	0.152	0.057	0.274	0.522
Au ₃	0.197	0.289	0.492	0.691
Au ₄	-0.081	0.014	0.046	0.612
O ₁	-	-	-0.475	-0.525
O ₂	-	-	-0.453	-0.522

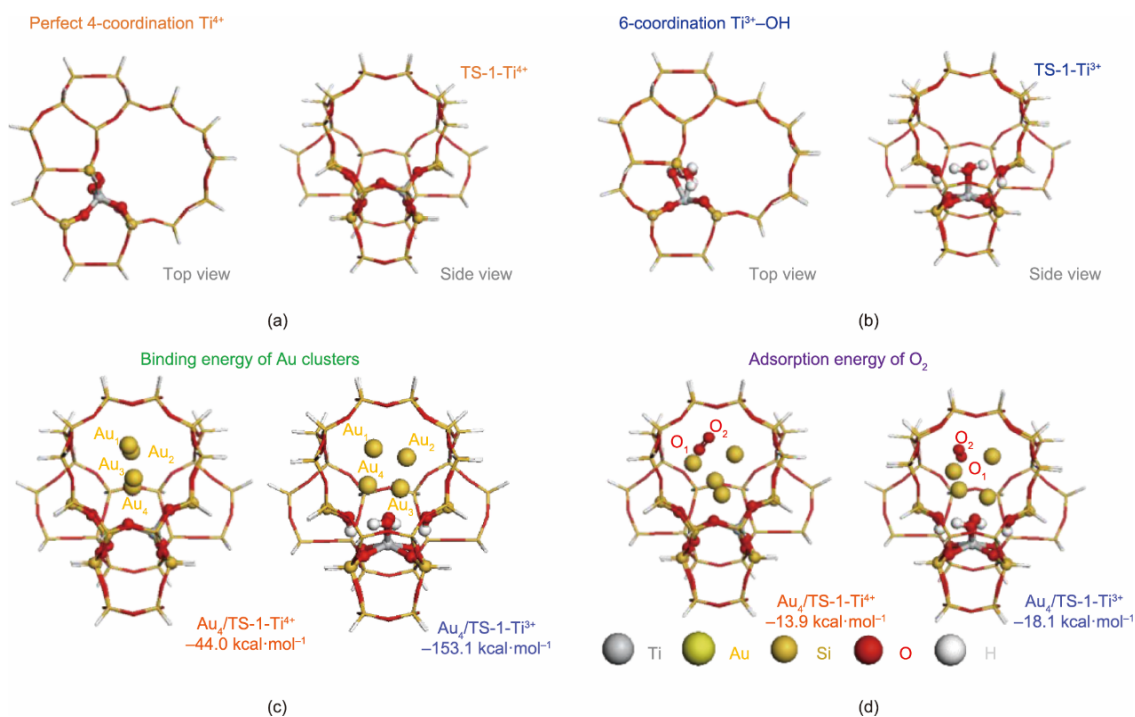


图7. TS-1-Ti⁴⁺ (完美四配位Ti物种) (a) 和TS-1-Ti³⁺ (六配位Ti³⁺-OH物种) (b) 的DFT计算模型。(c) Au团簇的结合能、(d) Au₄/TS-1-Ti⁴⁺和Au₄/TS-1-Ti³⁺模型上O₂的吸附能。

综上所述,载体中配位不饱和 Ti^{3+} 物种有利于锚定Au前驱体络合物,从而形成紧密的Au-O- Ti^{3+} 双功能活性位点,该位点有利于吸附 O_2 从而促进 H_2O_2 的原位生成(反应的关键步骤),这是 H_2 利用效率得到强化的根本原因。并且随着所生成 H_2O_2 浓度的增加, Ti -OOH活性中间体的生成速率随之增加,进而提高了丙烯低温环氧化生成PO的能力。本研究为设计高效的低温丙烯直接环氧化催化剂提供了新的思路。

