## 催化学报

Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 5

文章编号:0253-9837(2010)05-0502-12

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.91205

综述(特约): 502~513

## 具有 MWW 结构钛硅分子筛的研究进展

谢 伟,刘月明,汪玲玲,吴 鹏

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

摘要:综述了具有 MWW 结构钛硅分子筛的制备方法、孔道和晶体结构的调变和修饰以及催化应用三个方面的研究进展.与 TS-1相比,具有 MWW 结构钛硅分子筛的制备方法多种多样;其孔道结构可塑性强,通过采用层间剥离、柱撑以及分子水平硅烷 化插硅扩孔技术,可以增大和暴露孔道和外表面,满足不同选择氧化反应的要求.由于 MWW 结构钛硅分子筛拥有复杂而独特 的孔道结构,所以在小分子(如直链烯烃等)的环氧化反应,和大分子(环状烯烃,二苯并噻吩等)氧化反应中都表现出优异的催化 性能.此外,该钛硅分子筛表现出与TS-1完全不同的溶剂效应,用于烯丙基氯液相环氧化与酮类氨氧化反应主产物选择性更高. 关键词: 钛硅分子筛;Ti-MWW 分子筛;TS-1分子筛; 过氧化氢; 液相氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

## **Recent Advances in MWW-Type Titanosilicates**

XIE Wei, LIU Yueming, WANG Lingling, WU Peng\*

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

**Abstract:** The progress in the preparation, structure modification, and catalytic applications in liquid-phase selective oxidations of MWW-type titanosilicates is reviewed. A novel titanosilicate with the MWW topology, Ti-MWW, has been prepared by various methods such as hydrothermal synthesis using boric acid as a crystallization-supporting agent, dry gel conversion, postsynthesis through reversible structural conversion, and dual structure-directing agents method. Ti-MWW, originating from a lamellar precursor, is readily subjected to various structural modifications, which leads to the catalytic materials with larger porosity suitable for a variety of oxidations. The unique pore and structure properties of Ti-MWW make it to be active and selective for the epoxidation of both linear and cyclic alkenes. Moreover, exhibiting a different solvent effect to TS-1, Ti-MWW shows more advantages in product selectivity in the ammoximation of ketones and epoxidation of alkenes with functional groups.

Key words: titanosilicate; Ti-MWW zeolite; TS-1 zeolite; hydrogen peroxide; liquid-phase oxidation

沸石分子筛是一类具有明确的晶体结构、均匀 的亚纳米级三维孔道和高比表面积的微孔功能材 料.Y型沸石、ZSM-5、丝光沸石、β和MCM-22等 代表性硅铝分子筛催化剂因其独特的固体酸性质和 优越的择形催化功能,已经在石油炼制和化工领域 得到广泛和大规模的应用.四价过渡金属阳离子同 晶取代分子筛骨架硅或铝得到的杂原子分子筛,由 于这些金属离子处于高度分散的孤立状态,具有普 通金属氧化物没有的催化性能,尤其在催化烃类的 液相选择氧化方面显示出良好的应用前景.

20世纪80年代初,意大利 ENI 公司成功研发出 钛原子骨架同晶取代的 MFI 结构杂原子分子筛 TS-1<sup>[1]</sup>. TS-1 钛硅分子筛在以过氧化氢为氧化剂的 液相选择氧化反应中有着优异的催化性能,因其择 形催化氧化性能独特、反应条件温和及环境友好等 优点得到人们的广泛关注. 20多年来的研究发现, TS-1 可高效催化一系列有机物的氧化,如烯烃的环 氧化<sup>[2-5]</sup>、芳烃的羟基化<sup>[6-7]</sup>、酮的氨肟化<sup>[8,9]</sup>、烷烃

收稿日期: 2009-12-04.

联系人: 吴 鹏. Tel/Fax: (021)62232292; E-mail: pwu@chem.ecnu.edu.cn

基金来源:国家自然科学基金 (20873043, 20925310);国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2006CB202508);国家高技术研究发展 计划 (863 计划, 2007AA03Z342, 2008AA030801);上海市重点学科建设 (B409).

的选择氧化<sup>[10-12]</sup>以及醇和胺的选择氧化<sup>[13-16]</sup>等(见 图 1). 其中环己酮氨氧化、丙烯环氧化以及苯酚羟基 化反应过程已成功大规模工业应用,成为环境友好 的选择氧化过程.为此,钛硅分子筛的催化应用被称 为分子筛催化领域的一个新里程碑.





