

Cu 催化剂上丙烯直接氧气环氧化制环氧丙烷的研究进展

苏曙光

宁夏大学天然气转化国家重点实验室培育基地,银川 750021

摘要 环氧丙烷是一种重要的石油化工原料。目前工业上生产环氧丙烷的方法主要有两种:氯醇法和 Halcon 法。氯醇法对环境造成严重污染, Halcon 法又面临联产物的问题。利用分子氧为氧化剂进行丙烯气相催化环氧化是生产环氧丙烷最理想的方法,同时也是催化领域最具挑战性的课题之一,尤其在 Cu 催化剂上开展丙烯环氧化反应是近年来兴起的 1 个研究方向,相关报道并不多。本文首先简单介绍了 Ag、TS-1/H₂O₂、Au 体系上环氧丙烷绿色合成的研究现状,并分析了各个体系的优缺点和工业化应用前景,然后详细综述了 Cu 催化剂上丙烯直接氧气环氧化的研究进展,包括 Cu 催化剂的制备方法、修饰剂的选择、金属助催化剂等对丙烯环氧化性能的影响,并对其前景进行了分析展望。

关键词 Cu; 丙烯; 环氧化; 氧气; 环氧丙烷

中图分类号 O643.32

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.03.011

Progress in Propylene Epoxidation by Oxygen to Make Propylene Oxide on Cu Based Catalysts

SU Weiguang

State Key Laboratory Cultivation Base of Natural Gas Conversion, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

Abstract Propylene oxide is one of important building blocks in chemical industry. Until now, the major conventional manufacturing methods of propylene oxide are the chlorohydrin and the Halcon processes. The chlorohydrin process is phase-out due to environmental pollution, while the latter has the byproduct limitation. The most ideal process is the epoxidation of propylene with molecular oxygen as the oxidant to produce propylene oxide; however the reaction remains one of the biggest challenges in the catalysis field. Propylene epoxidation by oxygen on Cu-based catalysts is just beginning, and until now the relative reports are very few. The green catalytic synthesis of propylene oxide on Ag, TS-1/H₂O₂, and Au is simply introduced. The advantages and disadvantages as well as industrial application prospect of these systems are discussed, respectively. Then, the recent progress in propylene epoxidation by oxygen over Cu catalysts is detail reviewed. The influence of Cu catalysts preparation methods, alkali metal ions promoters, and metal cocatalysts on the catalytic performances of propylene epoxidation by oxygen is outlined. Finally, the prospects in the field are presented.

Keywords Cu; propylene; epoxidation; oxygen; propylene oxide

0 引言

环氧丙烷是一种重要的有机化工原料,仅次于聚丙烯和丙烯腈的第三大丙烯类衍生物,也是全球最大的 50 种化学品之一,主要用于生产聚酯、聚氨酯、树脂、丙二醇、合成甘油等。环氧丙烷及其衍生物广泛用于石油化工、建筑、轻工、食

品、纺织、医药及化妆品等行业,年需求量在 750 万 t 以上,并且以每年大于 4% 的速度在增长。目前工业上生产环氧丙烷的方法主要有两种:氯醇法和 Halcon 共氧化法^[1]。这两种方法约占环氧丙烷世界总生产能力的 99% 以上,其中氯醇法约占 48%。氯醇法采用氯气、水与丙烯发生氯醇化反应,生成中间

收稿日期:2012-11-12;修回日期:2012-12-24

基金项目:宁夏自然科学基金项目(NZ1149)

