

核壳型介孔复合分子筛 MCM-41@TS-1 的合成及其催化性能

王英杰¹, 李博文¹, 何佳丽¹, 王 星¹, 许佳洁¹, 李佳妮¹, 吴 妹^{1,2}, 蒋金龙¹, 丑凌军², 宋焕玲²

(1. 淮阴工学院化学工程学院, 江苏省凹土资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择性氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 为解决具有 MFI 拓扑结构的沸石类分子筛(TS-1)孔道适用性窄的问题, 以原位晶化法合成核壳型介孔复合分子筛 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 。结果表明: $x\text{MCM-41@S-1}$ 具有结晶完整的微孔核相和孔道规整的介孔壳层, 可以有效提高反应传质效率、降低扩散阻力, 促使活性钛中心的有效利用, 同时介孔复合结构有利于缩短物质的扩散路径, 使微孔中的积碳前驱体能及时扩散到表面。催化性能结果表明, $x\text{MCM-41@TS-1}$ 在丁二烯环氧化和环己烷氧化反应中的催化活性分别可以达到 TS-1 的 3 倍和 2 倍, 且循环稳定性远高于 TS-1。

关键词: 核壳结构; 介孔复合结构; 活性钛中心; 丁二烯环氧化; 环己烷氧化

中图分类号: TQ028.8 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2611-11

网络出版时间: 2022-08-25



Synthesis and Catalytic Performance of Core-shell Micro-Mesoporous Composite Zeolite MCM-41@TS-1 Catalysts

WANG Yingjie¹, LI Bowen¹, HE Jiali¹, WANG Xing¹, XU Jiajie¹, LI Jiani¹, WU Mei^{1,2}, JIANG Jinlong¹,
CHOU Lingjun², SONG Huanling²

(1. Faculty of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Key Laboratory for Polygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huai'an 223003, Jiangsu China; 2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: To solve the problem of a narrow pore applicability of zeolite molecular sieves with MFI topology (TS-1), a core-shell mesoporous composite molecular sieve $x\text{MCM-41@TS-1}$ was synthesized by an *in-situ* crystallization method. The results show that $x\text{MCM-41@TS-1}$ has a well-crystallized microporous core and mesoporous shell with regular pores, thus effectively improving the reaction mass transfer efficiency, reducing the diffusion resistance, and promoting the effective utilization of active titanium centers. Also, the core-shell mesoporous composite structure is beneficial to shortening the diffusion path of the material, so that the carbon deposition precursor in the microporous can diffuse to the surface in time. According to the catalytic performance results, the catalytic activity of $x\text{MCM-41@TS-1}$ in butadiene epoxidation and cyclohexane oxidation can reach 3 times and 2 times greater than that of TS-1, respectively, and the cycle stability is greater than that of TS-1.

Keywords: active titanium center; butadiene epoxidation; core-shell structure; cyclohexane oxidation; micro-mesoporous

钛硅分子筛 TS-1 骨架内四配位 Ti 物种具有较强的吸电子能力, 易活化双氧水^[1]; 同时孔壁具有

独特的憎水性, 不仅能有效避免因水导致的 Ti 流失问题, 还可以提高有机反应物与催化活性位的接

收稿日期: 2022-03-28。 修订日期: 2022-04-12。

基金项目: 江苏省青蓝工程“优秀青年骨干教师”项目; 江苏省高校自然科学基金重大项目(20KJA530002); 江苏省凹土资源利用重点实验室自主课题(HPZ202001); 江苏省医用材料及高端医疗器械工程研究中心开放课题(CEMD-2001); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX21_1498)。

第一作者: 王英杰(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吴 妹(1986—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-03-28. Revised date: 2022-04-12.

First author: WANG Ying Jie (1995—), male, Master candidate.

E-mail: wangchaoqun18@qq.com

Correspondent author: WU Mei (1986—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: meiwu@hyit.edu.cn

触效率^[2]。因此, TS-1 在烷烃部分氧化^[3]、烯烃环氧化^[4–5]、酮的氨肟化^[6–8]、苯酚羟基化^[9–10]以及氧化脱硫^[11]等诸多以 H_2O_2 为氧化剂的氧化反应中表现出优异的催化性能, 同时还具有目标产物选择性强、反应条件温和、反应速度快、副产物只有水、环境友好等优势^[12]。然而, TS-1 孔径只有 0.55 nm, 化合物在其孔道中的传质效率严重受限^[13]。这一方面导致活性钛中心无法与化合物充分接触, 抑制了催化活性; 另一方面使得活性钛中心易因积碳而失活。Ti 掺杂的介孔分子筛凭借长程有序可调节的介孔孔道, 在一定程度上弥补了这一缺陷^[14]。但活性 Ti 中心的掺杂量有限, 介孔分子筛骨架属于非晶结构, 在多相催化反应体系中一般水热稳定性不足, 循环使用寿命也会大受影响^[15–17]。

在过去几十年中, 微介孔复合分子筛材料由于具有独特的孔结构、表面结构以及较大的比表面积而备受关注^[18], 含 Ti 微介孔复合分子筛也成为了热门的研究方向。1992 年 Kresge 等^[19]在 *Nature* 杂志上首次报道了一种名为 MCM-41 的有序介孔材料, MCM-41 的孔道呈六方有序排列, 孔径可在 2~10 nm 范围内连续调节, 同时兼具高比表面和良好水热稳定性两大特征, 因此在多相催化领域具有广泛的应用^[20]。但是, 纯硅 MCM-41 催化性能较差, 通常需要通过介孔复合或金属杂化等手段提高其催化活性。Lin 等^[21]利用阴离子交换树脂为模板剂, 合成了孔道尺寸为 0.5~1.5 nm 之间的含 Ti 多级孔分子筛 (TiSi-HPB-60) 用于环己烷氧化反应, 相较 Ti-MCM-41 和 TS-1, 合成的 TiSi-HPB-60 表现出优异的催化性能和循环稳定活性。Kamegawa 等^[22]以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为模板剂, 利用溶剂挥发自组装法合成了含 Ti 多级孔材料 (Ti-MMS), 在不饱和脂肪酸甲基油酸酯环氧化反应中表现出优异的催化性能。研究表明: 微孔介孔复合分子筛催化的反应积碳主要在较大的外表面形成, 且形成速度慢, 微介孔复合分子筛外表面积大、扩散路径短使微孔核内的积碳前驱体能及时扩散到介孔表面, 从而有效提高多级孔复合催化剂的催化活性, 延长其使用寿命^[23–29]。上述微介孔复合分子筛催化剂虽然显示出优异的催化性能, 但其制备常需要复杂的合成方法或者昂贵的软硬模板。如果将 MCM-41 与 TS-1 复合形成 MCM-41@TS-1 微介孔复合分子筛, 既能保留 MCM-41 介孔分子筛的大孔道结构, 又可以兼具 TS-1 优良的水热稳定性、骨架疏水性以及高催化活性, 可以突破微孔钛硅分子筛现有的

应用限制^[30–31]。

本研究采用原位晶化法, 将 TS-1 晶种的晶核原液与 MCM-41 的晶化前原液混合, 合成具有壳核包覆结构的 MCM-41@TS-1 复合分子筛, 克服了传统合成方法对于核相要求较高的弊端, 利用介孔的大比表面积、规则大孔道结构为壳相先吸附催化大分子, 利用连通的微介孔二级孔道进入到核相进行选择催化。特殊的合成方式同时提高了微孔和介孔的孔径尺寸, 进一步提高了复合分子筛的催化性能。研究证实, 合成的 MCM-41@TS-1 复合分子筛具有较大的比表面积, 壳层介孔分子筛的大孔道结构将允许更多的大分子吸附, 配合连通介孔-微孔孔道分散到核相, 有效解决了 TS-1 微孔分子筛孔径较小、限制反应传质的问题。高稳定内核的引入提高了介孔分子筛的水热稳定性。微-介孔复合结构发达的孔隙能提高反应微环境反应底物的浓度和催化活性中心 Ti 的暴露概率, 从而提高反应速率和产物产率及选择性。紧密的壳核包覆结构还能够减少 Ti 组分流失, 多级孔复合分子筛介孔壳层、扩散路径短使微孔中的积碳前驱体能及时扩散到表面, 从而有效提高核壳型多级孔复合催化剂的催化活性容碳能力, 增加其循环使用次数。

