



丙烯直接环氧化 Cu 基催化剂的研究进展与挑战

王秋祥 周凌云 战超 傅钢* 谢兆雄*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 厦门 361005)

摘要: 作为一种重要的化工原料, 环氧丙烷年产量近千万吨, 然而目前工业上制备环氧丙烷的方法仍然面临着成本高、副产物多以及污染严重等问题。直接氧气氧化法进行丙烯环氧化因为具有原子经济、环保等优点受到了越来越多的关注。但是, 催化过程中丙烯的 α -H 和环氧丙烷都具有很高的活性, 使得在高转化率的条件下提升环氧丙烷选择性成为一个巨大的挑战。研究者们发现相较于其他过渡金属, Cu 基催化剂表现出更优异的丙烯直接环氧化反应性能。本综述总结梳理了近年来关于 Cu 基催化剂催化丙烯直接环氧化反应的研究成果, 聚焦于 Cu 基催化剂改性方法, 并对 Cu 基催化剂依然存在的问题和挑战进行深入探讨。

关键词: Cu 基催化剂; 丙烯环氧化; 直接氧化法; 晶面效应; 助剂

中图分类号: O614.121 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)04-0585-12

DOI: 10.11862/CJIC.2020.069

Direct Epoxidation of Propylene with Molecular O₂: Progress and Challenge of Cu-Based Catalysts

WANG Qiu-Xiang ZHOU Ling-Yun ZHAN Chao FU Gang* XIE Zhao-Xiong*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: As an important bulk chemical, the annual production of propylene oxide (PO) is around ten million tons, but its industrial production methods are still suffering from severe drawbacks such as high cost, many by-products and serious pollution. In contrast, direct epoxidation of propylene with molecular O₂ (DEP) has the advantages of atomic economy, environmental friendship and so on, which attracts more and more attention. However, the competing process of α -H abstraction of propylene and high activity of PO make it a grand challenge to simultaneously obtain high PO selectivity and high propylene conversion. It has been recognized that among the coinage metals, Cu-based catalysts exhibit excellent catalytic performance. The present work would summarize recent developments of Cu-based catalysts for DEP reaction. We would concentrate on how to tailor the Cu-based catalysts and pointed out some of the existing problems that need to be further studied.

Keywords: Cu-based catalysts; propylene epoxidation; direct epoxidation by molecular O₂; facet effect; promoter

环氧丙烷(propylene oxide, PO)是一种非常重要的化工原料, 主要用于生产聚醚多元醇、丙二醇、表面活性剂等化学品。2013 年全世界 PO 的年生成量

是 800 万吨, 并以每年 4%~5% 的速度增长^[1]。目前工业上生产 PO 的方法主要有氯醇法、共氧化法(halcon) 和以 H₂O₂ 为氧化剂的部分氧化法(hydrogen

收稿日期: 2019-06-26。收修改稿日期: 2019-12-13。

国家重点基础研究发展计划(No.2017YFA0206801, 2017YFA0207303)和国家自然科学基金(No.21931009, 21773190, 21573178, 91845102)资助项目。

*通信联系人。E-mail: gfu@xmu.edu.cn, zxxie@xmu.edu.cn

peroxide-propylene oxide, HPPO), 它们分别占 PO 总产能的 43%、48%、5%, 其余方法约占 4%^[2]。然而, 这些方法面临着成本高、副产物多以及污染严重等问题, 比如氯醇法使用 Cl_2 作为原料会产生大量高 pH 值的含 Cl 废水和废渣等, 而 HPPO 法因为使用昂贵的 H_2O_2 作为原料导致生产成本过高^[2-3]。使用氧气和丙烯进行反应制备 PO 的直接氧化法 (direct epoxidation of propylene by molecular O_2 , DEP), 是理论上最为理想的 PO 生产方式 ($\text{C}_3\text{H}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 具有原子经济、环保、低能耗等优点。但是, 丙烯分子中活泼的 α -H 在反应过程中很容易发生脱除生成丙烯醛, 成为环氧化最主要的竞争反应。另外, 产物 PO 分子具有很高的反应活性^[4], 很容易发生异构化生成丙烯醇、丙醛、丙酮等, 并在 O_2 的作用下最终生成 CO 和 CO_2 , 如图 1 所示。因为 DEP 反应过程中存在这些特点, 也被誉为最具挑战的催化反应之一^[5]。

早期研究者主要集中于 Au 和 Ag 催化剂催化丙烯环氧化反应的研究^[6-7], 然而对于只有丙烯和 O_2 参与的 DEP 反应, Au 和 Ag 的催化性能并不好。21 世纪初期, Lambert 等^[8-14]发现 Cu 比 Ag 具有更优异的烯烃环氧化反应性能, 并引发了国际上研究 Cu 基催化剂的热潮。近十几年来, 已有一些关于丙烯环氧化反应的综述^[1-2, 15-17], 但主要针对 Au、Ag 等催化剂体系, 而对 Cu 基催化剂的进展缺乏系统的评述。本综述归纳了近十几年来使用 Cu 基催化剂进行 DEP 反应的研究结果, 集中于讨论 Cu 基催化剂提高 DEP 催化性能的改性策略, 并对其仍然面临的问题和挑战进行总结。其中, Cu 基催化剂的改性方法主要从晶面效应、双金属改性、载体效应、金属氧化物以及助剂修饰等方面进行论述。本综述充分展示 Cu 基催化剂的发展现状, 为深层次揭示反应机理和高效 DEP 催化剂的开发提供参考。

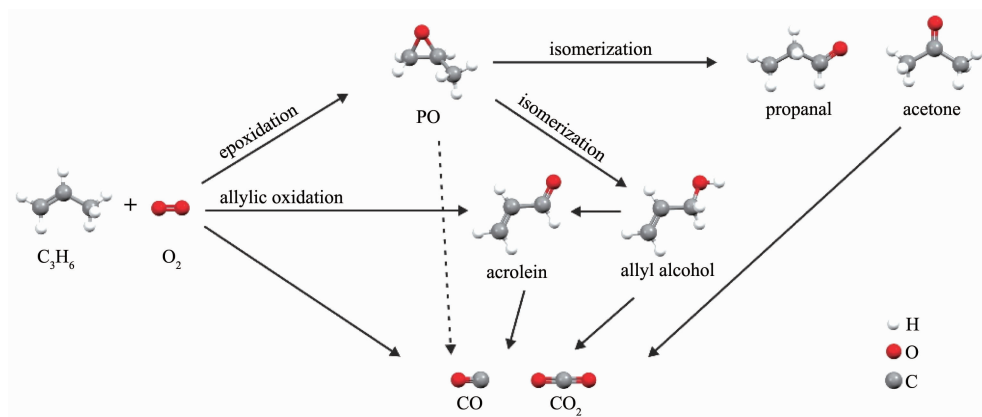


图 1 丙烯氧化的反应网络

Fig.1 Reaction network for the oxidation of C_3H_6 by molecular O_2

1 币族金属的 DEP 反应性能比较

目前为止, 最受关注的 DEP 反应催化剂主要是集中在 Au、Ag、Cu 三类币族金属催化剂。Haruta 课题组^[18-20]开发了在 H_2 辅助下使用 Au 催化剂进行丙烯环氧化反应的方法, 并表现出较好的催化性能, 但是在没有 H_2 和水汽时, Au 对 PO 没有任何选择性^[16, 21]。Ag 基催化剂已应用于工业乙烯环氧化反应, 故倍受研究者的关注。但是对于 DEP 反应, Ag 基催化剂表面深度氧化产物的速率比环氧化产物的生成速率高了约 2 个数量级^[6], 导致了 Ag 催化剂在 DEP 反应中表现不佳。