作者简介:苏曙光,讲师,研究方向为催化反应,电子信箱:weiguangsu@nxu.edu.cn

体氯丙醇,然后用石灰水皂化制得环氧丙烷。该法最大的缺点是耗用大量氯气,生产过程中产生的次氯酸严重腐蚀设备,而且产生大量石灰渣和含氯废水,对环境造成严重污染。随着环境保护要求的日益提高,这种污染严重的工艺最终将被淘汰,中国现有的环氧丙烷生产工艺大多采用氯醇法,污染已经成为制约中国环氧丙烷工业生产和发展的首要因素。Halcon 共氧化法以乙苯或异丁烷自氧化产生的烷基过氧化氢为氧化剂,使丙烯环氧化得到环氧丙烷,同时产生大量的联产品苯乙烯或叔丁醇,基本上每生产 1t 环氧丙烷就有 1.8t 苯乙烯或 2.5t 叔丁醇生成,远远超过了主产品的产量。此法相对于氯醇法在环境和经济性等方面有一定的优势,但整个生产过程很容易受到联产品市场的影响,而且工艺复杂,基础建设投资巨大^[2]。另外,这两种工艺生产环氧丙烷的原子利用率分别为 43% 和 32%,远远达不到绿色化学原子经济性的要求。面向 21 世纪,绿色化学是未来化学的一个主流方向,因此,开发清洁、廉价的环氧丙烷绿色生产技术一直是当前国际上最为关注的问题之一,具有重要的理论和现实意义。2008 年,郭杨龙等^[3]对丙烯环氧化合成环氧丙烷的绿色催化技术进行了综述,对各种催化反应工艺、催化剂和催化反应机理进行了讨论,认为 TS-1 分子筛催化丙烯与 H₂O₂ 一步环氧化工艺具有较大的竞争力,极有可能实现工业化;而丙烯一步气相环氧化技术极具潜力,但目前催化剂的性能离工业化仍有一定的距离。随后,王野等^[4]介绍了他们研究小组近几年在铁催化体系和铜催化体系上丙烯环氧化的研究进展。研究表明,碱金属离子的修饰作用是获得较高环氧丙烷选择性的关键。碱金属离子通过调变催化剂中铁或铜物种的分散度、配位环境和酸碱性等,产生了导致丙烯环氧化反应发生的亲电性活性氧物种,实现了对反应途径的调控,使反应朝着有利于环氧丙烷生成的方向进行。本文在前人基础上,介绍了目前环氧丙烷绿色生产技术的研究现状,重点综述了 Cu 催化剂上丙烯直接氧气环氧化制备环氧丙烷的研究进展。

1 环氧丙烷绿色生产技术研究现状

1.1 Ag 基催化剂

受到 Ag 基催化剂上乙烯直接空气氧化法生产环氧乙烷的启发,人们在 Ag 基催化剂上进行了大量丙烯直接氧气环氧化制环氧丙烷的研究。和乙烯相比,丙烯上的烯丙基氢异常活泼,C-H 键能为 323.4kJ/mol,经常优先与氧物种反应生成丙烯醛,进一步氧化到 CO_x,导致环氧丙烷的形成十分困难^[5]。因此,Ag 基催化体系最致命的缺点就是环氧丙烷的选择性较低。虽然通过载体、助剂和气体添加剂等方式对 Ag 基催化剂进行改性取得了一些成绩,但是当丙烯转化率维持在 10% 左右时,环氧丙烷的选择性一般不超过 65%^[6-8]。

1.2 TS-1/H₂O₂ 体系

近 30 年来,TS-1 分子筛/H₂O₂ 体系在丙烯催化环氧化方面取得了令人瞩目的成绩。研究表明,丙烯能被 TS-1 选择性

的环氧化,使用甲醇为溶剂时可以大大降低 H₂O₂ 的分解,产物中没有发现烯丙基的氧化产物。在优化的实验条件下,H₂O₂ 的转化率大于 95%,相对于 H₂O₂ 生成环氧丙烷的选择性超过 96%,而且反应条件温和,速率快,过程无污染^[9,10]。但是,由于 TS-1 分子筛和 H₂O₂ 的生产成本很高,而且还存在大量 H₂O₂ 水溶液的净化、储运、分解、甲醇溶剂回收等问题,因此一直未能实现工业化大规模生产。

1.3 H₂-O₂/Au 催化体系

1998 年,日本 Haruta 等^[11]采用沉积沉淀方法合成了 Au/TiO₂ 催化剂,考查了 H₂ 和 O₂ 共存时丙烯的环氧化反应,结果发现环氧丙烷的选择性达到了 93% 以上,但是丙烯的转化率小于 2.5%。继该研究之后,新的 Au/Ti 催化剂不断涌现,在各种助剂的修饰下,丙烯环氧化活性也明显提高^[12-15]。2006 年,Haruta 研究小组^[16]发现在反应混合气中添加少量的三甲胺,可以显著提高三甲基硅烷化的 Ba(NO₃)₂-Au/钛硅分子筛催化剂的丙烯环氧化性能。当丙烯的转化率高达 8.5% 时,环氧丙烷的选择性仍能维持在 91%,环氧丙烷的时空收率可以达到 1.1×10⁻³~1.4×10⁻³mol·h⁻¹·g⁻¹,非常接近工业上环氧乙烷的时空收率。尽管 Au 催化体系丙烯环氧化性能突出,但是 Au 催化剂失活太快、不稳定、难再生,反应气中需要通入 H₂,而且 H₂ 利用效率低下。另外 Au 价格昂贵,H₂ 与 O₂ 混合气有爆炸的危险,正是这些不足阻碍了其工业化的进程。