1 实验

1.1 材料

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、硅酸四乙酯 (TEOS)、氨水、钛酸四丁酯 (TBOT)、四丙基氢氧化铵 (TPAOH)、异丙醇 (IPA)、丙酮、环己烷、 H_2O_2 (30% (质量分数))、甲醇、丁二烯等, 所有试剂均为分析纯 (AC) 级别, 在使用前未经任何处理。

1.2 xMCM-41@TS-1 复合分子筛的制备

将 5.00 g CTAB 溶解至 50 mL 蒸馏水中, 分别加入 75 mL 乙醇和 32 mL 氨水, 搅拌 15 min 后, 逐滴加入 9.04 g TEOS, 获得 MCM-41 合成原液。

在 3.47 g TEOS 中加入 3.66 g TPAOH, 搅拌 15 min 后, 在 2.8 g IPA 中加入 0.142 g TBOT, 待 TBOT 完全溶解后, 继续滴加 2.39 g TPAOH 以及 2.36 g H_2O , 继续搅拌 60 min。再在 80 °C 蒸出乙醇 5 h。最后在 175 °C 晶化 y h ($y=6, 12, 24, 36, 48, 72$), 获得不同晶化程度的 TS-1 晶核原液。

过滤其中晶化 72 h 后的 TS-1 原液, 获得白色样品, 蒸馏水洗涤 5 次, 再离心分离, 最后在马弗炉中以 1 °C/min 速率升温至 550 °C, 焙烧 5 h。最

后获得 TS-1 催化剂, 作为催化性能评价参照样品。

将 MCM-41 原液与适当晶化程度的 TS-1 晶核原液按照一定比例混合, 80 °C 搅拌 5 h。再将混合液加入到配有磁力搅拌器和聚四氟衬底的不锈钢高压釜中, 在 120 °C 搅拌晶化 48 h 后, 离心洗涤 3 次, 在 120 °C 烘箱内干燥 24 h。最后在马弗炉内以 1 °C/min 速率升温至 550 °C, 焙烧 5 h。

通过调节 TS-1 原液的配料比来有效调控复合催化剂的硅钛比(摩尔比), 所制备的复合分子筛催化剂标记为: $x\text{MCM-41@TS-1}$, 其中, x 代表 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 摩尔比。

在催化剂的循环稳定性实验中, 催化剂的再生条件为: 在马弗炉内以 1 °C/min 速率升温至 500 °C, 焙烧 4 h。

1.3 催化性能评价

1.3.1 环己烷氧化反应 在配有磁力搅拌器和聚四氟衬底的 30 mL 不锈钢高压釜中进行环己烷氧化反应。丙酮/环己烷/ H_2O_2 (30%)体积之比为 7.5/1/1。加入 0.10 g 催化剂。将高压釜加热至 343 K, 持续反应 6 h。利用气相色谱-质谱(Agilent-GC-MS 5973)对产物进行定性分析, 确定环己醇和环己酮为主要产品。在配备有 FID 检测器和 HP-5 毛细管柱的气相色谱仪(Agilent-7890 GC)上进行产物定量分析。根据气相色谱结果, 通过外标法测定了与丙酮有关的环己醇和环己酮的选择性, 因副产物的浓度太低, 不作进一步定量分析。

根据原料转化率和产品选择性计算公式, 环己烷反应消耗的摩尔量与环己烷初始投料的摩尔量比值即是环己烷的转化率(X_{ane})、反应生成的环己醇的摩尔量与反应消耗的环己烷的摩尔量的比值即是环己醇的选择性(S_{ol})、反应生成的环己酮的摩尔量与反应消耗的环己烷的摩尔量比值即是环己酮的选择性(S_{one})、环己醇与环己酮选择性之和即是 KA 油的选择性(S_{KA})。

1.3.2 丁二烯环氧化反应 在 100 mL 配有磁力搅拌的不锈钢反应釜中进行丁二烯的环氧化反应, 取 Ti 含量相当于 0.1 g TS-1 的催化剂样品和 1.00 g 30 % H_2O_2 , 与 25 mL 甲醇一起投入到反应釜中(其中甲醇为溶剂), 使反应釜密闭, 随后通入 0.15 MPa 丁二烯气体, 在 40 °C 反应 60 min。反应结束后通过离心分离催化剂和液相产物, 利用气相色谱-质谱(Agilent-GC-MS 5973)对液相组分进行定性分析, 在配备有 FID 检测器和 HP-5 毛细管柱的气相色谱仪(Agilent-7890 GC)上以外标法对反应后生成的乙烯

基环氧乙烷(VO)进行定量分析, 对其副产物不做进一步定量分析。用标准碘量法标定反应剩余的 H_2O_2 浓度。

反应后得到的 VO 摩尔量与催化剂中 Ti 中心的摩尔量的比值即是 VO 的 TON(指单位摩尔 Ti 中心上产生的 VO 的摩尔量)、反应消耗的 H_2O_2 摩尔量与反应前投入的 H_2O_2 摩尔量的比值即是 H_2O_2 的转化率($C_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$)和反应得到的 VO 摩尔量与反应前初始投入的 H_2O_2 摩尔量的比值即是利用率($U_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$)。

1.4 表征方法

利用小角和广角 X 射线衍射仪(XRD)(D8-Discover 衍射仪, 布鲁克公司)对样品的长程有序性及晶体结构进行表征。Cu K_α 扫描范围为 0.7°~80.0°。X 光管电压为 40 kV、电流 40 mA、步宽 0.02°、扫描速率为 4(°)/min。用 Micromeritics TriStar II 3020 在 77 K 下进行 N_2 吸附脱附表征。在测量之前, 将样品在 200 °C 的 N_2 气氛中脱气 3 h。通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算总表面积和比表面积。根据等温线的解吸分支在 $p/p_0 = 0.99$ 时计算总孔体积。采用 t-pot 法评估介孔体积。在 PE Frontier FTIR 光谱仪(4 000~400 cm^{-1})上进行 Fourier 变换红外光谱(FTIR)表征。在 PE Lambda 650S 光谱仪上获得了漫反射 UV-Vis 光谱(DR UV-Vis)。通过 Thermo Fisher Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱(XPS)表征 Ti 的配位状态。在 Magix PW2403(PANalytical, Inc.)上进行 X 射线荧光(XRF)表征。透射电镜表征在 JEM 2100F 上进行, 加速电压为 200 kV。