在高真空表面科学研究的过程中, Lambert 等^[13]发现 Cu 在烯烃环氧化过程中具有较好的催化选择

性, 并在 2005 年报道了将 1% Cu 负载在 SiO_2 上进行常压 DEP 反应, 在 225 $^\circ\text{C}$ 时可以得到高达 53% 的 PO 选择性和 0.25% 的丙烯转化率。理论计算表明在 Cu(111) 上吸附的 O 原子碱性比 Ag(111) 上的更低, 这使得丙烯环氧化过程中丙烯分子更容易在 Cu 表面形成丙烯金属氧环中间体 (propylene oxametallacycle, OMMP) 并最终转化为 PO, 而 Ag(111) 更容易导致 α -H 脱除产生丙烯醛和深度氧化产物^[14]。2012 年, Haruta 等^[16]对比了 DEP 反应中 Au、Ag 和 Cu 的催化性能, 发现整体上 Cu 基催化剂相对于其他两者具有较好的表现, 如图 2A 所示。Dai 等^[22]的理论计算也支持了这个观点, 发现在 Cu(111) 表面金属氧环中间体异构化为 PO 的能垒比异构化为丙酮更有利, 而对于 Ag(111) 和 Au(111) 表面则不可避免地形

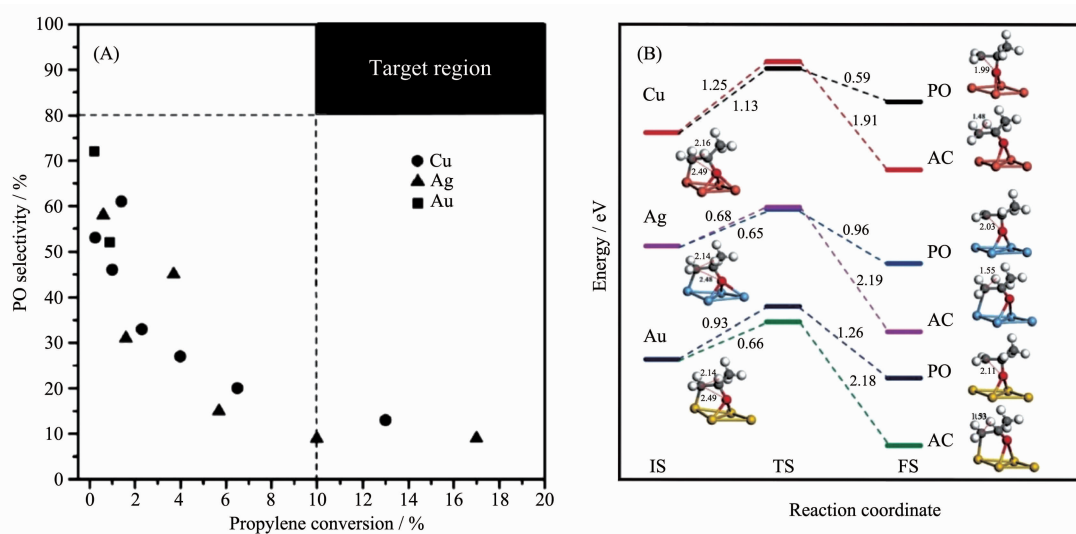


图2 (A) 币族金属催化剂的 DEP 反应性能(Au、Ag 和 Cu 分别用正方形、三角形和圆表示), 黑色区域为工业化目标^[16]; (B) 在 Cu(111)、Ag(111)和 Au(111)表面从 OMMP 生成 PO 和丙酮(AC)的反应能垒^[22]

Fig.2 (A) Catalytic performance for DEP over coinage metal catalysts (Au, Ag and Cu are represented as squares, triangles and circles respectively), Industrialized targets are marked as black zone^[16]; (B) Reaction barriers for PO and acetone (AC) formation on the Cu(111), Ag(111) and Au(111) surfaces from OMMP^[22]

成丙酮(图 2B)。

此外,Cu 比 Au 和 Ag 的价格要低很多,这使得 Cu 催化剂在工业成本上有很大的优势。但是,未经改性的 Cu 催化剂仍远未达到工业化的目标,而且在催化反应过程中很容易发生团聚、氧化而导致失活。因此,需要通过调变载体、助剂、多组分组合等方式对 Cu 基催化剂进行改性以提高其催化性能和稳定性。

2 Cu 基催化剂的活性相

在 DEP 反应中,Cu 基催化剂的价态和形貌结构受原料气中丙烯和氧的比例、水蒸气的压力、反应温度等多种因素影响。Cu 基催化剂的不稳定性导致其在 DEP 反应过程中活性相的鉴定成了一个难点^[23]。目前为止,Cu⁰、Cu⁺和 Cu²⁺均有被认为是 DEP 活性相的报道,并给出了相对应的表征和分析。Vaughan 等^[13]通过检测 Cu 的俄歇谱等认为在 SiO₂ 载体上高分散的 Cu⁰ 是丙烯环氧化的活性相,而 Cu₂O 相则催化丙烯生成丙烯醛,CuO 相会导致丙烯深度氧化。Marimuthu 等^[24]也认为 Cu⁰ 比 Cu₂O 具有更高的 PO 选择性。他们发现当有光照时,Cu@Cu₂O 上 PO 的选择性会从 20%左右迅速升高到接近 50%,其原因可能是光照引起的局域表面等离子共振(LSPR)作用使得表层的 Cu₂O 被还原成 Cu。Zheng 等^[25]对比了不同价态的 Cu 催化剂的 DEP 反应,发

现对于 PO 的选择性 Cu 基催化剂按 Cu>Cu₂O>CuO 顺序递减。同时,他们也发现 Cu⁰ 在反应条件中很容易被氧化变成 Cu⁺,故在反应刚开始时 Cu⁰ 是活性相,反应稳定后 Cu⁺是活性相,而 CuO 需要在更高的温度下(240 ℃)才有反应活性,如图 3 所示。Su 等^[26]在碱金属修饰的 Cu/SiO₂ 体系研究中,通过红外表征认为 Cu⁰ 和 Cu⁺是活性相,而 Cu²⁺容易产生丙烯醛和 CO_x。

也有一些研究者认为反应条件下 Cu⁺才是真正的活性相。比如,Zhu 等^[27]对 K⁺修饰的 CuO_x-SiO₂ 催化剂进行 H₂ 预处理,通过 CO 吸附红外和 XRD 研究发现预处理后的 Cu⁰ 在丙烯环氧化反应气氛中会被氧化成 Cu⁺,此时 PO 的生成速率极大地提高。He 等^[4]在 5% CuO_x/SiO₂ 和 Cs⁺-5% CuO_x/SiO₂ 体系中,通过原位 XRD 和 FT-IR 发现 O₂ 预处理得到的 Cu²⁺作为初始材料在反应气氛中会出现 Cu⁺,通过 H₂ 预处理得到的 Cu⁰ 作为初始材料在反应气氛中会形成 Cu⁺和 Cu²⁺共存的混合物,而通过 N₂O 预处理得到的 Cu⁺作为初始材料在反应气氛中会出现 Cu²⁺,如图 4A 和 4B 所示。如果用脉冲法向 3 种不同方式预处理的催化剂中引入丙烯和 O₂,可以观察到随着脉冲数量增加催化剂将主要以 Cu⁺的形式存在。图 4C 和 4D 显示了脉冲过程中催化剂的性能,充分说明了 Cu⁺对 PO 生成的重要作用。为了验证 Cu⁺和 Cu²⁺的丙烯环氧化催化活性,Düzenli 等^[28]运用密度泛函理