2 Cu 催化丙烯氧气环氧化反应

在所有的环氧丙烷绿色合成技术中,利用氧气作为氧化剂直接进行丙烯气相环氧化来生产环氧丙烷是最经济和最理想的方法,同时也是催化领域最具挑战性的难题之一。目前 Au 和 Ag 都能有效催化丙烯氧气环氧化生成环氧丙烷,Cu 和 Au、Ag 位于同一主族,因此 Cu 也很可能是一个潜在的丙烯环氧化催化剂,而且 Cu 价格低廉、来源丰富,用 Cu 取代 Au、Ag 进行丙烯直接氧气环氧化反应,将会大大降低环氧丙烷的生产成本。但是到目前为止,Cu 催化丙烯进行环氧化反应的报道并不多见,本文总结了这一领域的研究进展。

Lambert 研究小组在超高真空下通过表面化学技术发现金属 Cu 可以进行非常有效的环氧化反应。在单晶 Cu(111)面上,苯乙烯、丁二烯和共吸附的氧物种分别进行反应生成各自的环氧化合物,在金属 Cs 元素的促进下,环氧产物的选择性接近 100%^[17]。同时,他们还发现在预先吸附氧原子的情况下,Cu 表面高碳烯烃比在 Ag 表面能得到更高的环氧化物的选择性,当高碳烯烃分子中存在 α-H 时,在 Cu(111)面能发生环氧化反应,而在 Ag 表面就只能发生完全燃烧反应^[18],笔者认为金属 Cu 上吸附氧原子的弱碱性可能有利于其环氧化选择性^[19]。因此,Cu 催化体系比 Ag 体系在丙烯环氧化方面可能具有更大的优势和潜力。

2002 年,李灿研究小组^[20]第一个开展了 Cu 催化剂上丙烯直接氧气环氧化反应的研究工作,在 NaCl 修饰的 VCe_{1-x}Cu_x

氧化物催化剂上,成功实现丙烯环氧化反应。当丙烯转化率为 0.19%时,环氧丙烷的选择性可达 43%,环氧丙烷生成速率的最大值为 $0.17\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在反应气中加入 H_2 ,不但可以大大增加环氧丙烷的选择性,而且还可以提高催化剂的稳定性。在优化的实验条件下,环氧丙烷选择性最高可以达到 70%。随后他们制备了 NaCl 修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂,得到了 0.16%的丙烯转化率和 44%的环氧丙烷选择性的实验结果,环氧丙烷的形成速率最快可以达到 $0.19\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ^[21]。虽然该工作报道的丙烯环氧化效果并不理想,但是开创了一个新的研究方向,具有重要的指导意义。继该研究之后,王守国^[22]采用溶胶-凝胶法制备了 Cu-SiO₂ 催化剂,经助剂 NaCl 修饰后,在优化的反应条件下,可以得到丙烯的转化率为 1.2%,环氧丙烷的选择性仍能维持在 40%的实验结果,而且催化剂在连续反应 8h 后没有明显的失活。该研究将 Cu 催化剂的丙烯环氧化活性提高了近 1 个数量级,很好地促进了该方向的发展。