4. 结论

本文提出了一种在TS-1分子筛中构筑配位不饱和 Ti^{3+} 位点的新策略,通过调控S-1晶种中Si-OH空位和 Bu_3NH^+ 离子的含量,在TS-1-cS中定量构建了 $Ti^{3+}/(Ti^{3+}+Ti^{4+})=13.3\% \sim 22.8\%$ 的配位不饱和 Ti^{3+} 物种。Operando UV-vis、XPS和DFT计算发现,配位不饱和 Ti^{3+} 位点的存在促进了金属Au和载体内Ti之间的电子转移,从而促进了Au-O- Ti^{3+} 活性位点的形成。与传统的Au-O- Ti^{4+} 活性位点相比,Au-O- Ti^{3+} 活性位点更有利于 O_2 的吸附,从而有效促进 H_2O_2 的原位生成,并进一步促进活性中间体Ti-OOH的形成。这使得富含Au-O- Ti^{3+} 活性位点的Au/TS-1-cS催化剂在较低的反应温度(仅138 °C)下表现出稳定的高达43.6%的 H_2 利用效率(远高于目前文献报道的Au-Ti基催化剂最高35%的 H_2 利用效率),并证实了配位不饱和 Ti^{3+} 含量与 H_2 利用效率之间的内在规律性关系,揭示了低温丙烯环氧化反应中Au-Ti双功能催化剂的构效关系,并为设计高效的低温丙烯直接环氧化催化剂开辟了新的机会。

致谢

本工作由国家自然科学基金(21978325、22122807)、国家自然科学基金杰出青年基金(22122807)、山东省自然科学基金杰出青年基金(ZR2020YQ17)、山东省自然科学基金(ZR2020KB006)资助。

Compliance with ethics guidelines

Zhaoning Song, Hao Yan, Juncong Yuan, Hongfei Ma, Jianlin Cao, Yongxiang Wang, Qiang Wang, Chong Peng, Feng Deng, Xiang Feng, De Chen, Chaohe Yang, and Yongkang Hu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2023.01.008>.