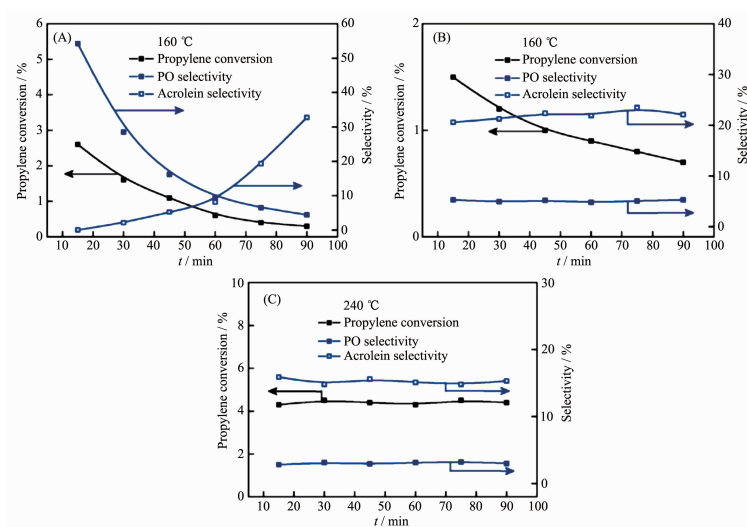


图 3 (A) 金属 Cu, (B) Cu_2O 和 (C) CuO 催化剂在 160 °C(或者 240 °C)和空速为 $2\,000\text{ h}^{-1}$ 时
 随时间变化的 DEP 反应催化性能^[25]

Fig.3 Catalytic performances of (A) metallic Cu, (B) Cu_2O and (C) CuO catalysts as a function of time on stream
 (t) for DEP reaction at 160 °C (or 240 °C) and GHSV of $2\,000\text{ h}^{-1}$ ^[25]

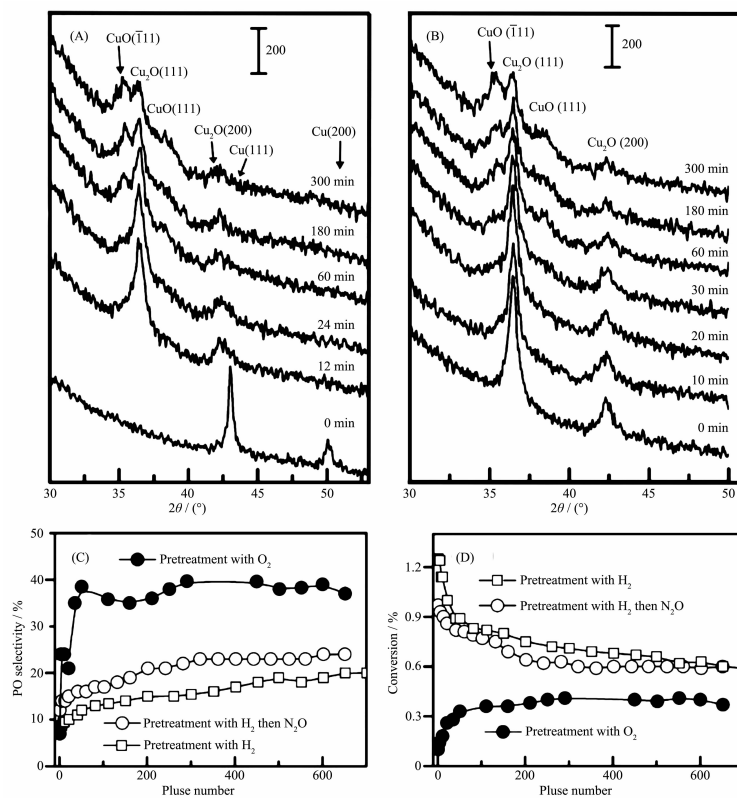


图 4 催化剂 $\text{Cs}^+\text{-}5\%\text{ CuO}_x/\text{SiO}_2$ 经过(A) 在 773 K 用 H_2 预处理和(B) H_2 预处理后在 573 K 用 N_2O 预处理后进行
 DEP 反应的原位 XRD 图,反应条件是:温度为 523 K, 丙烯和 O_2 的分压为 50.7 kPa, 总流速为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
 (C, D) 在丙烯和 O_2 的持续脉冲输入时 $\text{Cs}^+\text{-}5\%\text{ CuO}_x\text{-SiO}_2$ 催化剂的 DEP 反应催化性能^[4]

Fig.4 *In situ* XRD patterns of the $\text{Cs}^+\text{-}5\%\text{ CuO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts pretreated with (A) H_2 at 773 K and (B) H_2 and followed by
 N_2O at 573 K under reaction conditions ($T=523\text{ K}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=P_{\text{O}_2}=50.7\text{ kPa}$, $F=60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) for different times;
 (C,D) Catalytic performance of the $\text{Cs}^+\text{-}5\%\text{ CuO}_x\text{-SiO}_2$ catalyst after different pretreatments under successive
 ($\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2$) pulses^[4]

论(density functional theory,DFT)对 CuO(001)和 Cu₂O(001)的 DEP 反应过程进行了细致计算,发现相比于 CuO(001),Cu₂O(001)表面的吸附丙烯发生 α -H 脱除后的中间态形成丙烯醛过渡态需要克服 0.87 eV 的能垒,而 Cu₂O(001)比 CuO(001)形成 PO 所需要克服的能垒低很多,故 Cu₂O(001)面上可选择性形成 PO。但是,Seubsai 等^[29]认为在 RuO₂-CuO-NaCl/SiO₂ 反应体系中,CuO 是形成环氧丙烷的关键活性位点,它会与 RuO₂ 协同完成丙烯到 PO 的转化。

综上所述,大部分研究者认为 Cu 基催化剂中的 Cu⁰ 和 Cu⁺ 是 DEP 的活性相,而 Cu²⁺ 不利于环氧化形成 PO。由于未修饰的 Cu 基催化剂对 DEP 反应的活性和选择性都不高,因此在研究具体活性位时如果只看 Cu 的价态而不综合考虑 Cu 的化学环境是不合理的。

3 晶面效应

近年来使用表面结构明确的模型催化剂进行催化机理研究成了一个热门方向,它使得研究工业催

化条件下的催化剂构效关系变成可能,并且在理论计算的帮助下可以从分子、原子层面认识和理解催化反应机理^[30]。本课题组通过热力学和动力学参数调控制备了一系列特定表面结构的纳米晶^[31],在催化反应过程中我们发现以高能晶面裸露的纳米晶表现出更加优异的催化性能^[32-34]。比如,以高能晶面(332)裸露的 Cu₂O 纳米晶相对于以(111)和(100)晶面裸露的 Cu₂O 纳米晶表现更高的 CO 催化活性^[34]。然而,用特定晶面的 Cu 基催化剂进行 DEP 反应机理研究的报道现在还比较少。

Hua 等^[35]用湿化学法制备了不同晶面裸露的 Cu₂O 微纳米颗粒,并直接作为催化剂进行 DEP 反应,不同晶面对应的催化性能表现出较大的差距。如图 5 所示,以(111)晶面裸露的八面体催化活性最高,同时对丙烯醛的选择性最高为 70%左右;以(100)晶面裸露的立方体对 CO₂ 的选择性最高为 80%左右;在 3 个样品中,以(110)晶面裸露的菱形十二面体对 PO 的选择性最高为 20%左右。通过漫反射傅立叶变换红外光谱测试和 DFT 计算发现 Cu₂O