继李灿研究小组之后,其他研究小组也陆续开展了以 Cu 为活性中心的丙烯环氧化反应。2005 年, Vaughan 等^[23]报道了一个用微乳法合成的 Cu/SiO₂ 催化剂,在他们的反应条件下不需要 NaCl 添加剂,就能够获得 0.25%的丙烯转化率和 53%的环氧丙烷选择性,环氧丙烷的形成速率约为 $0.014\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。但是用浸渍法制备相同成分的 Cu/SiO₂ 催化剂,则只能催化丙烯醛和 CO₂ 的生成,说明小粒子的 Cu 物种可能是环氧化活性中心。最近,王野等也开展了在含 Cu 催化剂上以氧气为氧化剂的丙烯环氧化反应的研究,并且取得了很好的反应结果。他们用浸渍法合成了 CuO_x/SBA-15 催化剂,经醋酸钾修饰后,表现出良好的丙烯环氧化反应活性。在 K⁺-1wt% CuO_x/SBA-15 催化剂上^[24],当丙烯的转化率为 1%~12%时,环氧丙烷的选择性可以达到 15%~50%,环氧丙烷的最高形成速率可达 $2.2\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (TOF 大约为 18h^{-1})。随后又报道了用溶胶-凝胶法制备的 K⁺修饰的 CuO_x/SiO₂ 催化剂^[25],发现在富氧条件下($\text{PO}_2/\text{PC}_2\text{H}_6=98.8/2.5$)也可以高效地催化丙烯环氧化,获得了 1.4%的丙烯转化率和 55%的环氧丙烷选择性的反应结果。随着丙烯转化率的增加,环氧丙烷选择性的下降趋势明显低于其他报道的 Cu 基催化剂。他们认为 Cu⁺是丙烯直接氧气环氧化反应的活性中心,助剂 K⁺可能起着促进亲电性氧物种生成和稳定的作用^[26]。最近, Yang 等^[27]制备了 V 修饰的未负载的 Cu 催化剂,发现 H₂ 预还原处理后,该催化剂具有较好的丙烯环氧化活性。他们认为 V 与 Cu 之间存在协同效应, V 的存在提高了 Cu 物种的分散度,而且低价态的 V 物种有助于氧气的活化。这些研究结果说明,助剂可以显著改变 Cu 物种和氧物种的状态,形成有利于丙烯环氧化的反应环境,为下一步设计新型 Cu 催化剂提供了思路。

2009 年, Su 等^[28]利用沉积-沉淀方法制备了 Cu/SiO₂ 催化剂,通过预处理可以控制 Cu 物种的价态和尺寸大小。研究表明, Cu⁰ 和 Cu⁺物种都具有丙烯环氧化活性,而且 Cu⁰ 物种更加有利于催化环氧丙烷的生成,但是丙烯在 Cu²⁺物种上主要

形成丙烯醛和 CO_x。在 (KAc)-Cu/SiO₂ 催化剂上,反应初期环氧丙烷是唯一产物,当丙烯的转化率为 1.35%时,环氧丙烷的选择性仍能维持在 60%左右。该结果是日前报道的 Cu 催化剂上丙烯直接氧气环氧化反应的最好结果。红外光谱实验发现,丙烯强烈吸附在 Cu⁰ 和 Cu⁺位上,丙烯能够取代大部分吸附在 Cu⁰ 和 Cu⁺位上的 CO 分子,而且丙烯可以转移一部分 π 电子到 Cu⁰ 或 Cu⁺上,进而活化丙烯双键。笔者认为,醋酸钾修饰的隔离的 Cu 物种 (Cu⁰ 或 Cu⁺) 可能是丙烯直接氧气环氧化反应的活性中心。该研究第一次利用红外光谱揭示了不同价态的 Cu 物种与丙烯作用的本质,促进了丙烯环氧化反应机理的发展。2012 年,卢冠忠等^[29]利用胶束法合成了 Ag-Cu/BaCO₃ 双金属催化剂,通过调整 Ag/Cu 的物质的量比来提高催化剂的环氧化活性。在 Ag₉₅-Cu₅/BaCO₃ 催化剂上,获得了 3.6%的丙烯转化率和 55.1%的环氧丙烷选择性。他们认为, Cu 的存在可以使 Ag 表面产生更多的亲电性氧物种,有利于环氧丙烷的生成。Senkan 和 Onal 等^[30-32]利用多通道组合化学装置考查了大量金属、载体、助剂、反应温度等对丙烯氧气环氧化反应的影响,研究发现多金属催化剂之间可能存在相互作用,有助于丙烯环氧化活性的提高,碱金属 K 是一个很好的修饰剂。因此, Cu 与其他金属尤其是 Au、Ag 复合,选择合适的修饰剂,是提高丙烯环氧化性能的有效途径之一。