References

- [1] Lee WS, Cem Akatay M, Stach EA, Ribeiro FH, Delgass WN. Reproducible preparation of Au/TS-1 with high reaction rate for gas phase epoxidation of propylene. *J Catal* 2012;287:178–89.
- [2] Feng X, Duan X, Qian G, Zhou X, Chen D, Yuan W. Insights into size-dependent activity and active sites of Au nanoparticles supported on TS-1 for propene epoxidation with H_2 and O_2 . *J Catal* 2014;317:99–104.
- [3] Haruta M, Uphade BS, Tsubota S, Miyamoto A. Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides. *Res Chem Intermed* 1998;24 (3):329–36.
- [4] Lee WS, Lai LC, Cem Akatay M, Stach EA, Ribeiro FH, Delgass WN. Probing the gold active sites in Au/TS-1 for gas-phase epoxidation of propylene in the presence of hydrogen and oxygen. *J Catal* 2012;296:31–42.
- [5] Chen J, Halin SJA, Pidko EA, MWGMTVerhoeven, Perez Ferrandez DM, Hensen EJM, et al. Enhancement of catalyst performance in the direct propene epoxidation: a study into gold–titanium synergy. *ChemCatChem* 2013; 5(2): 467–78.
- [6] Kanungo S, Perez Ferrandez DM, Neira d' Angelo F, Schouten JC, Nijhuis TA. Kinetic study of propene oxide and water formation in hydro-epoxidation of propene on Au/Ti-SiO₂ catalyst. *J Catal* 2016;338:284–94.
- [7] Lu J, Zhang X, Bravo-Suárez JJ, Bando KK, Fujitani T, Oyama ST. Direct propylene epoxidation over barium-promoted Au/Ti–TUD catalysts with H_2 and O_2 : effect of Au particle size. *J Catal* 2007;250(2):350–9.
- [8] Song H, Li G, Wang X, Chen Y. Characterization and catalytic performance of Au/Ti–HMS for direct generation of H_2O_2 and in situ- H_2O_2 -ODS from H_2 and O_2 : an in situ-reduction synthesis and a recycle study of catalyst. *Microporous Mesoporous Mater* 2011;139(1–3):104–9.
- [9] Yang H, Tang D, Lu X, Yuan Y. Superior performance of gold supported on titanium-containing hexagonal mesoporous molecular sieves for gas-phase epoxidation of propylene with use of H_2 and O_2 . *J Phys Chem C* 2009;113(19): 8186–93.
- [10] Nijhuis TA, Sacaliuc-Parvulescu E, Govender NS, Schouten JC, Weckhuysen BM. The role of support oxygen in the epoxidation of propene over gold–titania catalysts investigated by isotopic transient kinetics. *J Catal* 2009;265(2):161–9.
- [11] Kanungo S, Keshri KS, van Hoof AJF, Neira d' Angelo MF, Schouten JC, Nijhuis TA, et al. Silylation enhances the performance of Au/Ti–SiO₂ catalysts in direct epoxidation of propene using H_2 and O_2 . *J Catal* 2016;344:434–44.
- [12] Hayashi T, Tanaka K, Haruta M. Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen. *J Catal* 1998;178(2):566–75.
- [13] Song Z, Feng X, Liu Y, Yang C, Zhou X. Advances in manipulation of catalyst structure and relationship of structure-performance for direct propene epoxidation with H_2 and O_2 . *Prog Chem* 2016;28(12):1762–73. Chinese.
- [14] Yao S, Xu L, Wang J, Jing X, Odoom-Wubah T, Sun D, et al. Activity and stability of titanosilicate supported Au catalyst for propylene epoxidation with H_2 and O_2 . *Mol Catal* 2018;448:144–52.
- [15] Feng X, Sheng N, Liu Y, Chen X, Chen D, Yang C, et al. Simultaneously enhanced stability and selectivity for propene epoxidation with H_2 and O_2 on Au catalysts supported on nano-crystalline mesoporous TS-1. *ACS Catal* 2017; 7(4):2668–75.
- [16] Feng X, Duan X, Qian G, Zhou X, Chen D, Yuan W. Au nanoparticles deposited on the external surfaces of TS-1: enhanced stability and activity for direct propylene epoxidation with H_2 and O_2 . *Appl Catal B* 2014; 150–151: 396–401.
- [17] Bravo-Suárez JJ, Bando KK, Lu J, Haruta M, Fujitani T, Oyama T. Transient technique for identification of true reaction intermediates: hydroperoxide species in propylene epoxidation on gold/titanosilicate catalysts by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *J Phys Chem C* 2008;112(4):1115–23.
- [18] Feng X, Yang J, Duan X, Cao Y, Chen B, Chen W, et al. Enhanced catalytic performance for propene epoxidation with H_2 and O_2 over bimetallic Au–Ag/uncalcined TS-1 catalysts. *ACS Catal* 2018;8(9):7799–808.