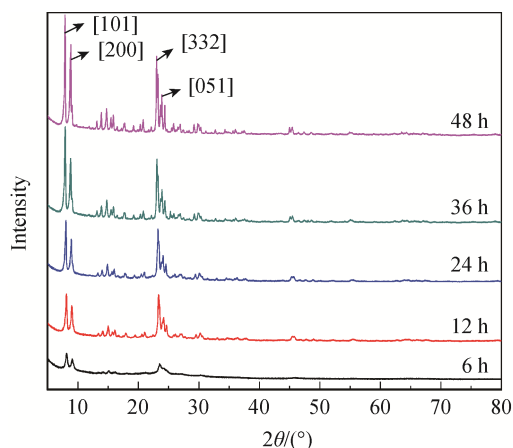
2 结果与讨论

2.1 TS-1 晶核结构

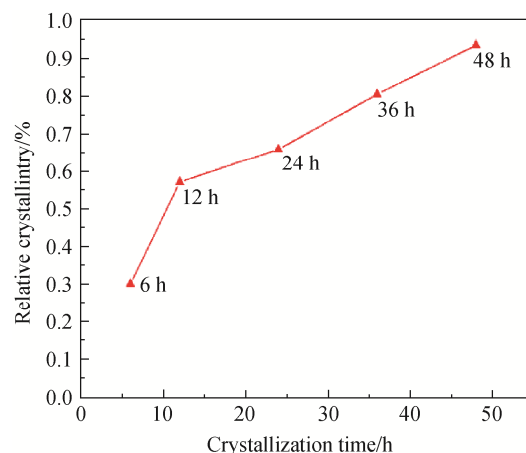
X 射线衍射(XRD)被用于表征不同晶化时间制备的 TS-1 晶种的结晶程度和晶型结构(图 1), 如图 1a 所示, 当晶化时间小于 6 h 时, TS-1 晶种开始在 2θ 为 7.8°、8.8°、23.2°、23.8°和 45°等处出现代表着 MFI 拓扑结构的微弱特征峰, 显然此时, 钛硅分子筛的母液还处于晶化诱导期。随着晶化时间的延长, 样品的特征衍射峰强度不断增强, 这说明其结晶度正在不断提升。同时, 根据图 1a, TS-1 晶种晶化的各个时间段都没有出现锐钛矿型 TiO_2 特征峰, 这代表金属 Ti 离子完全存在于分子筛的骨架结构中。与图 1a 相对应的, 图 1b 呈现出 TS-1 晶种的相对结晶度随着晶化时间的延长越来越高的趋势, 当晶化时间小于 6 h 时, TS-1 晶种

的相对结晶度不超过 30%，晶化时间在 6~12 h，TS-1 晶种结晶度提升最快，最高能达到 58%。当

晶化时间长达 48 h 时，TS-1 晶种结晶度基本已经超过 95%。



(a) XRD patterns of TS-1 seeds prepared at different crystallization time



(b) Relative crystallinity of TS-1 seeds prepared at different crystallization time

图 1 不同时间制备的 TS-1 晶种结晶度分析

Fig. 1 The crystallization of TS-1 seeds prepared with different time

TEM 表征照片清晰地展示了 TS-1 晶种在晶化过程中结构与形貌的变化过程。如图 2 所示，图 2a~图 2e 依次为晶化时间 6、12、24、36、48 h 的 TS-1 晶种 TEM 照片。随着晶化时间的延长，TS-1 晶种颗粒逐渐长大，表面越来越光滑，颗粒大小趋向均匀化。图 2a 显示晶化时间为 6 h 时，钛硅分子筛的母液还处于晶化诱导期，晶核

还未出现，体系仍处于无定型状态，这与图 1a 展示的微弱 MFI 型 XRD 特征峰相吻合。当晶化时间为 12 h 时，微小的 TS-1 晶粒开始出现，且随着晶化时间的不断延长，最终在晶化 48 h 后得到平均直径为 90 nm 的 TS-1 晶种，这与图 1a 出现的强衍射峰及图 1b 的 95 % 的相对结晶度结果也是一致的。

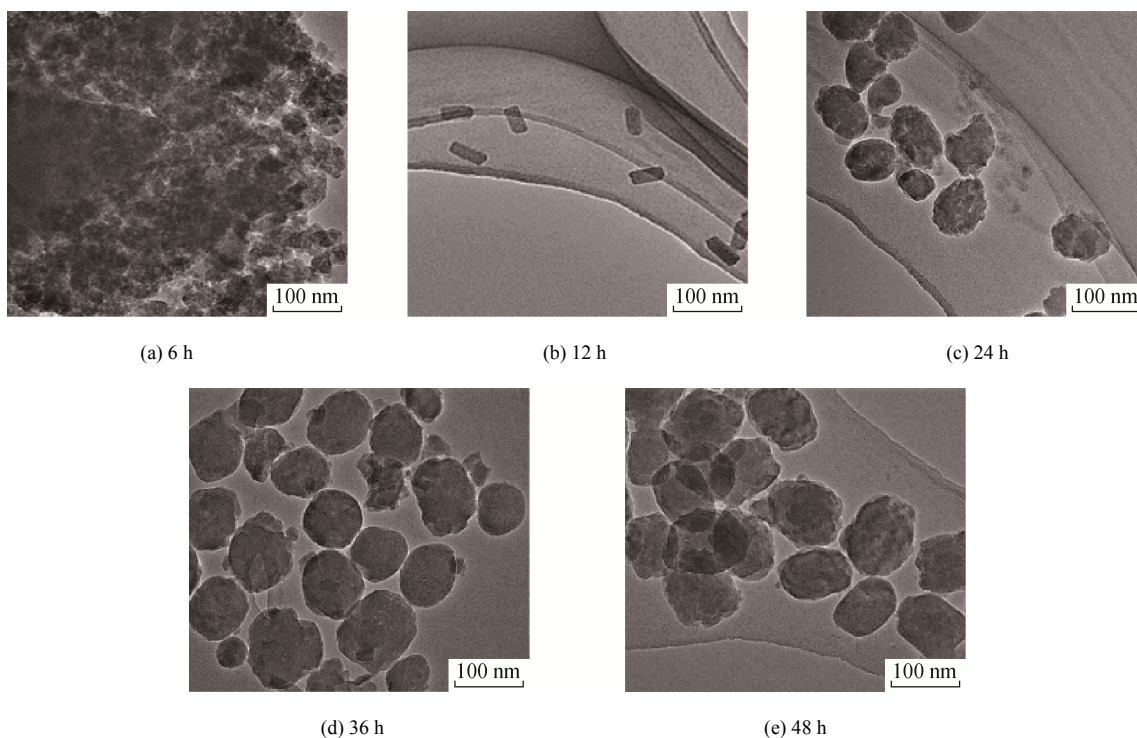


图 2 不同结晶时间制备 TS-1 晶种 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of TS-1 seed prepared with different crystallization time

综上所述, TS-1 晶种在晶化 24 h 后, 已经获得完整的 MFI 构型, 结晶度已经达到 68%。因此, 在下述实验过程, 采用晶化 24 h 的 TS-1 晶种, 与 MCM-41 原液原位共晶化, 获得不同硅钛摩尔比的核壳型复合分子筛, 记为 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 。

2.2 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 结构性能表征

N_2 吸附脱附表征是观察多孔材料孔隙结构最直接的方法之一^[32]。根据图 3a, 所制备的 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂均具有典型的 I 型等温线^[33], 当 $p/p_0 < 0.01$ 时, 样品的吸附量急剧上升, 这表示所制备的 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 样品中存在大量的微孔孔道, 吸附质在微孔孔道中与吸附剂相互作用增强, 导致在极低的压力下的微孔填充。当硅钛摩尔比为 40 和 75 时, MCM-41@TS-1 在 $p/p_0 = 0.90$ 处附近没有出现回旋滞后环, 这是由于样品合成时 TS-1 晶种原液占比较大, 所合成的 MCM-41@TS-1 复合分子筛中微孔孔道占绝大部分, 而介孔孔道较为稀少。当样品的硅钛摩尔比提高到 65 以上,

MCM-41@TS-1 复合分子筛的吸脱附等温线中开始出现小的回旋滞后环, 且 N_2 吸附量急剧上升。这种在相对较高压力($p/p_0 > 0.95$)下的微小回环, 证明 65MCM-41@TS-1 复合分子筛中存在丰富的有序介孔孔道^[34]。