TS-1属十元氧环孔道体系,孔道直径较小,最大为 0.55 nm,分布在孔道中的钛活性中心因孔口的立

体空间效应,与反应分子的接触受到一定限制,故无 法满足大分子氧化反应的需求,同时其氧化产物的 绝对收率还有待进一步提高.此外,高性能 TS-1 的 制备需要使用价格昂贵的结构导向剂四丙基氢氧化 铵和有机硅源,生产成本较高,这也在一定程度上限 制了TS-1的应用和推广,为此,不同晶体结构的含 钛分子筛的研发受到国内外研究者的高度关注.表 1列举了一些代表性钛硅分子筛的结构和合成方法. 与 TS-1 相比, 具有三维十二元氧环孔道结构的 Ti-Beta 在催化氧化较大分子 (如环己烯等) 反应中 显示出较好的催化活性. 但是,其多晶结构使Ti-Beta 含有大量的晶格缺陷位和丰富的亲水性羟基,在实 际催化过程中存在钛活性中心流失、钛配位状态容 易改变、以及重复使用性和稳定性差的问题<sup>[50]</sup>.而 介孔结构钛硅分子筛(Ti-MCM-41和Ti-SBA-15等) 由于孔壁为无定形结构,并且拥有许多亲水性强的 硅羟基,所以在催化反应过程中也存在着钛物种不 稳定、容易流失和催化剂无法重复利用的问题.因 此,为了满足石油化工、精细化工和医药工业的需 求,进一步推广钛硅分子筛在绿色氧化过程中的应 用,设计和合成催化性能比TS-1更优异的新型含钛 分子筛成为一个迫在眉睫的研究课题.

MWW型分子筛具有2个互相独立的10元氧环 孔道,其中一个孔道含有12元氧环的超笼(0.71 nm×

Material	Structure code	Channel system	Preparation method	Ref.
TS-1	MFI	10-10-10	HTS	[1]
TS-2	MEL	10-10-10	HTS	[18]
Ti-ZSM-48	$\mathbf{NA}^{\mathrm{a}}$	10	HTS	[19]
Ti-FER	FER	10	HTS	[20]
Ti-Beta	*BEA	12-12-12	HTS, F⁻, DGC	[21-25]
TPSO-5	AFI	12	HTS	[26]
Ti-ZSM-12	MTW	12	HTS	[27]
Ti-MOR	MOR	12-8-8	PS	[28-30]
Ti-MCM-68	MSE	12-10-10	PS	[31]
Ti-ITQ-7	ISV	12-12-12	HTS	[32,33]
Ti-MWW	MWW	10-10, 10-10 <sup>b</sup>	HTS, PS	[34-41]
Ti-UTD-1	DON	14	HTS	[42]
Ti-MCM-41		1D hexagonal	HTS	[43]
Ti-MCM-48		3D cubic	HTS	[44]
Ti-SBA-15		1D hexagonal <sup>c</sup>	HTS, PS	[45,46]
Ti-HMS		1D hexagonal	HTS	[47,48]
Ti-MTS-9		1D hexagonal	HTS	[49]

表1 典型钛硅分子筛的结构和合成方法 Table 1 Structure and preparation methods of representative titanosilicates<sup>[17]</sup>

HTS: hydrothermal synthesis; DGC: dry gel conversion; PS: postsynthesis; F<sup>-</sup>: fluoride media method. <sup>a</sup>Not available. <sup>b</sup>One of 10 MR channels contains 12 MR supercages (see text). <sup>c</sup>One dimensional nanopore channels are interconnected by micropores.