- [19] Huang J, Takei T, Akita T, Ohashi H, Haruta M. Gold clusters supported on alkaline treated TS-1 for highly efficient propene epoxidation with O₂ and H₂. *Appl Catal B* 2010;95(3–4):430–8.
- [20] Uphade BS, Yamada Y, Akita T, Nakamura T, Haruta M. Synthesis and characterization of Ti–MCM-41 and vapor-phase epoxidation of propylene using H₂ and O₂ over Au/Ti–MCM-41. *Appl Catal A* 2001;215(1–2):137–48.
- [21] Clerici MG. The activity of titanium silicalite-1 (TS-1): some considerations on its origin. *Kinet Catal* 2015;56(4):450–5.
- [22] Xu L, Huang DD, Li CG, Ji X, Jin S, Feng Z, et al. Construction of unique sixcoordinated titanium species with an organic amine ligand in titanasilicate and their unprecedented high efficiency for alkene epoxidation. *Chem Commun* 2015;51(43):9010–903.
- [23] Wu L, Deng X, Zhao S, Yin H, Zhuo Z, Fang X, et al. Synthesis of a highly active oxidation catalyst with improved distribution of titanium coordination states. *Chem Commun* 2016;52(56):8679–82.
- [24] Wu L, Tang Z, Yu Y, Yao X, Liu W, Li L, et al. Facile synthesis of a highperformance titanasilicate catalyst with controllable defective Ti(OSi)₃OH sites. *Chem Commun* 2018;54(49):6384–7.
- [25] Zhang Z, Zhao X, Wang G, Xu J, Lu M, Tang Y, et al. Uncalcined TS-2 immobilized Au nanoparticles as a bifunctional catalyst to boost direct propylene epoxidation with H₂ and O₂. *AIChE J* 2020;66(2):e16815.
- [26] Gordon CP, Engler H, Tragl AS, Plodinec M, Lunkenbein T, Berkessel A, et al. Efficient epoxidation over dinuclear sites in titanium silicalite-1. *Nature* 2020; 586(7831):708–13.
- [27] Signorile M, Braglia L, Crocellà V, Torelli P, Groppo E, Ricchiardi G, et al. Titanium defective sites in TS-1: structural insights by combining spectroscopy and simulation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2020;59(41):18145–50.
- [28] Cundy CS, Forrest JO, Plaisted RJ. Some observations on the preparation and properties of colloidal silicalites. Part I: synthesis of colloidal silicalite-1 and titanossilicalite-1 (TS-1). *Microporous Mesoporous Mater* 2003;66(2–3):143–56.
- [29] Khomane RB, Kulkarni BD, Paraskar A, Sainkar SR. Synthesis, characterization and catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in micellar media. *Mater Chem Phys* 2002;76:99–103.
- [30] Lee WS, Cem Akatay M, Stach EA, Ribeiro FH, Delgass WN. Enhanced reaction rate for gas-phase epoxidation of propylene using H₂ and O₂ by Cs promotion of Au/TS-1. *J Catal* 2013;308:98–113.
- [31] Zhuang J, Han X, Bao X. In-situ 31P MAS NMR probing of the active centers in Ti silicalite molecular sieve. *Catal Commun* 2015;62:75–8.
- [32] Kapil N, Weissenberger T, Cardinale F, Trogadas P, Nijhuis TA, Nigra MM, et al. Precisely engineered supported gold clusters as a stable catalyst for propylene epoxidation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(33):18185–93.
- [33] Wu L, Zhao S, Lin L, Fang X, Liu Y, He M. In-depth understanding of acid catalysis of solvolysis of propene oxide over titanosilicates and titanasilicate/H₂O₂ systems. *J Catal* 2016;337:248–59.
- [34] Zhuang J, Ma D, Yan Z, Deng F, Liu X, Han X, et al. Solid-state MAS NMR detection of the oxidation center in TS-1 zeolite by in situ probe reaction. *J Catal* 2004;221(2):670–3.
- [35] Yi X, Liu K, Chen W, Li J, Xu S, Li C, et al. Origin and structural characteristics of tri-coordinated extra-framework aluminum species in dealuminated zeolites. *J Am Chem Soc* 2018;140(34):10764–74.
- [36] Gao P, Wang Q, Xu J, Qi G, Wang C, Zhou X, et al. Brønsted/Lewis acid synergy in methanol-to-aromatics conversion on Ga-modified ZSM-5 zeolites, as studied by solid-state NMR spectroscopy. *ACS Catal* 2018;8(1):69–74.
- [37] Li Z, Wang Y, Zhang J, Wang D, Ma W. Better performance for gas-phase epoxidation of propylene using H₂ and O₂ at lower temperature over Au/TS-1 catalyst. *Catal Commun* 2017;90:87–90.
- [38] Song Z, Yuan J, Cai Z, Lin D, Feng X, Sheng N, et al. Engineering three-layer core-shell S-1/TS-1@dendritic-SiO₂ supported Au catalysts towards improved performance for propene epoxidation with H₂ and O₂. *Green Energy Environ* 2020;5(4):473–83.
- [39] Xu H, Zhang Y, Wu H, Liu Y, Li X, Jiang J, et al. Postsynthesis of mesoporous MOR-type titanasilicate and its unique catalytic properties in liquid-phase oxidations. *J Catal* 2011;281(2):263–72.
- [40] Li D, Xing B, Wang B, Li R. Theoretical study of zirconium isomorphous substitution into zeolite frameworks. *Molecules* 2019;24(24):4466.
- [41] Yue Q, Zhang J, Shamzhy M, Opanasenko M. Seeded growth of isomorphously substituted chabazites in proton-form. *Microporous Mesoporous Mater* 2019; 280:331–6.
- [42] Zhang S, Liu X, Zhang Y, Lv T, Zheng J, Gao W, et al. Study on the synthesis of MFI and FER in the presence of n-butylamine and the property of n-butylamine in a confined region of zeolites. *RSC Adv* 2016;6(115):114808–17.