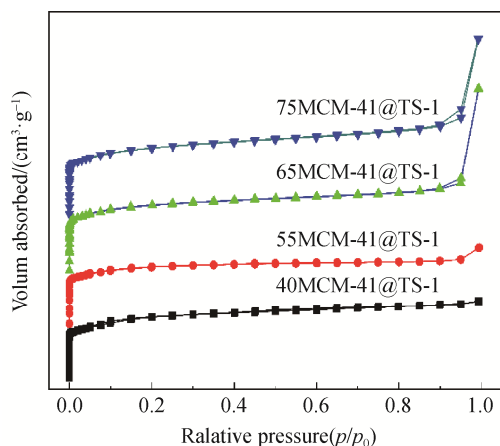
图 3b 为 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 样品的孔径分布图, 表 1 概括了 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 样品的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 摩尔比、比表面积(S_{BET})、平均孔径和平均孔容等理化性质。可以看出 4 种不同硅钛摩尔比的样品都存在 2 种孔径, 分别是 2.8 nm 左右的介孔孔道和 0.85 nm 左右的微孔孔道。众所周知, TS-1 分子筛的常规孔径一般为 0.55 nm, 而本研究所合成的复合分子筛的微孔孔道却高达 0.85 nm, 这是由于 TS-1 晶种在没有完全结晶的情况下, 就与 MCM-41 的碱性原液原位共结晶, MCM-41 原液中的模板剂 CTAB 和强碱环境对 TS-1 的微孔孔道有一定的刻蚀作用, 从而导致 TS-1 微孔孔径增大, 但从孔径分布曲线可以看出所合成的介微孔复合分子筛中确实同时存在介孔和微孔 2 种孔径。

表 1 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂的理化性质

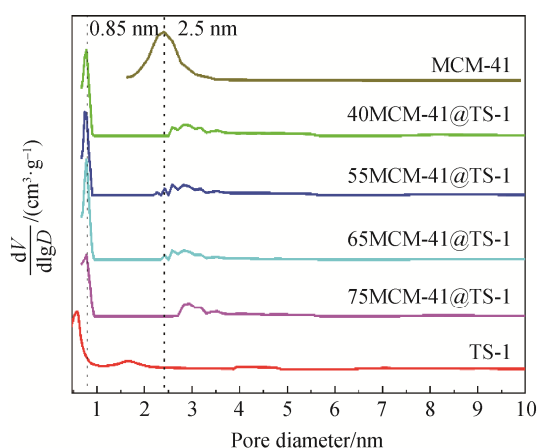
Table 1 Properties of $x\text{MCM-41@TS-1}$ catalysts obtained by BET method

Samples	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
TS-1	40	494	0.57	0.26
40MCM-41@TS-1	42	489	0.85/2.8	0.28
55MCM-41@TS-1	55	469	0.85/2.8	0.33
65MCM-41@TS-1	63	429	0.85/2.8	0.20
75MCM-41@TS-1	83	441	0.85/2.8	0.23
MCM-41		582	2.5	0.67

$n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ is the molar ratio of SiO_2 and TiO_2 ; S_{BET} is the BET surface area.



(a) N_2 adsorption-desorption isotherms for $x\text{MCM-41@TS-1}$ catalysts



(b) Pore size distribution of $x\text{MCM-41@TS-1}$ catalyst

图 3 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂的 N_2 吸附-脱附表征结果

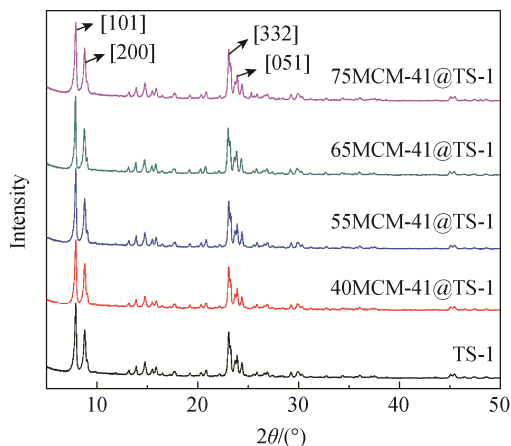
Fig. 3 N_2 adsorption and desorption isotherm and pore width distribution of $x\text{MCM-41@TS-1}$ catalysts

小角 XRD 和广角 XRD 分别被用于表征 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 样品的介孔有序程度和复合分子

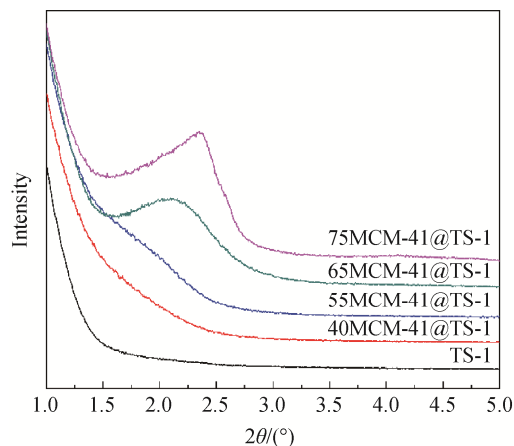
筛中 TS-1 的晶体结构, 如图 4a 所示, 与纯 TS-1 晶体结构相同, 不论硅钛比, 所有样品均在 7.8° 、 8.8° 、

23.2°、23.8°和45°等处出现强MFI型特征衍射峰^[35], 没有出现无定型相和锐钛矿型TiO₂的特征衍射峰, 这说明所合成的样品具有较好的结晶度、较高的纯度, 且金属Ti离子都完全嵌入到氧化硅骨架中^[36]。从小角XRD谱(图4b)可看出, xMCM-41@TS-1分

子筛在2.3°左右含有1个小角衍射峰, 随着硅钛摩尔比的减小, 该峰强度不断减弱, 并向左偏移直到逐渐消失。这证实所合成的xMCM-41@TS-1复合催化剂存在明显的有序介孔孔道, 但同时随着硅钛摩尔比的减小, 核壳结构的介孔有序程度不断降低。



(a) Wide-angle XRD spectra of xMCM-41 @ TS-1 catalyst



(b) Small-angle XRD spectra of xMCM-41 @ TS-1 catalyst

图4 xMCM-41@TS-1 催化剂的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of xMCM-41@TS-1 catalysts

图5a~图5d为65MCM-41@TS-1和MCM-41分子筛的TEM照片。如图5所示, 单纯的MCM-41分子筛整体上为无定型形貌, 在10 nm标尺下, 可以看见有序的介孔孔道, 孔径为2 nm左右, 与上述N₂吸附脱附表征结果相一致。从图5a可以看出, 本研究所合成65MCM-41@TS-1复合分子筛在50 nm标尺范围内主要呈现出直径为90 nm左右的TS-1球形颗粒。与晶化24 h的TS-1晶种的TEM照片对比(图2c), 经过与MCM-41原液原位共晶化, 复合分子筛中TS-1微球颗粒表面更加光滑, 颗粒尺寸变化不大。将标尺缩小至10 nm, 从图5b可以看出, 复合分子筛中的TS-1内核颗粒表面包覆有一层有序介孔孔道, 孔径大小为3 nm左右, 与前面的N₂吸附脱附表征结果也是一致的。可以推测这层介孔孔道为TS-1核外包覆的MCM-41壳层。因此, TEM表征证实, 所合成的65MCM-41@TS-1复合分子筛具有完整的核壳复合结构, 内核是晶体尺寸为100 nm左右且结晶完整TS-1晶粒, 外壳层是具有孔径为3 nm左右的规则介孔孔道的MCM-41。

复合分子筛催化剂中金属Ti的配位状态决定了它的催化性能。四配位的骨架金属Ti不仅具有优异的低温液相活化氧的性能, 还可以提升分子筛骨架疏水性, 在诸多氧化反应如烷烃氧化、烯烃环氧

化、苯酚羟基化等反应中具有广泛的应用。采用FTIR, DR UV-Vis, XPS等系列表征手段表征复合分子筛催化剂中骨架金属Ti的配位状态。

图6为xMCM-41@TS-1(x=40、55、65和75)以及MCM-41的FTIR谱。如图6所示, 550、800、1 110 cm⁻¹及1 220 cm⁻¹等处都有相应的红外吸收峰, 这和文献报道的TS-1标准红外光谱一致^[37], 说明钛硅分子筛骨架的基本形成, 其550 cm⁻¹吸收峰对应分子筛骨架二级结构单元的五元环特征吸收峰, 代表分子筛的拓扑架构, 800 cm⁻¹和1 110 cm⁻¹吸收峰分别对应分子筛骨架内部硅氧四面体的对称伸缩振动和钛氧四面体的反对称伸缩振动。1 220 cm⁻¹处的吸收峰对应于MFI骨架结构的非对称伸缩振动, 这与XRD结果(图4a)一致。