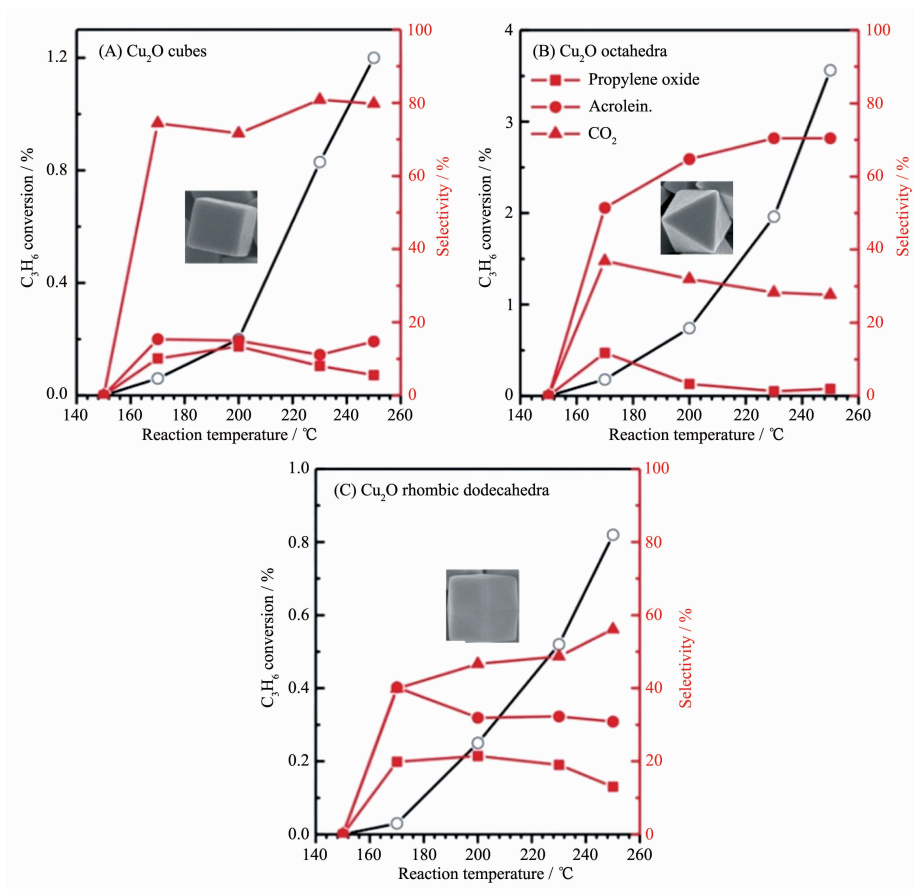


图5 Cu₂O(A)立方体(暴露(100)面)、(B)八面体(暴露(111)面)和(C)菱形十二面体(暴露(110)面)的 DEP 反应催化性能对比^[35]

Fig.5 Catalytic performance of (A) Cu₂O cube, (B) octahedra, and (C) rhombic dodecahedra for DEP reaction^[35]

(111)表面一配位的 Cu_{CUS} 、 $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 表面三配位的 O_{CUS} 以及 $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ 表面两配位的 O_{CUS} 分别是丙烯醛、PO 和 CO_2 的活性位点,如图 6 所示。丙烯吸附到菱形十二面体 $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 表面存在两种情况,即丙烯分子中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键同时吸附到单个 Cu 上以及分别吸附到 Cu 和周围不饱和配位的 O 上,后者在能量上更有优势,同时后者形成 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{a})$ 所需要的能量比 $\text{C}=\text{C}$ 双键断裂低 0.80 eV ,解释了为什么 $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ 晶面具有更高的 PO 选择性。Düzenli 等^[28]发现在 $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ 上吸附的丙烯异构化为 OMMP 放热 0.69 eV ,OMMP 转化成 PO 过渡态需要克服 0.74 eV 的能垒,PO 脱附需要克服 0.78 eV 的能垒。不过,吸附的丙烯发生 $\alpha\text{-H}$ 脱除过程放热 2.25 eV ,形成丙烯醛过渡态要克服 0.87 eV 的能量,丙烯醛脱附需克服 0.74 eV 的能量。总体上 $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ 更倾向于形成丙烯醛,这个结果与图 5A 的性能表征结果相符,

丙烯醛的选择性高于 PO。

需要指出的是,Hua 等的理论计算仅停留在形成 OMMP 中间态的动力学能垒这一步,并且没有考虑 O_2 活化及其影响。而在之前的工作中,Lambert 等^[14]认为吸附态的原子氧 O_{a} 是在 $\text{Cu}(111)$ 上形成 PO 的关键。Song 等^[36]计算了在有氧气参与的情况下 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 进行 DEP 反应的动力学过程,研究发现吸附分子 O_2^- 具有相对低的碱性表现出最高的环氧化选择性,而吸附原子 O_{a} 具有最高的碱性主要生成丙烯醛,晶格氧 O^{2-} 则反应活性很低。除此之外,中空结构催化剂能够提高材料利用率、增加比表面积进一步提高催化性能,比如我们在无表面活性剂条件下合成了中空的 Cu_2O 纳米立方体^[37],在 DEP 反应中其表现出比实心立方体更优异催化性能^[38]。因此,对于深入理解 Cu 基催化剂的构效关系还需更加系统和细致的研究。

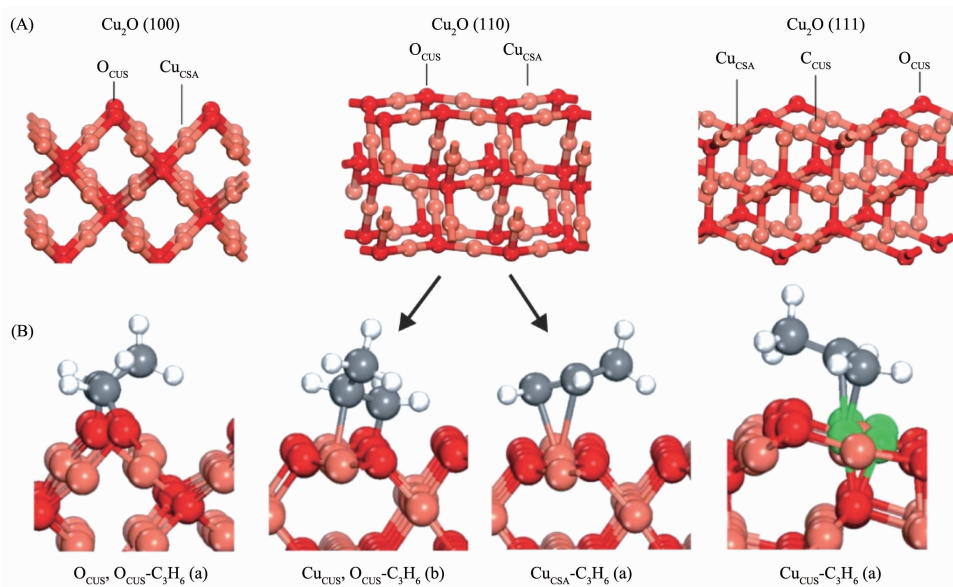


图 6 (A) $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ 、 (100) 和 (110) 表面及(B) C_3H_6 吸附物种结构: 红色、灰色、白色、粉红色和绿色球分别代表 O、C、H、配位饱和的 Cu 和配位不饱和的 Cu^[35]

Fig.6 (A) Optimized structures of $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, (100) , and (110) surfaces and (B) relatively adsorbed the most stable C_3H_6 (a) species: Red, gray, white, pink, and green balls represent O, C, H, coordinatively saturated Cu, and coordinatively unsaturated Cu, respectively^[35]

4 双金属改性

对于金属催化剂,引入异种金属是一种常见的调变策略。双金属可形成异质结构、核壳结构、固溶体、或金属间化合物等,均可有效地调节催化剂整体的形貌、尺寸和结构^[39-40]。例如,不同金属间电负性差异会导致电子转移,不同金属的晶格失配导致晶格

应力等,这些效应对催化性能可能产生很大的影响^[41-42]。Zheng 等^[43]发现 $\text{Ag}_{95}\text{-Cu}_5/\text{BaCO}_3$ 体系表现出较好的催化性能,在丙烯转化率为 3.6% 时可以得到 55.1% 的 PO 选择性。这是因为 Cu 电负性 (1.90)比 Ag(1.93)低,在形成双金属催化剂时将略带正电,有利于稳定亲电的氧物种。另一个有趣的发现是,形成的 Ag-Cu 颗粒结构较为稳定,不易发生团聚,从而