- [43] Sun Y, Ma T, Cao S, Wang J, Meng X, Gong Y, et al. Defective sites in ZSM-5 zeolite synthesized by n-butylamine template facilitating uniform mesomicroporosity by alkali-treatment. *Microporous Mesoporous Mater* 2021; 326:111360.
- [44] Ione KG, Vostrikova LA, Mastikhin VM. Synthesis of crystalline metal silicates having zeolite structure and study of their catalytic properties. *J Mol Catal* 1985; 31(3):355–70.
- [45] Wang X, Guo X, Li G. Synthesis of titanium silicalite (TS-1) from the TPABr system and its catalytic properties for epoxidation of propylene. *Catal Today* 2002;74(1–2):65–75.
- [46] Song Z, Feng X, Sheng N, Lin D, Li Y, Liu Y, et al. Cost-efficient core-shell TS-1/silicalite-1 supported Au catalysts: towards enhanced stability for propene epoxidation with H₂ and O₂. *Chem Eng J* 2019;377:119927.
- [47] Sheng N, Liu Z, Song Z, Lin D, Feng X, Liu Y, et al. Enhanced stability for propene epoxidation with H₂ and O₂ over wormhole-like hierarchical TS-1 supported Au nanocatalyst. *Chem Eng J* 2019;377:119954.
- [48] Mul G, Zwijnenburg A, van der Linden B, Makkee M, Moulijn JA. Stability and selectivity of Au/TiO₂ and Au/TiO₂/SiO₂ catalysts in propene epoxidation: an in situ FT-IR study. *J Catal* 2001;201(1):128–37.
- [49] Lu X, Zhao G, Lu Y. Propylene epoxidation with O₂ and H₂: a high-performance Au/TS-1 catalyst prepared via a deposition-precipitation method using urea. *Catal Sci Technol* 2013;3(11):2906–9.
- [50] Guo Q, Sun K, Feng Z, Li G, Guo M, Fan F, et al. A thorough investigation of the active titanium species in TS-1 zeolite by in situ UV resonance Raman spectroscopy. *Chemistry Eur J* 2012;18(43):13854–60.
- [51] Xu J, Zhang Z, Wang G, Duan X, Qian G, Zhou X. Zeolite crystal size effects of Au/uncalcined TS-1 bifunctional catalysts on direct propylene epoxidation with H₂ and O₂. *Chem Eng Sci* 2020;227:115907.
- [52] Feng X, Duan X, Cheng H, Qian G, Chen D, Yuan W, et al. Au/TS-1 catalyst prepared by deposition-precipitation method for propene epoxidation with H₂/O₂: insights into the effects of slurry aging time and Si/Ti molar ratio. *J Catal* 2015;325:128–35.
- [53] Whittaker T, Kumar KBS, Peterson C, Pollock MN, Grabow LC, Chandler BD. H₂ oxidation over supported Au nanoparticle catalysts: evidence for heterolytic H₂ activation at the metal-support interface. *J Am Chem Soc* 2018;140(48): 16469–87.
- [54] Lewis RJ, Hutchings GJ. Recent advances in the direct synthesis of H₂O₂. *ChemCatChem* 2019;11(1):298–308.
- [55] Jin Z, Liu Y, Wang L, Wang C, Wu Z, Zhu Q, et al. Direct synthesis of pure aqueous H₂O₂ solution within aluminosilicate zeolite crystals. *ACS Catal* 2021; 11(4):1946–51.
- [56] Lee WS, Cem Akatay M, Stach EA, Ribeiro FH, Delgass WN. Gas-phase epoxidation of propylene in the presence of H₂ and O₂ over small gold ensembles in uncalcined TS-1. *J Catal* 2014;313:104–12.
- [57] Qi C, Huang J, Bao S, Su H, Akita T, Haruta M. Switching of reactions between hydrogenation and epoxidation of propene over Au/Ti-based oxides in the presence of H₂ and O₂. *J Catal* 2011;281(1):12–20.
- [58] Feng X, Duan X, Yang J, Qian G, Zhou X, Chen D, et al. Au/uncalcined TS-1 catalysts for direct propene epoxidation with H₂ and O₂: effects of Si/Ti molar ratio and Au loading. *Chem Eng J* 2015;278:234–9.
- [59] Huang J, Lima E, Akita T, Guzmán A, Qi C, Takei T, et al. Propene epoxidation with O₂ and H₂: identification of the most active gold clusters. *J Catal* 2011; 278(1):8–15.
- [60] Ishida T, Kinoshita N, Okatsu H, Akita T, Takei T, Haruta M. Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2008;47(48):9265–8.
- [61] Song Z, Feng X, Sheng N, Lin D, Li Y, Liu Y, et al. Propene epoxidation with H₂ and O₂ on Au/TS-1 catalyst: cost-effective synthesis of small-sized mesoporous TS-1 and its unique performance. *Catal Today* 2018;347: 102–9.
- [62] Feng X, Song Z, Liu Y, Chen X, Jin X, Yan W, et al. Manipulating gold spatial location on titanium silicalite-1 to enhance the catalytic performance for direct propene epoxidation with H₂ and O₂. *ACS Catal* 2018;8(11):10649–57.
- [63] Chen D, Moljord K, Fuglerud T, Holmen A. The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction. *Microporous Mesoporous Mater* 1999;29(1–2):191–203.
- [64] Zhang T, Chen X, Chen G, Chen M, Bai R, Jia M, et al. Synthesis of anatase-free nano-sized hierarchical TS-1 zeolites and their excellent catalytic performance in alkene epoxidation. *J Mater Chem A* 2018;6(20):9473–9.
- [65] Yuan J, Song Z, Lin D, Feng X, Tuo Y, Zhou X, et al. Mesopore-free strategy to construct hierarchical TS-1 in a highly concentrated system for gas-phase propene epoxidation with H₂ and O₂. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021; 13(22):26134–42.
- [66] Feng X, Liu Y, Li Y, Yang C, Zhang Z, Duan X, et al. Au/TS-1 catalyst for