在960 cm⁻¹处的振动吸收峰是钛原子和硅氧四面体之间的拉伸振动, 可以看做是Ti进入MFI分子筛骨架的直接证据^[38–40], 这里的振动峰可归结为钛进入分子筛骨架引起与之相邻的Si—O键产生伸缩振动的结果^[41]。随着硅钛比变小960 cm⁻¹处振动吸收也越强, 同时550 cm⁻¹和800 cm⁻¹附近的振动吸收峰都随着硅钛比的减小而不断加强, 说明成功地在介孔分子筛内合成TS-1分子筛, 其中硅钛摩尔比为40时催化剂960 cm⁻¹吸收峰强度最大, 钛含量最高。

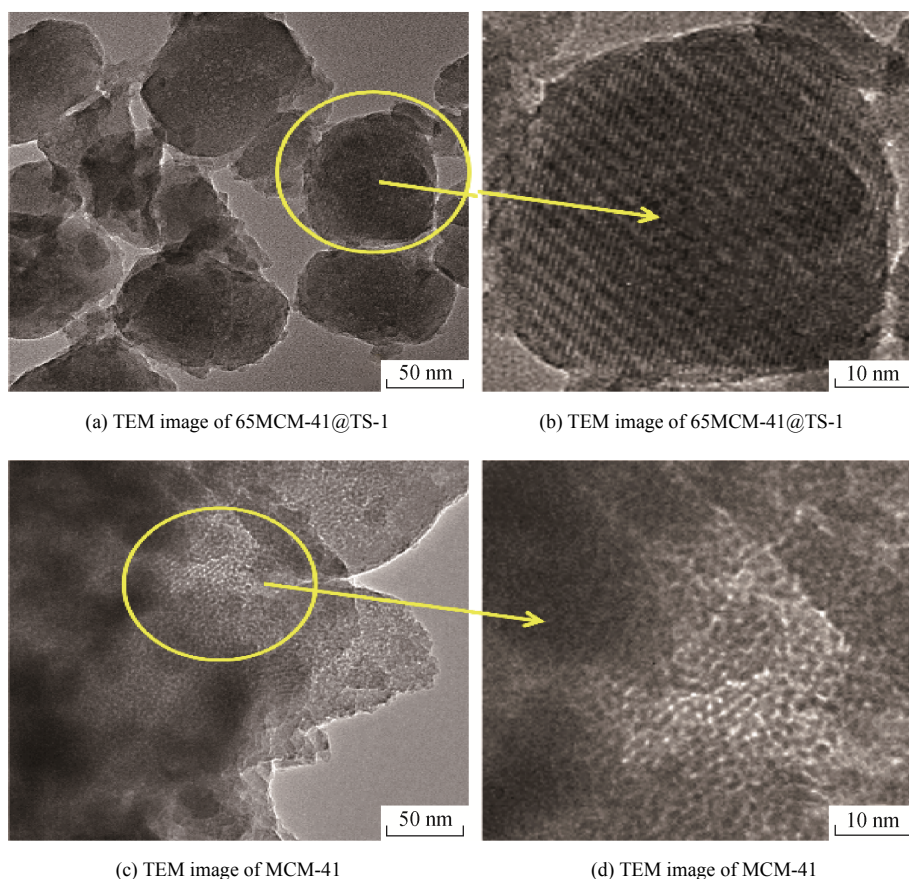


图 5 65MCM-41@TS-1(a-50 nm, b-10 nm)和 MCM-41(c-50 nm, d-10 nm)样品的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of 65MCM-41@TS-1(a-50 nm, b-10 nm) and MCM-41(c-50 nm, d-10 nm) samples

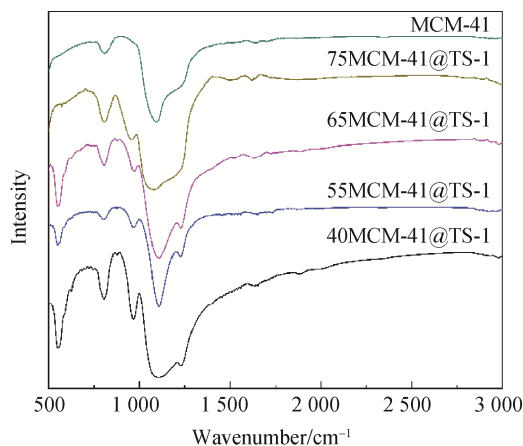


图 6 x MCM-41@TS-1 和 MCM-41 催化剂的 FTIR 谱
Fig. 6 FTIR spectra of x MCM-41@TS-1 and MCM-41 catalysts

图 7 为 x MCM-41@TS-1 催化剂漫反射紫外可见光谱。漫反射紫外可见光谱可以表征样品中钛的存在形式, 当四配位钛向六配位发生定向转变时, 可以从 UV-Vis 谱带上明显看出谱带变化。如图 7 所示, $215\text{ nm}^{[42-43]}$ 处有 1 个强吸收峰, 它是骨架氧的成键 $2p$ 轨道到骨架 Ti 的空 d 轨道电子跃迁信号, 源于 $[\text{TiO}_4]$ 或 $[\text{TiO}_3\text{OH}]$ 中的 Ti^{4+} 中心之间的电荷转

移^[44], 该峰归属于分子筛骨架内的四配位钛物种特征吸收峰。这与 FTIR 表征结果一致, 说明钛离子已经成功进入复合分子筛的骨架^[45]。对于 DR UV-Vis 光谱中 $240\sim 280\text{ nm}$ 处出现的吸收带属于四配位的 Ti 与 2 个水分子部分缩合形成的六配位无定型的钛物种吸收峰^[46-47]。样品 75MCM-41@TS-1 骨架四配位钛吸收峰较强, 在 $240\sim 280\text{ nm}$ 处的无定型吸收峰很低, 说明此时骨架钛物种比较多, 无定型钛比

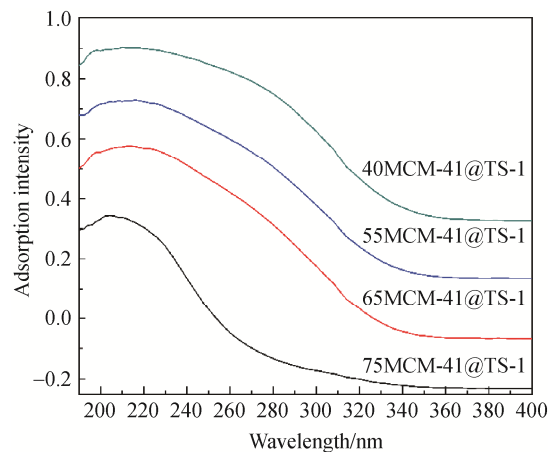


图 7 x MCM-41@TS-1 催化剂的 DR UV-Vis 谱
Fig. 7 DR UV-Vis spectra of x MCM-41@TS-1 catalysts

较少。随着硅钛摩尔比的减少, 硅钛摩尔比为 65、55、40 的样品吸收峰逐渐变宽并红移, 这是因为随着 Ti 含量的增加, 骨架外的 Ti 物种不断增多, 导致样品同时含有四配位和六配位的 Ti 物种, 但在 350 nm 处没有出现特征峰, 这说明样品中不存在锐钛矿型 TiO_2 , 这与 XRD 表征结果相一致。

X 射线光电子能谱(XPS)能够提供分子筛内金属的配位状态, 图 8 为 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 的 XPS 谱。根据文献报道, 四配位 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 电子轨道的特征结合能为 460.0 eV^[48–49], 而六配位 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 电子轨道的特征结合能为 458.5 eV。如图 8 所示, $x\text{MCM-41@TS-1}$ ($x=40$ 、55、65 和 75) 催化剂均在 460.0 eV 处存在明显四配位钛离子的特征峰。总体上该特征峰峰形为非正太分布, 在 458.5 eV 处存在微弱肩峰。且随着金属 Ti 离子含量提升, 该肩峰呈逐渐增强的趋势。这说明 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 复合分子筛中大部分 Ti 离子均以四配位形式嵌入分子筛骨架内, 但仍有少量六配位 Ti 离子存在于分子筛骨架外, 这与 DR UV-Vis 表征的结果一致。