综上所述,尽管人们在 Cu 催化剂上进行了一些丙烯氧气环氧化反应的尝试,但到目前为止,丙烯的转化率和环氧丙烷的选择性都非常低。丙烯环氧化性能低下的主要原因是丙烯碳碳双键的活化以及亲电性氧物种的形成机理没有得到很好的解决,这也是今后该领域重要的研究方向,另外碱金属修饰剂与 Cu 物种之间相互作用的本质也有助于揭示丙烯环氧化的微观反应机理,进而设计更加高效的 Cu 基环氧化催化剂。

3 结语

以分子氧为氧化剂的丙烯环氧化反应因为最具原子经济性和环境友好性,在工业界一度被誉为“圣杯”,是催化领域最重要的研究目标之一,同时该反应也是催化领域巨大的挑战。目前, Cu 催化剂上丙烯氧气直接环氧化的研究工作还不是很多,而且反应结果也不太理想,即使丙烯的转化率在 1%左右,环氧丙烷的选择性也不超过 70%,远远低于 Au、Ag 催化剂的丙烯环氧化性能。但是由于 Cu 价格低廉,人们对这个研究方向表现出了越来越多的关注,而且最近 Cu 催化剂的丙烯环氧化活性与研究初期相比,已经有了很大的提高,因此该研究方向具有极好的发展前景。如何制备单一高活性,高环氧丙烷选择性的 Cu 物种一直是合成 Cu 基催化剂的难题,也是今后努力的方向。

参考文献 (References)

- [1] Nijhuis T A, Makkee M, Moulijn J A, et al. The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments [J]. Industrial &