- propene epoxidation with H_2/O_2 : a novel strategy to enhance stability by tuning charging sequence. *AIChE J* 2016;62(11):3963–72.
- [67] Zhang M, Zhang S, Meng F, Hu M, Wang Z, Zeng Y, et al. Catalytic peroxide process for low-temperature denitration with enhanced Ti–OOH formation on $PTiO_2$: experimental, DFT, and semi-in-situ UV–vis studies. *Fuel* 2022;330:125664.
- [68] Kim SK, Reddy BM, Park SE. High-performance microwave synthesized mesoporous TS-1 zeolite for catalytic oxidation of cyclic olefins. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(10):3567–74.
- [69] Lin D, Zhang Q, Qin Z, Li Q, Feng X, Song Z, et al. Reversing titanium oligomer formation towards high-efficiency and green synthesis of titanium-containing molecular sieves. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021;60(7):3443–8.
- [70] Lin D, Zheng X, Feng X, Sheng N, Song Z, Liu Y, et al. Enhancing the dynamic electron transfer of Au species on wormhole-like TS-1 for boosting propene epoxidation performance with H_2 and O_2 . *Green Energy Environ* 2020;5(4):433–43.
- [71] Zhou K, Wang W, Zhao Z, Luo G, Miller JT, Wong MS, et al. Synergistic gold–bismuth catalysis for non-mercury hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer. *ACS Catal* 2014;4(9):3112–6.
- [72] Zanella R, Delannoy L, Louis C. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO_2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Appl Catal A* 2005;291(1–2):62–72.