1.81 nm), 另外在晶体的表面具有入口为 12 元氧环 的碗状空穴(图2)<sup>[51]</sup>.该分子筛不仅结构独特,而且 由于其来源于层状前驱体,结构具有可塑性和可修 饰性强的特点. 以 MCM-22 闻名的水热合成 MWW 型硅铝分子筛作为固体酸催化剂,已经在苯的烯烃 烷基化制备乙苯和异丙苯过程中实现了工业化应 用. 而其含钛分子筛Ti-MWW因为合成条件苛刻, 曾 经一直是很多研究小组的挑战对象.如 Corma 等<sup>[52]</sup> 用接枝的方法,将Ti嫁接到层剥离的MCM-22,合成 出Ti-ITQ-2. Mobil 公司采用TiC14气相同晶取代脱 铝的 MCM-22 制得了 Ti-MCM-22<sup>[53]</sup>. 采用二次合成 方法制备的钛硅分子筛面临着液相反应条件下Ti比 较容易流失和活性较差的问题.近年来,我们系统开 展了高性能钛硅分子筛 Ti-MWW 结构的设计合成, 在制备凝胶中加入硼酸做助晶化剂,以六亚甲基亚 胺或哌啶为结构导向剂,在较宽的钛含量范围内,通 过水热法率先成功地合成出Ti-MWW分子筛<sup>[34,35]</sup>. 本文综述了具有 MWW 结构的钛硅分子筛催化剂的

制备、结构后处理改性、表征及用于催化反应等方 面的研究进展.

## 1 Ti-MWW分子筛的制备方法

#### 1.1 硼酸晶化助剂水热合成法

全硅 MWW 结构分子筛的合成手段不多,加上 过渡金属杂原子分子筛往往需要更苛刻的合成条 件,所以 MWW 结构杂原子分子筛的合成基本停留 在含三价金属离子,如硅铝型分子筛<sup>[54]</sup>和硅铁型分 子筛<sup>[55,56]</sup>. 众多研究发现,采用合成 MCM-22 硅铝分 子筛的代表性结构导向剂 *N,N,N*-三甲基-1-金刚烷 氢氧化铵 (TMAadOH)、六亚甲基亚胺 (HMI)或者哌 啶 (PI), 在硅钛合成体系中都不能直接水热合成出 Ti-MWW 分子筛.

在MWW结构硅硼型分子筛ERB-1的合成体系 基础上<sup>[57]</sup>,我们提出了以硼酸为晶化助剂的新概念 和新思路,成功制出新一代钛硅分子筛Ti-MWW (Ti-MWW-HTS)<sup>[34]</sup>.在硅钛凝胶中加入过量硼酸助 晶化剂(Si/B摩尔比为0.75),以HMI或PI为结构导 向剂,可在较宽钛含量范围内水热法合成出Ti-MWW分子筛(哌啶,六亚甲基亚胺为结构导向剂分 别记为Ti-MWW-PI,Ti-MWW-HM).Ti-MWW具有 高钛含量和高比表面积(表2).而产品的Si/B摩尔比 远大于凝胶中投料比,即大部分硼没有进入分子筛 骨架.但当投料Si/B>2时,无法实现Ti-MWW晶化, 这表明凝胶中过量的硼酸晶化助剂存在的必要性.

虽然在水热条件下,以硼酸为晶化助剂合成了 Ti-MWW分子筛,但硼离子进入分子筛骨架容易形 成弱的质子酸,增加沸石骨架的电负性,进而影响到 产物的选择性和骨架中Ti(IV)的催化活性.因此有 必要研究减少水热法所需硼酸用量的合成方法,减

	Table 2 Hydrometrial synthesis of 11-WW without different ger compositions								
No. —	Gel con	Gel composition <sup>a</sup>		Ti-MWW-PI		Ti-MWW-HM			
	Si/B	Si/Ti	Si/B	Si/Ti	$A/(m^2/g)$	Si/B	Si/Ti	$A/(m^2/g)$	
1	0.75	$\infty$	11.8	8	616	13.6	×	601	
2	0.75	100	12.6	120	625	16.3	138	621	
3	0.75	70	12.2	63	612	14.2	79	628	
4	0.75	50	11.4	51	621	12.4	53	b	
5	0.75	30	11.0	31	623	11.6	31	613	
6	0.75	20	12.7	21	540	11.4	22	b	
7	0.75	10	13.6	10	537	11.5	9.6	541	

表 2 不同凝胶配比水热合成的 Ti-MWW 的物理参数 Table 2 Hydrothermal synthesis of Ti-MWW from different gel compositions<sup>[34]</sup>

<sup>a</sup>Other compositions:  $n(PI)/n(SiO_2)$  or  $n(HM)/n(SiO_2) = 1.4$ ;  $n(H_2O)/n(SiO_2) = 19$ . <sup>b</sup>Not determined. PI: Piperidine; HM: Hexamethyleneimine.