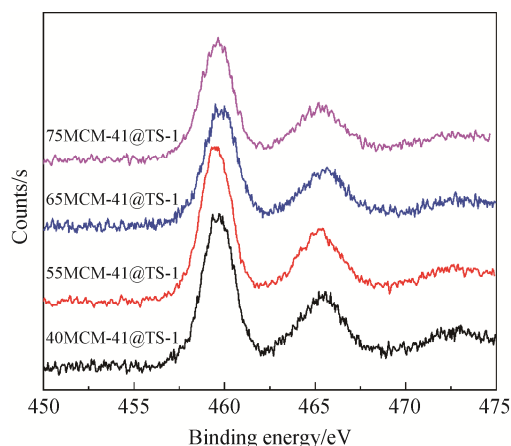


图 8 $x\text{MCM-41@TS-1}$ ($x=40$ 、55、65 和 75) 催化剂的 Ti 2p XPS 谱

Fig. 8 Ti 2p XPS patterns of $x\text{MCM-41@TS-1}$ ($x=40$ 、55、65 and 75) catalysts

2.3 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化性能评价

为评价 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 的催化性能, 分别采用丁二烯环氧化反应和环己烷氧化反应为探针反应, 探讨这种多级孔核壳结构对不同催化反应的催化性能及催化剂循环使用次数的影响。催化性能与活性钛含量的关系通过 2 种方式来探索, 在丁二烯环氧化反应的催化性能评价中, 保持活性钛物种含量相当于 0.1 g $\text{TS-1}[n(\text{Si})/n(\text{Ti})=40]$; 而在环己烷氧化反应中, 保持催化剂的总量一致为 0.1 g。在保持活性钛物种含量相当于 0.1 g $\text{TS-1}[n(\text{Si})/n(\text{Ti})=40]$ 的

前提下, 表 2 比较了 TS-1 和 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 2 种催化剂在丁二烯环氧化反应中的催化性能。由表 2 可以看出, 以 TS-1 为催化剂时, 过氧化氢转化率和利用率分别为 9.5% 和 2.9%; 产物乙烯基环氧乙烷产量和转化频数分别为 0.016 mol/L 和 37.0。而以 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 为催化剂时, 催化性能基本提升到前者的 3 倍左右。具体来看, 过氧化氢转化率和利用率分别增加到了 21.52% 和 9.54%, 乙烯基环氧乙烷的产量和转化频数也分别提高到了 0.039 mol/L 和 90.7。这说明介微孔复合结构可以丁二烯和乙烯基环氧乙烷在孔道中的传质效率, 使得 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 中钛活性中心的利用效率得到有效提高, 进而促使催化性能的明显提升。

表 2 $x\text{MCM-41@TS-1}$ ($x=40$ 、55、65 和 75) 催化剂在丁二烯环氧化反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performance of $x\text{MCM-41@TS-1}$ ($x=40$ 、55、65 and 75) in the reaction of butadiene epoxidation

Sample	$C(\text{VO})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C(\text{H}_2\text{O}_2)/\%$	$U(\text{H}_2\text{O}_2)/\%$	TON
TS-1	0.016	9.5	2.90	37.0
40MCM-41@TS-1	0.039	15.46	7.12	90.7
55MCM-41@TS-1	0.036	19.98	6.48	82.6
65MCM-41@TS-1	0.039	13.5	7.12	90.7
75MCM-41@TS-1	0.037	21.52	9.54	89.54

$C(\text{VO})$ is the conversion of VO; $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ is the conversion of H_2O_2 ; $U(\text{H}_2\text{O}_2)$ is the utilization of H_2O_2 ; TON is the turn over numbers.

在丁二烯环氧化反应中, $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂没有显示明显的催化性能的差异性。随着 $n(\text{Si})/n(\text{Ti})$ 摩尔比的提高, 4 个 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂的催化性能(包括对过氧化氢的转化和利用, 以及产物的产量与转化频次)都不再改变。这是因为虽然催化剂的硅钛摩尔比的逐个提升, 但在反应过程中总保持各催化剂的 Ti 活性位总量一致。这进一步印证了 Ti 是催化丁二烯环氧化反应的主要活性位点, 也侧面证实了反应物与产物在介微孔复合分子筛中的传质没有受到限制, 所有 Ti 活性位都在丁二烯环氧化反应中发挥了催化作用。

从表 3 可得 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂在环己烷氧化反应中的催化性能实验数据。在等量催化剂的催化作用下(其催化剂用量均为 0.1 g), 首先对比 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂和 TS-1 催化剂的催化性能, 可以看出, 复合分子筛催化剂催化得到环己烷转化率和 KA 油选择性都远高于 TS-1 , 55MCM-41@TS-1 催化得到的环己烷转化率(34.10%)与 TS-1 (29.14%)相差不大, 但 KA 油的选择性(56.22%)接近 TS-1 (29.13%)的 2 倍。仔细分析会发现, 当催化剂的投

入量相等时, 55MCM-41@TS-1 [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)=55$] 的活性钛含量远低于 TS-1 [$n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)=40$], 因此前者催化获得的环己烷转化率与后者不大的原因是活性钛物种的量较少, 但接近 2 倍的产物选择性进一步验证了其所有孔道结构促进了反应传质效率, 使得活性钛物种得到了充分利用。

表 3 $x\text{MCM-41@TS-1}$ ($x=40, 55, 65$ 和 75) 催化剂在环己烷氧化反应中的催化性能

Table 3 Catalytic performance of $x\text{MCM-41@TS-1}$ ($x=40, 55, 65$ and 75) in the reaction of cyclohexane oxidation

Sample	$X_{\text{ane}}/\%$	Selectivity		
		$S_{\text{ol}}/\%$	$S_{\text{one}}/\%$	$S_{\text{KA}}/\%$
TS-1	29.14	25.23	3.90	29.13
40MCM-41@TS-1	45.00	25.65	13.83	39.48
55MCM-41@TS-1	34.10	34.04	22.17	56.22
65MCM-41@TS-1	33.27	26.87	10.54	37.41
75MCM-41@TS-1	38.00	26.07	9.82	35.89

X_{ane} is the conversion of cyclohexane; S_{ol} is the selectivity of cyclohexanol; S_{one} is the selectivity of cyclohexanone; S_{KA} is the selectivity of KA oil.

在环己烷氧化反应中, $x\text{MCM-41@TS-1}$ 催化剂表现出了明显的催化性能差异。随着 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 摩尔比的持续提高, 环己烷转化率整体呈下降趋势, 这与参与反应的活性钛中性含量逐渐减少有关; KA 油的选择性呈现先上升再下降的趋势, 硅钛摩尔比为 55 时, 对环己醇、环己烯和 KA 油选择性均最大, 分别为 34.04%、22.17%、56.22%。这是因为一方面随着复合分子筛壳层介孔孔道越来越丰富, 孔道的传质效率有了持续提升, 促使活性钛中心的利用效率一直提高; 另一方面, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 持续提高, 参与反应的活性钛中性含量又逐渐减少。

2.4 $x\text{MCM-41@TS-1}$ 循环稳定性测试

催化剂在丁二烯环氧化反应和环己烷氧化反应中的循环稳定性如图 9 所示。在丁二烯环氧化反应中, 55MCM-41@TS-1 催化剂催化循环反应 6 次后, 乙烯基环氧乙烷的转化频数仍可以达到首次反应的 82.5%; 催化循环 10 次, 产物乙烯基环氧乙烷的转化频数可以保持在首次反应的 55.6% 左右。而 TS-1 催化剂在丁二烯环氧化反应中循环 6 次后, 乙烯基环氧乙烷的转化频数只有首次反应的 24.7%; 循环反应 10 次后, 乙烯基环氧乙烷的转化频数基本只有首次反应的 3.1%。55MCM-41@TS-1 在丁二烯环氧化反应中的循环稳定性要远高于传统的 TS-1 催化剂。