可以提高催化的稳定性^[25]。

此外,Chimentao 等^[44]通过调节 Au-Cu 合金的比例发现提高 Cu 含量会导致颗粒尺寸变小,并且会影响催化剂在 TiO₂ 载体上的分散度。在 XPS 研究发现 Cu 会使 Au 的 4f 谱峰朝低结合能端位移,说明部分电子从 Cu 转移到了 Au 上,在丙烯环氧化反应中表现出 40.5% 的 PO 选择性。Kizilkaya 等^[45]通过理论计算发现如果在 Ru 的上面放置一层 Cu(111)形成 Ru-Cu(111)界面,Ru 的部分电子会转移到 Cu 上

导致吸附在 Cu 上的 O 更为亲核,从而使得 α -H 更加容易脱除导致 PO 选择性下降。图 7 对比了 Cu(111)和 Ru-Cu(111)丙烯环氧化的反应能垒,可以看出 Cu(111)对生成 PO 更有优势。此外,在催化剂制备过程中需要特别注意反应气氛和温度引起的合金化以及去合金化问题,比如在 H₂ 气氛中处理时 Cu 和 Au 会发生合金化现象形成合金,而在高温煅烧时则会发生去合金化现象^[46]。

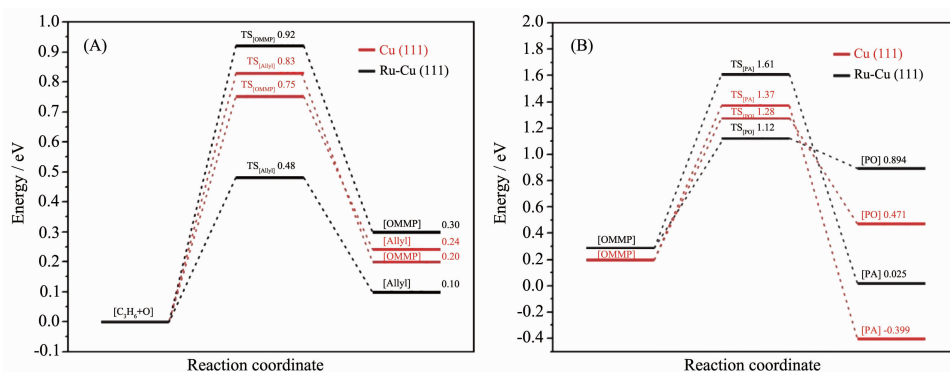


图 7 Cu(111)和 Ru-Cu(111)丙烯环氧化反应能垒对比^[45]

Fig.7 Energy profiles for (A) primary and (B) secondary chemistry of propylene epoxidation over Cu(111) and Ru-Cu(111)^[45]

5 金属氧化物及载体效应

大部分的工业催化剂需要分散到载体上进行结构支撑,载体的锚定作用还可以抑制反应过程中的团聚现象,提高催化剂的分散度和稳定性。同时,一些载体还可以与催化剂发生电子相互作用,改善催化剂的电子结构以提高催化性能。在 DEP 反应中,Cu 基催化剂最常使用的载体是 SiO₂、 α -Al₂O₃、分子筛等。Duzenli 等^[47]将 Cu 负载到两种不同比表面积的无定形 SiO₂ 载体上,研究发现大比表面积的 SiO₂ 上具有较高的 PO 生成速率。Wang 等^[27]采用具有大

比表面的 SBA-15 分子筛作为载体制备了 1% CuO_x/SBA-15 催化剂,其 PO 的生成速率为 2.1 mmol·g⁻¹·h⁻¹,反应的 TOF 是 17.5 h⁻¹。上述工作表明,大比表面积的载体更有利于 Cu 基催化剂的分散和稳定,故可提高催化性能。

另一方面,金属氧化物修饰同样可以起到稳定 Cu 基催化剂和降低 O₂ 的吸附活化能的作用,使其在 DEP 反应中表现出更优异的性能。比如,Yang 等^[48]用 TiO_x、VO_x、MnO_x、FeO_x、ZnO_x、MoO_x 和 WO_x 等过渡金属氧化物对 Cu 进行修饰,结果显示 VO_x、ZnO_x 和 MoO_x 均有较好的 DEP 催化增强作用,如图 8A 所

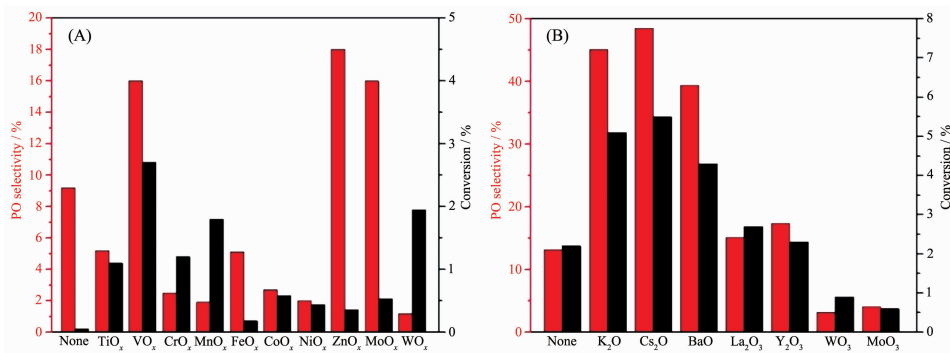


图 8 不同金属氧化物修饰的(A) Cu 催化剂^[48]和(B) Ag₃Cu₁/ α -Al₂O₃ 的 DEP 反应催化性能^[25]

Fig.8 Catalytic performances of (A) Cu catalysts^[48] and (B) Ag₃Cu₁/ α -Al₂O₃ modified with different metal oxides for DEP reaction^[25]

示。其中,对于 $\text{VO}_x\text{-Cu}$ 催化剂,V 与 Cu 的比例为 0.11 时表现出最好的 DEP 催化性能,丙烯转化率为 2.7% 和 PO 选择性为 16%。通过实验表征和分析发现 VO_x 有利于 Cu 的分散,并且能够促进 Cu^0 转变成 Cu_2O 进而提高催化性能,但是过量的 VO_x 会产生强的酸位点而引起 PO 异构化导致副产物的生成。Zheng 等^[25]在 $\text{Ag}_8\text{Cu}_1/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的基础上引入金属氧化物形成 $\text{Ag}_8\text{Cu}_1/0.1\% \text{MO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多组分结构,研究发现 DEP 反应性能能够进一步得到优化,如图 8B 所示。Seubsai 等^[49-53]在 CuO-NaCl/SiO_2 体系中加入金属氧化物构建了 $\text{RuO}_2\text{-CuO-NaCl/SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2\text{-CuO-NaCl/SiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuO-NaCl/SiO}_2$ 和 $\text{RuO}_2\text{-CuO-NaCl-TeO}_2\text{-MnO}_x/\text{SiO}_2$ 等体系,使得 PO 的生成速率得到了很大的提升。

6 助剂效应

6.1 碱金属和碱土金属

添加助剂是工业催化剂中常用的改性策略。一般认为助剂可提高催化剂的活性、选择性和稳定性。例如,在工业化的乙烯环氧化反应中 Cs 和 Cl 的加入可以提高对目标产物的选择性^[54]。对于烯烃环氧化反应来说,最常用的助剂是碱金属、碱土金属和卤素等三大类助剂。碱金属和碱土金属可能起到以下几个方面的作用:降低 CuO_x 的尺寸,提高其分散性;稳定 CuO_x 催化剂结构,提高催化稳定性;降低 CuO_x 的路易斯酸性,抑制 PO 异构化形成丙烯醇进而氧化成丙烯醛;降低晶格氧的反应活性,抑制丙烯醛的产生^[4,26]。不过,针对不同的体系其具体作用会有所