- Engineering Chemistry Research, 2006, 45(10): 3447-3459.
- [2] Min B K, Friend C M. Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: Low-temperature CO oxidation and propene oxidation [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2709-2724.
- [3] 郭杨龙, 姚炜, 刘晓晖, 等. 丙烯环氧化合成环氧丙烷技术的研究进展 [J]. 石油化工, 2008, 37(2): 111-118.
Guo Yanglong, Yao Wei, Liu Xiaohui, et al. Petrochemical Technology, 2008, 37(2): 111-118.
- [4] 王野, 朱文明, 张庆红. 以一氧化二氮或氧气为氧化剂的丙烯环氧化催化反应 [J]. 催化学报, 2008, 29(9): 857-865.
Wang Ye, Zhu Wenming, Zhang Qinghong. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(9): 857-865.
- [5] Monnier J R. The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen [J]. Applied Catalysis A, 2001, 221(1-2): 73-91.
- [6] Lu J Q, Luo M F, Lei H, et al. Epoxidation of propylene on NaCl-modified silver catalysts with air as the oxidant [J]. Applied Catalysis A, 2002, 237(1-2): 11-19.
- [7] Molina L M, Lee S, Sell K, et al. Size-dependent selectivity and activity of silver nanoclusters in the partial oxidation of propylene to propylene oxide and acrolein: A joint experimental and theoretical study [J]. Catalysis Today, 2011, 160(1): 116-130.
- [8] Yao W, Zheng X, Guo Y L, et al. Role of chlorohydrocarbon in increasing selectivity of propylene oxide over Ag-Y₂O₃-K₂O/α-Al₂O₃ catalyst for epoxidation of propylene by molecular oxygen [J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2011, 342-343: 30-34.
- [9] Li G, Wang X S, Yan H S, et al. Effect of sodium ions on propylene epoxidation catalyzed by titanium silicalite [J]. Applied Catalysis A, 2001, 218(1): 31-38.
- [10] Arca V, Boscoletto A B, Fracasso N, et al. Epoxidation of propylene on Zn-treated TS-1 catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2006, 243(2): 264-277.
- [11] Hayashi T, Tanaka K, Haruta M. Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen [J]. Journal of Catalysis, 1998, 178(2): 566-575.
- [12] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, et al. Catalysis by gold nanoparticles: Epoxidation of propene [J]. Topics in Catalysis, 2004, 29(3-4): 95-102.
- [13] Liu T, Hacarlioglu P, Oyama S T, et al. Enhanced reactivity of direct propylene epoxidation with H₂ and O₂ over Ge-modified Au/TS-1 catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2009, 267(2): 202-206.
- [14] Liu C H, Guan Y J, Hensen E J M, et al. Au/TiO₂@SBA-15 nanocomposites as catalysts for direct propylene epoxidation with O₂ and H₂ mixtures [J]. Journal of Catalysis, 2011, 282(1): 94-102.
- [15] Huang J H, Haruta M. Gas-phase propene epoxidation over coinage metal catalysts [J]. Research on Chemical Intermediates, 2012, 38(1): 1-24.
- [16] Chowdhury B, Bravo-Suarez J J, Date M, et al. Trimethylamine as a gas-phase promoter: Highly efficient epoxidation of propylene over supported gold catalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2006, 45(3): 412-415.
- [17] Cowell J J, Santra A K, Lambert R M. Ultraspecific epoxidation of butadiene on Cu{111} and the effects of Cs promotion [J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(10): 2381-2382.
- [18] Cropley R L, Williams F J, Urquhart A J, et al. Efficient epoxidation of a terminal alkene containing allylic hydrogen atoms: Trans-methylstyrene on Cu{111} [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(16): 6069-6076.
- [19] Torres D, Lopez N, Illas F, et al. Low-basicity oxygen atoms: A key in the search for propylene epoxidation catalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2007, 46(12): 2055-2058.
- [20] Lu J Q, Luo M F, Lei H, et al. Epoxidation of propylene on NaCl-modified VCe_xCu_x oxide catalysts with direct molecular oxygen as the oxidant [J]. Journal of Catalysis, 2002, 211(2): 552-555.
- [21] Lu J Q, Luo M F, Li C. Direct epoxidation of propylene on NaCl-modified Cu/SiO₂ catalysts using air as oxidant [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(1): 5-9.
- [22] 王守国. I 铜基催化剂上丙烯稀分子氧直接环氧化反应研究 II 乳液中的烯烃环氧化反应研究 [R]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2005.
Wang Shouguo. I Study on propylene epoxidation by oxygen over Cu-based catalysts II Study on olefin epoxidation in microemulsion [R]. Dalian: Dalian Institution of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [23] Vaughan O P H, Kyriakou G, Macleod N, et al. Copper as a selective catalyst for the epoxidation of propene [J]. Journal of Catalysis, 2005, 236(2): 401-404.
- [24] Chu H, Yang L, Zhang Q H, et al. Copper-catalyzed propylene epoxidation by molecular oxygen: Superior catalytic performances of halogen-free K⁺-modified CuOx/SBA-15 [J]. Journal of Catalysis, 2006, 241(1): 225-228.
- [25] Zhu W M, Zhang Q H, Wang Y. Cu(I)-catalyzed epoxidation of propylene by molecular oxygen [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(20): 7731-7734.
- [26] Wang Y, Chu H, Zhu W M, et al. Copper-based efficient catalysts for propylene epoxidation by molecular oxygen [J]. Catalysis Today, 2008, 131(1-4): 496-504.
- [27] Yang L J, He J L, Zhang Q H, et al. Copper-catalyzed propylene epoxidation by oxygen: Significant promoting effect of vanadium on unsupported copper catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2010, 276(1): 76-84.
- [28] Su W G, Wang S G, Ying P L, et al. A molecular insight into propylene epoxidation on Cu/SiO₂ catalysts using O₂ as oxidant [J]. Journal of Catalysis, 2009, 268(1): 165-174.
- [29] Zheng X, Zhang Q, Guo Y L, et al. Epoxidation of propylene by molecular oxygen over supported Ag-Cu bimetallic catalysts with low Ag loading [J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2012, 357: 106-111.
- [30] Kahn M, Seubsai A, Onal I, et al. New catalytic materials for the direct epoxidation of propylene by oxygen: Application of high-throughput pulsed laser ablation [J]. Topics in Catalysis, 2010, 53(1-2): 86-91.
- [31] Onal I, Düzenli D, Seubsai A, et al. Propylene epoxidation: High-throughput screening of supported metal catalysts combinatorially prepared by rapid sol-gel method [J]. Topics in Catalysis, 2010, 53(1-2): 92-99.
- [32] Düzenli D, Seker E, Senkan S, et al. Epoxidation of propene by high-throughput screening method over combinatorially prepared Cu catalysts supported on high and low surface area silica [J]. Catalysis Letters, 2012, 142(10): 1234-1243.

(责任编辑 吴晓丽)