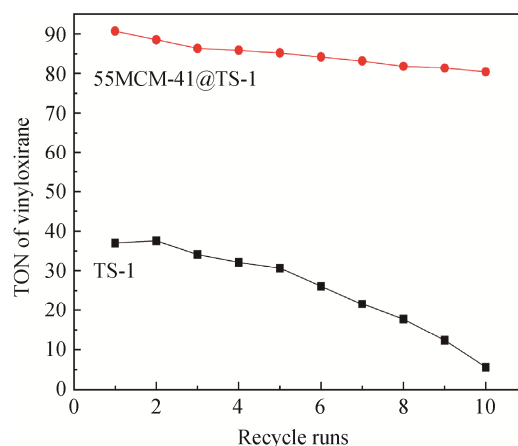


图 9 TS-1 和 55MCM-41@TS-1 催化剂在丁二烯环氧化反应中的循环次数

Fig. 9 Recycle runs of TS-1 and 55MCM-41@TS-1 catalysts in the butadiene epoxidation reaction

进一步对比了 TS-1 与 55MCM-41@TS-1 催化剂在环己烷氧化反应中的催化循环次数, 其催化性能表现如图 10 所示。55MCM-41@TS-1 催化剂催化循环 10 次后, KA 油的选择性仍可以达到首次反应的 88.6%。而 TS-1 催化剂在循环 6 次后, KA 油的选择性仍有首次反应的 70.6%; 循环反应 9 次后, KA 油的选择性基本已经没有了。再次证实 55MCM-41@TS-1 催化剂具有较为优异的循环稳定性。

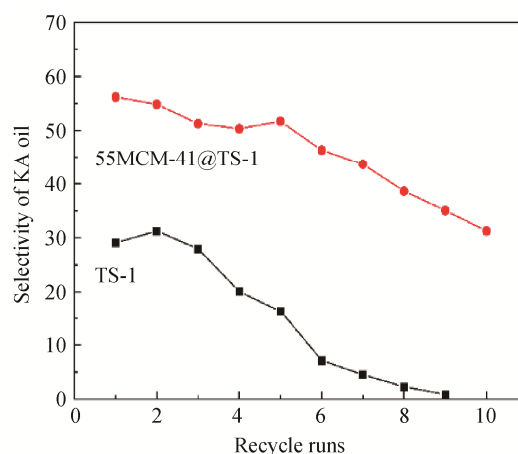


图 10 TS-1 和 55MCM-41@TS-1 催化剂在环己烷氧化反应中的循环次数

Fig. 10 Recycle runs of TS-1 and 55MCM-41@TS-1 catalysts in the reaction of cyclohexane oxidation

为了探究催化剂循环活性下降的原因, 利用热重表征了循环反应 5 次(分别标记为 5-55MCM-41@TS-1 和 5-TS-1)和 10 次(分别标记为 10-55MCM-41@TS-1 和 10-TS-1)的催化剂, 所得到的热重曲线如图 11 所示。可以看出, 制备的 55MCM-41@TS-1 由于核壳型介孔复合结构具有较好的抗

积碳能力和容碳能力,在循环5次和10次后,催化剂质量损失分别是7.1%和11.9%。与之相对比,TS-1在循环反应5次和10次后,催化剂的质量损失分别高达11.9%和18.3%。证实进一步验证了核壳介孔复合结构有利于缩短物质的扩散路径,使微孔中的积碳前驱体能及时扩散到表面,从而提高分子筛催化剂的容碳能力和提升催化剂的使用寿命。

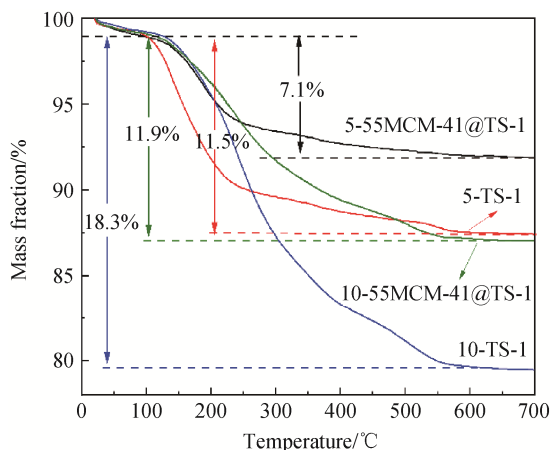


图 11 循环 5 次和 10 次后 TS-1 和 55MCM-41@TS-1 催化剂的热重曲线

Fig. 11 TG curves of TS-1 and 55MCM-41@TS-1 catalysts in the reaction of cyclohexane oxidation after 5 and 10 times cycles

3 结论

通过原位晶化法合成了具有介孔双孔道结构催化剂 MCM-41@TS-1,通过不同的表征手段发现结晶完整的 TS-1 内核外包覆有有序的介孔 MCM-41 壳层,连通的介孔和微孔孔道提高了反应的传质效率,使得活性钛中心得到了充分利用,在丁二烯环氧化反应和环己烷氧化反应中,55MCM-41@TS-1 催化剂催化获得的产物产率和选择性比传统 TS-1 催化剂分别高 3 倍和 2 倍;循环反应实验验证核壳介孔复合结构有利于缩短物质的扩散路径,使微孔中的积碳前驱体能及时扩散到表面,从而提高分子筛催化剂的容碳能力和提升催化剂的使用寿命。

参考文献:

- [1] TARAMASSO M, PEREGO G, NOTARI B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: US4410501 [P]. 1983–10–18.
- [2] 耿卫国, 李雪辉, 王乐夫. 钛硅分子筛 TS-1 合成及应用的研究进展[J]. 广东化工, 2002, 1: 21–24.

GENG Weiguo, LI Xuehui, WANG Lefu. Guangdong Chem Ind (in Chinese), 2002, 1: 21–24.

- [3] HUYBRECHTS D, BRUYCKER L D, JACOBS P A. Oxy functionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalite[J]. Nature, 1990, 345(62): 240–242.
- [4] 阳辉, 靳鹏, 郑晓广, 等. 钛硅分子筛的表征及其催化丙烯环氧化连续反应的研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(5): 44–49.
- YANG Hui, JIN Peng, ZHENG Xiaoguang, et al. China Pet Process Pe (in Chinese), 2014, 45(5): 44–49.
- [5] CLERICI M G, BELLUSSI G, ROMANO U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite[J]. J Catal, 1991, 129(1): 159–167.
- [6] LI W, YANG J P, WU Z X, et al. A versatile kinetics-controlled coating method to construct uniform porous TiO₂ shells for multifunctional core-shell structures[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(29): 11864–11867.
- [7] 梁新华, 王亚权, 王莅, 等. 钛硅分子筛 TS-1 合成及催化环己酮氨氧化的研究进展[J]. 现代化工, 2003, 23(4): 10–13.
- LIANG Xinhua, WANG Yaquan, WANG Li, et al. Mod Chem Ind (in Chinese), 2003, 23(4): 10–13.
- [8] MARTENS J A, BUSKENS P, JACOBS P A, et al. Hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide on EUROT-1 catalyst[J]. Appl Catal A-Gen, 1993, 99(1): 71–84.
- [9] 史春风, 林民, 龙军, 等. 表面富钛分子筛的表征与催化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(1): 1–6.
- SHI Chunfeng, LIN Min, LONG Jun, et al. Acta Petrol Sin(Petrol Proc Sec) (in Chinese), 2016, 32(1): 1–6.
- [10] TSAI S T, CHAO P Y, TSAI T C, et al. Effects of pore structure of post-treated TS-1 on phenol hydroxylation[J]. Catal Today, 2009, 148(1/2): 174–178.
- [11] DU S T, LI F, SUN Q M, et al. A green surfactant-assisted synthesis of hierarchical TS-1 zeolites with excellent catalytic properties for oxidative desulfurization[J]. Chem Commun, 2016, 52(16): 3368–3371.
- [12] LI Z S, WANG Y A, ZHANG J H, et al. Better performance for gas-phase epoxidation of propylene using H₂ and O₂ at lower temperature over Au/TS-1 catalyst[J]. Catal Commun, 2017, 90: 87–90.
- [13] WANG W W, XUE K, PAN P, et al. Preparation of bifunctional core-shell structured Cu/TS-1@MCM-41 molecular sieves for synthesis of aniline by benzene in one step amination[J]. Micropor Mesopor Mat, 2019, 277: 163–170.
- [14] YASMIN T, MÜLLER K. Synthesis and surface modification of mesoporous MCM-41 silica materials[J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(20): 3362–3374.
- [15] LIN R, LIANG Z J, YANG C, et al. Selective and enhanced adsorption of the monosubstituted benzenes on the Fe-modified MCM-41: Contribution of the substituent groups[J]. Chemosphere, 2019, 237: 124546.
- [16] NEJAT T, JALALINEZHAD P, HORMOZI F, et al. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni–Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2019, 97: 216–226.
- [17] 张强. 高水热稳定性介孔 MCM-41 分子筛的制备、表征及性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2016.
- ZHANG Qiang. Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Mesoporous MCM-41 Molecular Sieves with highly Hydrothermal stability(in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University of Technology, 2016.
- [18] CORMA A. From Microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. Chem Rev, 1997, 97(6): 1701–1712.