少Ti-MWW 骨架中的硼含量,以提高其催化活性.

#### 1.2 结构可逆变换后处理合成法

我们提出了结构可逆变换后处理合成法,成功 制出几乎不含硼的 Ti-MWW 分子筛(见图 3)<sup>[39]</sup>.该 方法从 MWW 分子筛的结构特点出发,首先用水热 法合成含硼的 MWW 分子筛,然后经焙烧和酸洗得 到几乎为全硅的脱硼 MWW 结构分子筛,且在骨架 上制造了大量晶格缺陷位.然后采用含钛的有机胺 水溶液处理该脱硼 MWW 分子筛,使其由 3D 晶体结 构向层状前驱体转变.在此过程中孔口被有机胺支 撑而扩张,因而钛离子不受立体位阻的影响而插入 骨架.最后经酸处理和高温焙烧后,得到不含硼的 3D 晶体结构的催化剂(记为 Ti-MWW-PS).采用此 方法的反应凝胶中几乎所有的 Ti 都被插入到分子 筛骨架中.所得到的 Ti-MWW-PS 催化剂中 Ti 进入 骨架不受硼离子的制约,因而在正己烯环氧化反应 中的活性是上述水热合成材料的2倍以上.此外,当 投料 Si/Ti > 70时,所得到的样品经酸处理和高温焙 烧后,结构不向3D 晶体结构转变,而形成一种类似 MWW 层状前驱体结构的分子筛,命名为 Ti-YNU-1<sup>[40,41]</sup>. 层间具有开放结构的Ti-YNU-1在催化 氧化环状烯烃反应中,表现出比 TS-1,Ti-MOR,3D Ti-MWW 和Ti-Beta 更优异的催化活性.



MWW silicate

Ti-containing MWW lamellar precursor

图 3 后补 Ti 过程中三维 MWW 结构向层状前驱体转变的结构示意图

Fig. 3. A graphic scheme of post incorporation of Ti into MWW structure through a structural conversion from 3D MWW to corresponding lamellar precursor with the assistance of cyclic amine.

## 1.3 干胶合成法

干胶法是分子筛合成的另一有效途径,具有使构成骨架元素的原料在高度浓缩的固相条件下晶化的特点.将硅源、钛源和硼酸水溶液混合均匀后得到的干胶,在HMI或PI蒸气作用下晶化,结合干胶添加晶种手段,可有效地减少硼酸使用量.甚至在Si/B=12时也能合成出Ti-MWW,与水热合成法相比,硼酸用量减少近90%<sup>[58]</sup>.但是由于干胶法制得的Ti-MWW-DGC的晶体大小约为水热法的10~20倍,造成反应分子在孔道中的扩散速率大大下降,降低了Ti-MWW的表观活性.

#### 1.4 双模板体系无硼 Ti-MWW 分子筛的合成

无硼体系直接水热合成 Ti-MWW 分子筛是一种最理想也最具有挑战性的方法.根据 MWW 分子筛具有两套大小不同孔道体系的特点,选择两种不同大小的有机铵(胺)分子 TMAadOH 和 HMI 作为模板剂,在成核和晶化过程中分别稳定和填充这两种孔道,在完全不含硼酸的体系中实现 Ti-MWW 的水

热晶化<sup>[59]</sup>. 分子较大的 TMAadOH 占据 MWW 结构 分子筛的层间位置稳定十二元环超笼,较小的有机 胺 HMI 分子进入层内十元环孔道,这体现了它们之 间的相互协同作用. 同时,在该体系中极少量的矿化 剂 K<sup>+</sup>的存在也是实现晶化的关键. 双模板法得到 Ti-MWW 的六方片状结构晶体尺寸约为 0.5μm × 0.5μm×0.1μm,晶粒大小接近经典水热法合成的. 双 模板法排除了硼酸对钛进入分子筛骨架的不利影 响,得到了性能优异的催化材料. 该法实现了许多科 研工作者最初合成 Ti-MWW 时的愿望.