差异。

碱金属和碱土金属是 DEP 反应最常用的助剂。Wang 等^[27]使用 Na、K、Cs、Mg、Ca 等修饰 $\text{CuO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂,发现 K、Rb 和 Cs 表现出较好的改性效果,能将 PO 的选择性从接近 0 提升到 25% 以上,如图 9 所示。其中,K⁺修饰的样品的 PO 选择性最高可超过 50%,生成速率最高可达到 $2.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。动力学计算发现 K⁺加入后 DEP 反应的活化能从 $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降到 $72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图 9B)。Su 等^[26]也发现 K⁺能够显著提高 Cu/SiO_2 对 PO 的选择性,其中 KAc 比 KCl 具有更高的 PO 选择性,能达到 60% 左右,很低转化率时甚至可以接近 100%。同样地,碱金属特别是 Cs⁺修饰的 5% $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$ 能够极大地提高 PO 选择性,从 1.8% 提高到 34%,PO 产率提高了将近 10 倍,从 0.27% 提升到 2.6%^[4]。Teran 等^[55]发现碱金属 K⁺、Na⁺可以减少 CuO_x 中 O 的亲核性质而降低 $\alpha\text{-H}$ 脱除的倾向,提高 PO 选择性,而碱土金属 Ca^{2+} 会吸附 -OH 而导致 CuO_x 发生电荷补偿,因此只能提高催化活性和稳定性,对催化选择性没有贡献。通过以上研究可以发现碱金属和碱土金属会影响 Cu 基催化剂吸附 O 的电子性质,可以在一定程度上提高 Cu 基催化剂的 DEP 反应性能,不过过量的修饰会导致催化活性位点被覆盖而发生催化剂毒化现象。

6.2 卤素

卤素(Cl 或 Br)也是烯烃环氧化催化剂中常用的助剂,一般认为其可以改善表面吸附 O 的亲电性。Seubsai 等^[56]考察了 $\text{RuO}_2\text{-CuO}_x\text{-NaCl/SiO}_2$ 催化剂的 DEP 反应性能,发现引入微量的含氯碳氢化合物(比

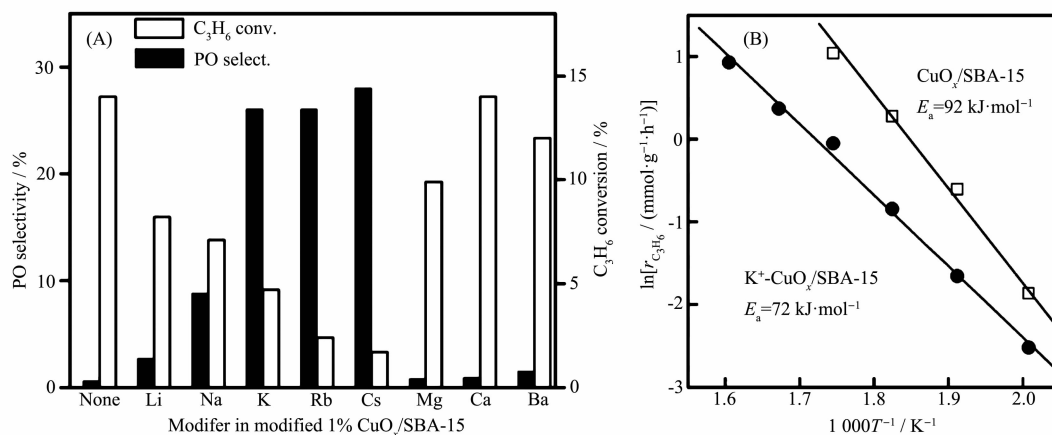


图 9 (A) 修饰了不同碱金属或碱土金属的 1% $\text{CuO}_x/\text{SBA-15}$ 催化剂的 DEP 反应催化性能; (B) 催化剂 1% $\text{CuO}_x/\text{SBA-15}$ 和 $\text{K}^+\text{-1% CuO}_x/\text{SBA-15}$ 进行 DEP 反应的阿伦尼乌斯线图^[27]

Fig.9 (A) Catalytic performance of 1% $\text{CuO}_x/\text{SBA-15}$ modified with different alkali metal or alkaline earth metal for DEP reaction; (B) Arrhenius plots of 1% $\text{CuO}_x/\text{SBA-15}$ and $\text{K}^+\text{-1% CuO}_x/\text{SBA-15}$ catalysts for DEP reaction^[27]

如二氯乙烷)可以补充催化剂表面 Cl 的流失从而稳定对环氧丙烷的选择性。同时,Cl 或者含 Cl 化合物会毒化催化剂表面的活性位点使有效的 O_2 吸附位点减少,导致丙烯的转化率下降。Zhang 等^[57]改变 Ag-Cu-Cl/BaCO₃ 催化剂中 Cl 的修饰量发现适量的 Cl 负载有助于提高 PO 选择性,能够降低吸附 O_2 分解为 O 原子基团而导致丙烯完全燃烧的倾向,在 200 °C 时 PO 的选择性能够达到 83.7%。

也有一小部分研究者认为 Cl 对烯烃环氧化反应的贡献其实很小。Vaughan 等^[13]在 Cu/SiO₂ 催化剂上负载 NaCl 和 NH₄Cl 发现它们都不利于 PO 的生成。在大多数研究体系中,Cl 被认为能有效地降低 Cu 基催化剂表面吸附 O 的碱性而提高对环氧产物的选择性,但是需要对 Cl 的修饰量进行控制,过量的 Cl 会导致催化剂中毒使得催化性能恶化。不过,目前大部分体系过于复杂,在众多的影响因素中对 Cl 的机理进行解释显得不够令人信服,因此还需要在更加明确的体系中对其机理进行深入研究。

通过传统外负载方式制备的催化剂很容易在催化过程中发生 Cl 的流失,导致选择性下降。Seubsai 等^[58]在 RuO₂-CuO/SiO₂ 负载 NaCl 发现 NaCl 能够显著提高 PO 的生成速率,但是其稳定性很差,从开始的生成速率 $1\,336\text{ g}_{PO}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{cat}^{-1}$ 快速下降,4 h 后催

化剂完全失活。同时,他们将 Ru-Cu-Na/SiO₂ 催化剂事先通含有水汽的 N₂ 进行处理,然后与未处理的催化剂进行催化稳定性测试,发现事先预处理过的样品比未处理的性能差很多。通过对 XPS、EDS 和 ICP-OES 的综合分析发现在催化过程中 Cl 发生了流失,NaCl 转化为没有活性的 Na₂O。在环氧乙烷的工业化生产中,需要持续通入含 Cl 添加剂以补充反应过程中 Cl 的流失,以维持反应的稳定性。如果催化剂中 Cl 结构能够稳定存在就可以得到高的稳定性和催化性能,提高工业效率,并且能减少工业成本。然而,目前对于 Cu 基催化剂还没有能有效稳定 Cl 的策略。

7 总结和展望

综上所述,相对于目前工业化的 PO 生产方法,DEP 反应拥有工艺简单、环境友好和原子经济等优点,是最为理想的生产方式。但是,丙烯分子中活泼的 α -H 和 PO 的高活性使得 PO 的选择性比较低,Cu 基催化剂表面吸附 O 的碱性比 Au 和 Ag 基催化剂的更低这使得它对提高 PO 的选择性更有优势而受到了广泛关注。近十几年来,研究者通过载体、助剂、晶面控制和多组分组合的方式对 Cu 基催化剂进行改性,取得了许多进展。表 1 总结了近年来具有代表性的 Cu 基催化材料的反应条件和催化性能。

表 1 近年来 Cu 基催化剂的 DEP 反应催化性能

Table 1 Catalytic performances of DEP over different Cu-based catalysts in recent years