- 2373–2420.
- [19] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710–712.
- [20] 上官菲菲, 王海涛, 段艳, 等. 纳米 ZSM-5-MCM-41 的制备及其在汽油芳构/加氢脱硫中的应用[J]. *精细石油化工*, 2013, 30(4): 45–50. SHANGGUAN Feifei, WANG Haitao, DUAN Yan, et al. *Spec Petrochem*(in Chinese), 2013, 30(4): 45–50.
- [21] LIN K F, LEBEDEV O I, TENDELOO G V, et al. Titanosilicate beads with hierarchical porosity: Synthesis and application as epoxidation catalysts[J]. *Chem-Eur J*, 2010, 16(45): 13509–13518.
- [22] KAMEGAWA K, SUZUKI N, CHE M, et al. Synthesis and unique catalytic performance of single-site Ti-containing hierarchical macroporous silica with mesoporous frameworks[J]. *Langmuir*, 2011, 27(6), 2873–2879.
- [23] RAJU P, ABHISHEK J P, LI X H, et al. Amphiphilic core-shell nanoparticles: Synthesis, biophysical properties, and applications[J]. *Colloid Surface B*, 2018: 172: 68–81.
- [24] JANKIEWICZ B J, JAMIOLA D, CHOMA J, et al. Silica-metal core-shell nanostructures[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2012, 170(1/2): 28–47.
- [25] ESQUIVEL T A, LBARRA M C, OLIVA J, et al. Porous aerogel and core/shell nanoparticles for controlled drug delivery: A review[J]. *Mater Sci Eng C-Mater*, 2019, 96, 915–940.
- [26] SHI C, FU Y, CHEN W, et al. Microwave hydrothermal synthesis and catalytic cracking of polyethylene of microporous-mesoporous molecular sieves (HY/SBA-15)[J]. *Mater Lett*, 2020, 258: 126805.
- [27] ZHOU Y, ZHOU T, ZHANG Y, et al. Synthesis of core-shell flower-like WO_3 @ZIF-71 with enhanced response and selectivity to H_2S gas[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 350: 115278.
- [28] WEI S, WANG Q, ZHU J, et al. Multifunctional composite core-shell nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(11): 4474–4502.
- [29] LIU X, YANG T, BAI P, et al. Y/MCM-41 composites assembled from nanocrystals[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2013, 181: 116–122.
- [30] TEKLA J, TARACH K, OLEJNICZAK Z, et al. Effective hierarchization of TS-1 and its catalytic performance in cyclohexene epoxidation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 233: 16–25.
- [31] ZUO Y, ZHANG T, LIU M, et al. Mesoporous/Microporous titanium silicalite with controllable pore diameter for cyclohexene epoxidation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(2): 512–520.
- [32] ARELLANO U, WANG J A, CHEN L F, et al. Oxidation/Elimination of heterocyclic sulfur compounds in a biphasic system with mesostructured FeOx/Ti-MCM-41 catalysts[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2016, 421: 66–75.
- [33] XIA S, YU T, LIU H et al. One step C-N bond formation from alkylbenzene and ammonia over Cu-modified TS-1 zeolite catalyst[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(9): 3108–3119.
- [34] ZHONG W Z, QIAO T, DAI J, et al. Visible-light-responsive sulfated vanadium-doped TS-1 with hollow structure: Enhanced photocatalytic activity in selective oxidation of cyclohexane[J]. *J Catal*, 2015, 330(9): 208–221.
- [35] 魏星. TS-1 分子筛的制备及应用[D]. 辽宁: 辽宁石油化工大学, 2020. WEI Xing. *Synthesis and Application of TS-1 Zeolite*(in Chinese, dissertation). Liaoning: Liaoning Petrochemical University, 2020.
- [36] XUE T, Liu H P, Wang Y M, et al. Seed-induced synthesis of small-crystal TS-1 using ammonia as alkali source[J]. *Chinese J Catal*, 2015, 36(11): 1928–1935.
- [37] 邵秀丽. TS-1 分子筛催化剂的制备和表征[J]. *工业催化*, 2016, 24(12): 31–35. SHAO Xiuli. *Ind Catal* (in Chinese), 2016, 24(12): 31–35.
- [38] CUNDY C S, FORREST J O. Some observations on the preparation and properties of colloidal silicalites[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 72(1–3): 67–80.
- [39] ZHANG T, ZUO Y, LIU M, et al. Synthesis of titanium silicalite-1 with high catalytic performance for 1-butene epoxidation by eliminating the extra-framework Ti[J]. *Acs Omega*, 2016, 1(5): 1034–1040.
- [40] FENG X, SHENG N, LIU Y, 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[J]. *ACS Catal*, 2017, 7(4): 2668–2675.
- [41] ZECCHINA A, BORDIGA S, SPOTO G, et al. Silicalite characterization. I. Structure, adsorptive capacity, and IR spectroscopy of the framework and hydroxyl modes[J]. *J Phys Org Chem*, 1992, 96(12): 4985–4990.
- [42] XIONG G, JIA Q Y, YUAN Y, et al. The effect of acid treatment on the active sites and reaction intermediates of the low-cost TS-1 in propylene epoxidation[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(39): 24046–24054.
- [43] LIU M, CHANG Z, WEI H, et al. Low-cost synthesis of size-controlled TS-1 by using suspended seeds: From screening to scale-up[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 525: 59–67.
- [44] THANGARAJ A, KUMAR R, RATNASAMY P. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites II. Hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide over TS-1 zeolites[J]. *J Catal*, 1991, 131(1): 294–297.
- [45] ZHU Q H, LIANG M N, YAN W J, et al. Effective hierarchization of TS-1 and its catalytic performance in propene epoxidation[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2019, 278: 307–313.
- [46] NOC L L, ON D T, SOLOMYKINA S, et al. Characterization of two different framework titanium sites and quantification of extra-framework species in TS-1 silicalites[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1996, 101: 611–620.
- [47] GEOBALDO F, BORDIGA S, ZECCHINA A, et al. DRS UV-Vis and EPR spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalite[J]. *Catal Lett*, 1992, 16: 109–115.
- [48] WU M, CHOU L J, SONG H L. Epoxidation of butadiene over nickel modified TS-1 catalyst[J]. *Catal Lett*, 2012, 142: 627–636.
- [49] 宋万仓. 高性能 TS-1 分子筛的制备及其丙烯环氧化性能研究[D]. 大连理工大学, 2016. SONG Wancang. *Study of the preparation of TS-1 zeolite catalysts with high performance for propylene epoxidation*(in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2016.