## 2 Ti-MWW 分子筛的后处理结构修饰

Ti-MWW的三维晶体结构由其层状前驱体经过 层间脱水缩合形成,这决定了Ti-MWW结构特性有 别于TS-1,Ti-Beta和Ti-MOR等其他钛硅分子筛,具 有结构可修饰性.如图4所示,对Ti-MWW的层状前 驱体进行层间完全剥离、部分剥离、层间柱撑和层 间分子水平上的硅烷化插硅扩孔等孔径修饰方法,



图 4 Ti-MWW 层状前驱体的后处理孔径工程研究 Fig. 4. Pore engineering of Ti-MWW lamellar precursor.

可以实现向大孔径、高比表面积和适合大分子选择 氧化催化材料的转化.

## 2.1 完全层剥离分子筛 Del-Ti-MWW

为满足大分子反应的要求,扩大反应物分子进入分子筛催化活性中心的途径,研究者一直在尝试 合成更大孔径的分子筛.通过层剥离技术将有层状 结构的分子筛进行剥离,形成具有层状分子筛的基 本结构单元,为拥有丰富晶体表面反应空间的新型 材料,开辟了适应大分子反应新途径. Corma等<sup>[60]</sup>采 用层剥离技术对 MCM-22 硅铝分子筛进行层剥离, 发现层剥离得到的分子筛 ITQ-2 具有 MWW 基本结 构单元,且外比表面积达到 700 m<sup>2</sup>/g 以上.随后,该技 术推广到 FER 层状分子筛的结构修饰,得到了相应 的层剥离硅铝型分子筛 ITQ-6 和层剥离钛硅分子筛 Ti-ITQ-6<sup>[61,62]</sup>.

我们采用可逆结构转换二次合成法,首先制得 无硼的 Ti-MWW 分子筛层状前驱体,经酸处理去除 骨架外的 Ti 后,再在十六烷基三甲基溴化铵和四丙 基氢氧化铵的水溶液中进行处理.在此过程中层间 距由最初的 2.7 nm 增加到 4 nm 以上,证明表面活性 剂分子进入层间导致了结构溶胀.溶胀物经处理后 即可得到高比表面的 Del-Ti-MWW 分子筛<sup>[63]</sup>.羟基 伸缩振动区的红外光谱显示,该分子筛具有丰富的 表面 Si-OH,这主要由层间 Si-O-Si 断裂形成的. Del-Ti-MWW 分子筛的比表面积 (791~997 m<sup>2</sup>/g) 和 外表面积 (225~255 m<sup>2</sup>/g)远远高出常规的 3D 结构 Ti-MWW分子筛. 高分辨透射电镜 (HRTEM)照片显示, Del-Ti-MWW为厚度约 2.5 nm的 MWW 单层片状结构 (见图 5). 层剥离使得 MWW 分子筛晶体外表面的 12 元环碗状孔穴更多地暴露出来,增强了 Ti 活性位与大分子的可接近性.



图 5 层剥离 Ti-MWW 分子筛的 HRTEM 照片 Fig. 5. HRTEM image of delaminated Ti-MWW.<sup>[63]</sup>

#### 2.2 插层扩孔型分子筛 IEZ-Ti-MWW

层剥离技术将具有层间十字交叉联结的 Ti-MWW 层状前驱体在强碱性环境中溶胀,也就不 可避免地造成分子筛的部分骨架溶解.此外,层间剥 离得到的分子筛缺乏长程有序度.这些缺点都限制 了它们在实际中的应用.我们针对Ti-MWW分子筛 层间连接较弱的特点,采用一种操作简便的新方法 对Ti-MWW分子筛进行后处理,制备出具有十二元 环孔道和保持 MWW 基本结构单元的新型分子筛 IEZ-Ti-MWW<sup>[64]</sup>. 在硝酸水溶液中,将Ti-MWW层状前驱体经硅烷化试剂二甲基二乙氧基硅烷 (DEDMS)回流处理,可以将单层硅插入层间,再经焙烧后得到层间扩孔的IEZ-Ti-MWW分子筛<sup>[65]</sup>.