$n_{C_3H_6}/n_{O_2}$	Catalyst	Conv. / %	Select. / %	PO formation rate / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	TOF / h^{-1}	Temp. / °C	Space velocity / h^{-1}	Pressure / MPa	Ref.
10/1	VCe _{0.2} Cu _{0.8} -NaCl	0.19	43.4	162.5	—	250	—	0.1	[59]
1/2	Ag-CuCl	2.33	33.6	—	—	350	18 000	0.1	[60]
1/1	1% Cu/SiO ₂	0.25	53	—	0.09	225	30 000	0.1	[13]
1/1	K ⁺ -1% CuO _x /SBA-15	0.7	41	2 100	17.5	350	18 000	0.1	[5]
6/5	K ⁺ -1% CuO _x /SBA-15	2.2	24	2 200	18	350	18 000	0.1	[27]
1/1	K ⁺ -5% CuO _x -SiO ₂	2.0	25	2 000	—	275	18 000	0.1	[27]
1/1	KAc-Cu/SiO ₂	1.3	61	—	—	275	30 000	0.1	[26]
2/1	VO ₂ -Cu	2.7	16	230	—	230	15 000	0.1	[48]
22/9	CuAu/SiO ₂	0.13	70	—	—	300	22 500	0.1	[46]
4/1	RuO ₂ -CuO-NaCl/SiO ₂	10	50	—	—	250	20 000	0.1	[49]
1/2	3% Cu-2.25% K/m-SiO ₂	2.90	20.49	1 549	—	350	20 000	0.1	[47]
1/39.5	RuO _x -CuO _x /SiO ₂	13	26	—	—	225	18 000	0.1	[61]
2/1	Ag-Cu/BaCO ₃	3.6	55.1	—	—	200	2 000	0.1	[43]
1/39.5	Cs ⁺ -5% CuO _x /SiO ₂	7.5	34	—	—	250	18000	0.1	[4]
1/5	Sn-Cu-Na/SiO ₂	0.95	58	—	—	250	20 000	0.1	[50]
2/1	Rhombic dodecahedral Cu ₂ O	0.8	13	57	5.26	250	15 000	0.1	[35]
1/2	2Cu/5Ru/NaCl/c-SiO ₂	9.4	35.6	—	—	300	20 000	0.1	[62]

续表 1

1/2	RuO ₂ -CuO-NaCl/SiO ₂	10	40	—	—	250	30 000	0.1	[51]
1/2	2%Cu-5%Ru-1.75%NaCl/c-SiO ₂	9.6	36	—	—	300	20 000	0.1	[63]
1/5	Sb ₂ O ₃ -CuO-NaCl/SiO ₂	0.66	43	—	—	250	20 000	0.1	[64]
2/1	Ag ₈ Cu ₁ /Cs ₂ O- α -Al ₂ O ₃	5.5	48.5	—	—	160	2 000	0.1	[25]
10/31	RuO ₂ -CuO-Cs ₂ O-TiO ₂ /SiO ₂	40.1	7.1	52 000	—	272	848	0.1	[52]
1/2	RuO ₂ -CuO-NaCl-TeO ₂ -MnO _x /SiO ₂	14.55	23.1	21 690	—	297	848	0.1	[53]
12/1	RuO ₂ -CuO-NaCl-TeO ₂ -MnO _x /SiO ₂	5.9	25.3	25 980	—	297	152 727	0.1	[65]
2/1	Ag-CuCl ₂ /BaCO ₃	1.3	71.2	—	0.72	200	3 000	0.1	[66]
1/4	RuO ₂ -CuO-TeO ₂ /SiO ₂	0.35	47	4 400	—	250	152 727	0.1	[58]
2/1	Ag-Cu-Cl/BaCO ₃	1.2	83.7	—	—	200	3 000	0.1	[57]

为了方便研究者更快速地进入该领域,下面列举了近十几年来的 10 篇代表性工作:

(1) 2005 年, Lambert 等^[13]第一次用 1% Cu/SiO₂ 作为催化剂进行 DEP 反应得到了 53% 的 PO 催化选择性,首次提出使用 Cu 基催化剂进行 DEP 反应;

(2) 2007 年, Torres 等^[14]计算了 Cu(111) 和 Ag(111) 表面 DEP 反应机理, 并发现 Cu 对生成 PO 更具选择性;

(3) 2008 年, Wang 等^[67]用不同的碱金属和碱土金属对 Cu 基催化剂进行修饰, 发现 K⁺ 离子具有很好的改性效果;

(4) 2008 年, Zhu 等^[27]确认了 Cu⁺ 是 K⁺-5% CuO_x-SiO₂ 进行 DEP 反应的活性相, 首次详细报道了 Cu 基催化剂在 DEP 过程中的状态变化;

(5) 2009 年, Su 等^[26]使用红外光谱考察发现 Cu 基催化剂对丙烯的吸附能力按 Cu⁰>Cu⁺>Cu²⁺ 递减, 说明了 Cu⁰ 和 Cu⁺ 是活性相, 展示了谱学手段对探征反应机理的重要性;

(6) 2011 年, Seubsai 等^[49]在微型反应器中, 使用 RuO₂-CuO_x-NaCl 催化剂得到 40%~50% 的 PO 选择性和 10%~20% 的丙烯转化率, 这个体系是目前报道最高的收率数据;

(7) 2013 年, Marimuthu 等^[24]利用 LSPR 效应将表层的 Cu₂O 还原成 Cu⁰, 较大地提高了 PO 选择性, 提出利用光来调节 Cu 基催化剂的表面状态;

(8) 2014 年, Hua 等^[35]利用 Cu₂O 纳米模型催化剂研究 DEP 反应, 证实了 Cu₂O(110) 面比 Cu₂O(100) 和 Cu₂O(111) 面更具 PO 选择性;

(9) 2018 年, Song 等^[36]首次利用 DFT 计算综合考虑了不同吸附态氧物种对 DEP 反应的影响, 提出 O₂⁻ 可能是生成 PO 的活性氧物种;

(10) 2018 年, Teran 等^[55]使用现场原位 X 射线吸

收近边结构分析 CuO_x/SiO₂ 在 DEP 反应中的 Cu 价态和修饰剂 Na 和 Ca 的影响, 展示现场原位技术的重要性。

然而, Cu 基催化剂仍然面临着许多问题和挑战, 我们认为以下 3 个领域是未来发展的重要方向:

(1) 构建接近真实条件的模型体系进行 DEP 反应。Hua 等^[41]提出利用明确表面结构的 Cu₂O 微纳米晶研究 DEP 反应的构效关系, 然而他们使用的催化剂颗粒尺寸较大、无载体和助剂等修饰, 与实际的工业催化剂存在很大的差距。如何构建更加接近工业催化的模型催化体系对于研究催化作用分子机制具有重大意义。

(2) 利用现场原位谱学手段对 Cu 基催化剂的催化过程进行实时检测。Li 等^[26,68]利用原位红外表征了丙烯、O₂ 和 PO 在 Cu 基催化剂上的吸附行为, Teran 等^[55]使用现场原位 X 射线吸收近边结构分析了 DEP 反应中 Cu 的价态变化。除此之外, 原位 XRD 可以分析物相变化, 原位拉曼可以表征 O₂ 的吸附态, 原位 XPS 可以分析各元素的价态和成分变化, 等等。如何在反应条件、反应气氛下实时跟踪 Cu 基催化剂、载体和助剂的状态, 对于深入理解 DEP 催化性能变化的原因具有非常重要的意义。

(3) 目前 DEP 反应的研究大部分都是热反应, PO 的收率通常低于 1%。如何引入光和电等外场, 改变 Cu 基催化剂的表面价态或促进某些关键步骤的转化从而提高 DEP 的收率是一个重要挑战。Marimuthu 等^[24]的工作已展示了光对表面氧化态的调控, 另外光照也会改变 O₂ 在一些金属^[69]和金属氧化物^[70]上的吸附和转化。电化学调控 DEP 反应目前还未见报道, 但是利用电场可以有效调控催化剂表面氧物种的类型^[71], 可能可以有效抑制 DEP 的副反应。

总的来说,Cu 基催化剂进行 DEP 反应具有很好的工业应用前景,但是目前的研究还远未达到工业生产的要求。通过构建接近真实条件的模型体系,并运用现场原位谱学技术实时检测 Cu 基催化剂的实际情况,并耦合光/电等外场,可以更深层次地揭示催化构效关系并认识其调控机制,为高性能工业催化剂的开发提供新思路。

参考文献:

- [1] Ji J, Lu Z, Lei Y, et al. *Catalysts*, **2018**,**8**(10):421
- [2] Khatib S J, Oyama S T. *Catal. Rev.*, **2015**,**57**(3):306-344
- [3] Xi Z, Zhou N, Sun Y, et al. *Science*, **2001**,**292**(5519):1139-1141
- [4] He J, Zhai Q, Zhang Q, et al. *J. Catal.*, **2013**,**299**:53-66
- [5] Chu H, Yang L, Zhang Q, et al. *J. Catal.*, **2006**,**241**(1):225-228
- [6] Nijhuis T A, Makkee M, Moulijn J A, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**,**45**(10):3447-3459
- [7] Min B K, Friend C M. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**(6):2709-2724
- [8] Cowell J J, Santra A K, Lindsay R, et al. *Surf. Sci.*, **1999**, **437**(1/2):1-8
- [9] Cowell J J, Santra A K, Lambert R M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(10):2381-2382
- [10] Santra A K, Cowell J J, Lambert R M. *Catal. Lett.*, **2000**,**67** (2/3/4):87-91
- [11] Cropley R L, Williams F J, Vaughan O P H, et al. *Surf. Sci.*, **2005**,**578**(1/2/3):L85-L88
- [12] Lambert R M, Williams F J, Cropley R L, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2005**,**228**(1/2):27-33
- [13] Vaughan O P H, Kyriakou G, Macleod N, et al. *J. Catal.*, **2005**,**236**(2):401-404
- [14] Torres D, Lopez N, Illas F, et al. *Angew. Chem. In. Ed.*, **2007**,**119**(12):2101-2104
- [15] WANG Ye(王野), ZHU Wen-Ming(朱文明), ZHANG Qing-Hong(张庆红). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2008**,**29**(9):857-865
- [16] Huang J, Haruta M. *Res. Chem. Intermed.*, **2012**,**38**(1):1-24
- [17] PANG Yi-Jun(庞义军), CHEN Xiao-Hui(陈晓晖), XU Cheng-Zhi(许承志), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2014**,**26**(8): 1307-1316
- [18] Zemichael F W, Palermo A, Tikhov M S, et al. *Catal. Lett.*, **2002**,**80**(3/4):93-98
- [19] Lu J, Bravo-Suárez J J, Haruta M, et al. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2006**,**302**(2):283-295
- [20] Lei Y, Mehmood F, Lee S, et al. *Science*, **2010**,**328**(5975): 224-228
- [21] Huang J, Akita T, Faye J, et al. *Angew. Chem. In. Ed.*, **2009**, **48**(42):7862-7866
- [22] Dai Y, Chen Z, Guo Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**,**19**(36):25129-25139
- [23] Greiner M T, Jones T E, Johnson B E, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**,**17**(38):25073-25089
- [24] Marimuthu A, Zhang J, Linic S. *Science*, **2013**,**339**(6127): 1590-1593
- [25] Zheng X, Guo Y L, Guo Y, et al. *Rare Metals*, **2015**,**34**(7): 477-490
- [26] Su W G, Wang S G, Ying P L, et al. *J. Catal.*, **2009**,**268**(1): 165-174
- [27] Zhu W, Zhang Q, Wang Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(20): 7731-7734
- [28] Düzenli D, Atmaca D O, Gezer M G, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**355**:660-666
- [29] Seubsai A, Zohour B, Noon D, et al. *ChemCatchem*, **2014**,**6** (5):1215-1219
- [30] Huang W, Sun G, Cao T. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(7):1977-2000
- [31] Zhang J, Li H, Kuang Q, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2018**,**51** (11):2880-2887
- [32] Zhang J, Kuang Q, Jiang Y, et al. *Nano Today*, **2016**,**11**(5): 661-677
- [33] Kuang Q, Wang X, Jiang, Z, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, **47**(2):308-318
- [34] Wang X, Liu C, Zheng B, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1** (2):282-287
- [35] Hua Q, Cao T, Gu X K, et al. *Angew. Chem. In. Ed.*, **2014**, **53**(19):4856-4861
- [36] Song Y Y, Wang G C. *J. Phys. Chem. C*, **2018**,**122** (37): 21500-21513
- [37] Wang Q, Kuang Q, Wang K, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(75): 61421-61425
- [38] WANG Qiu-Xiang(王秋祥). *Thesis for the Doctorate of Xiamen University*(厦门大学博士论文). **2019**.
- [39] Du G F, Pei J, Jiang Z Y, et al. *Sci. Bull.*, **2018**,**63**(14):892-899
- [40] Chen Q, Du G, Dong Y, et al. *Sci. Bull.*, **2017**,**62**(20):1359-1364
- [41] Chen Q, Cao Z, Du G, et al. *Nano Energy*, **2017**,**39**:582-589
- [42] Chen Q, Yang Y, Cao Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, **55**(31):9021-9025
- [43] Zheng X, Zhang Q, Guo Y, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2012**,**357**:106-111
- [44] Chimento R J, Medina F, Fierro J L G, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2007**,**274**(1/2):159-168
- [45] Kizilkaya A C, Senkan S, Onal I. *J. Mol. Catal. A-Chem.*,

- 2010,330**(1/2):107-111
- [46]Bracey C L, Carley A F, Edwards J K, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2011,1**(1):76-85
- [47]Düzenli D, Seker E, Senkan S, et al. *Catal. Lett.*, **2012,142**(10):1234-1243
- [48]Yang L, He J, Zhang Q, et al. *J. Catal.*, **2010,276**(1):76-84
- [49]Seubsai A, Kahn M, Senkan S. *ChemCatChem*, **2011,3**(1):174-179
- [50]Miller A, Zohour B, Seubsai A, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013,52**(28):9551-9555
- [51]Zohour B, Noon D, Seubsai A, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014,53**(14):6243-6248
- [52]Chukeaw T, Seubsai A, Phon-in P, et al. *RSC Adv.*, **2016,6**(61):56116-56126
- [53]Phon-in P, Seubsai A, Chukeaw T, et al. *Catal. Commun.*, **2016,86**:143-147
- [54]Huš M, Hellman A. *J. Catal.*, **2018,363**:18-25
- [55]Teržan J, Djinovi P, Zavašnik J, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2018,237**:214-227
- [56]Seubsai A, Senkan S. *ChemCatChem*, **2011,3**(11):1751-1754
- [57]Zhang Q, Guo Y, Zhan W, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017,38**(1):65-72
- [58]Seubsai A, Uppala C, Tiencharoenwong P, et al. *Catal. Lett.*, **2017,148**(2):586-600
- [59]Lu J, Luo M, Lei H, et al. *J. Catal.*, **2002,211**(2):552-555
- [60]Luo M, Lu J, Li C. *Catal. Lett.*, **2003,86**(1/2/3):43-49
- [61]Long W, Zhai Q, He J, et al. *ChemPlusChem*, **2012,77**(1):27-30
- [62]Kalyoncu S, Düzenli D, Onal I, et al. *Catal. Lett.*, **2014,145**(2):596-605
- [63]Kalyoncu S, Düzenli D, Onal I, et al. *Catal. Commun.*, **2015,61**:16-20
- [64]Seubsai A, Noon D, Chukeaw T, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015,32**:292-297
- [65]Seubsai A, Phon-in P, Chukeaw T, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016,56**(1):100-110
- [66]Zhang Q, Chai G, Guo Y, et al. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2016,424**:65-76
- [67]Wang Y, Chu H, Zhu W, et al. *Catal. Today*, **2008,131**(1/2/3/4):496-504
- [68]LU Ji-Qin(鲁继青), WU Zi-Li(吴自力), LUO Meng-Fei(罗孟飞), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2004,25**(11):855-861
- [69]Vankayala R, Sagadevan A, Vijayaraghavan P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011,50**(45):10640-10644
- [70]Jing X L, Chen Q C, He C, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012,14**(19):6898-6904
- [71]Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. *Science*, **2017,355**(6321):eaad4998