HRTEM 照片显示, IEZ-Ti-MWW 在 a 轴和 b 轴 方向上与 3D Ti-MWW 一样, 呈现六方排列的晶体结 构 (见图 6). 这表明有机硅烷进入层间对 MWW 在 a 轴和 b 轴方向上的晶体结构没有任何影响, 即 IEZ-Ti-MWW 完整地保留了 MWW 的基本结构单 元. 但是, 硅烷化处理使得沿 c 轴方向的层间距由原 来的约 2.5 nm 增加到 2.75 nm. 表 3 比较了 Ti-MWW 层状前驱体、3D Ti-MWW 和 IEZ-Ti-MWW 的晶胞 参数. 由表可见, a 轴和 b 轴方向的晶胞参数无明显 变化, 而 c 轴方向发生明显的变化. 3D Ti-MWW 是 由前驱体经过高温焙烧和层间脱水缩合得到, 因此, 其 c 轴方向的晶胞参数比前驱体明显减小. 而 IEZ-Ti-MWW 沿 c 轴方向晶胞参数比 3D Ti-MWW



图 6 层间扩孔型 Ti-MWW 的 HRTEM 照片 Fig. 6. HRTEM images of IEZ-Ti-MWW taken along (a) (001) incidence and (b) (100) incidence. FDs are also inset in the images.<sup>[65]</sup>

# 表 3 Ti-MWW 层状前驱体, 三维 Ti-MWW 以及层间扩孔 型 Ti-MWW 的晶胞参数

 Table 3
 Crystalline cell parameters of Ti-MWW lamellar precursor,

 3D Ti-MWW, and IEZ-Ti-MWW<sup>[65]</sup>

Commite	Crystalline cell parameters (nm)				
Sample	а	b	С		
Ti-MWW lamellar precursor	1.415	1.415	2.693		
3D Ti-MWW	1.419	1.419	2.509		
IEZ-Ti-MWW	1.410	1.410	2.758		

高 0.25 nm, 甚至大于层状前驱体 c 轴方向的晶胞参数. 所以, IEZ-Ti-MWW 分子筛不仅完整地保留了 MWW 结构分子筛的基本结构单元, 而且与 3D Ti-MWW 层间 10 元环孔道相比, 在层间形成了 12 元 环的大孔道. 层间扩孔处理为大分子的氧化反应以 及含氧精细化学品等合成工艺的绿色化合成提供了 良好的催化材料.

## 2.3 酸处理转化法合成 Ti-MCM-56

MCM-56硅铝分子筛是 MWW 系列的另一重要 成员. 它的合成凝胶配比与 MCM-22 的一致, 但是晶 化时间更短<sup>[66]</sup>, 两者具有相同的基本结构单元, 但前 者 12 元环孔穴更多地暴露在外表面, 它被认为具有 层间部分剥离结构, 表现出大孔分子筛特点<sup>[67~69]</sup>. 一般地, MCM-56 只能通过水热合成, 而且必须非常 严格控制其晶化程度. 另外, MCM-56 的合成仅局限 于铝硅类型. 我们通过一种简单的后处理方法, 制备 出各种结构类似于 MCM-56 的杂原子分子筛, 骨架 上杂原子包括 B, Al, Fe, Ga 和 Ti 等<sup>[70]</sup>.

实现 Ti-MWW 向 Ti-MCM-56 结构转变的方法 是采用酸处理部分去除层间的有机胺模板剂分子, 使得层间的有序排列发生错位、位移和扭曲等变化. 这些变化可在温和的酸处理条件下(例如 0.5 mol/L 硝酸室温处理 0.5 h)实现.

Ti-MCM-56 晶粒依然保持薄片状晶貌外形,但 它的 N<sub>2</sub>吸附等温线与 3D Ti-MWW 的差别较大.在 *p*/*p*<sub>0</sub><0.6时,Ti-MCM-56 的吸附量比 3D Ti-MWW 的 低,但在相对高压部分,Ti-MCM-56 的吸附量比 3D Ti-MWW 的高,与水热合成 MCM-56 硅铝分子筛的 现象一致<sup>[67,68]</sup>,这表明可能存在大的外表面积. 焙烧 之后 Ti-MCM-56 总比表面积为 451 m<sup>2</sup>/g,低于 3D Ti-MWW(520 m<sup>2</sup>/g),这是因为 Ti-MCM-56 中 MWW 薄片的无序堆积可能造成了部分孔堵塞.但*t*-plot 分 析得到的外表面积显示,Ti-MCM-56 的外表面积为 166 m<sup>2</sup>/g, 高于 3D Ti-MWW. 说明通过后处理, 部分 剥离得到的 Ti-MCM-56 最显著的特征就是具有更 大的外表面积. 采用简单酸处理方法制备得到的 Ti-MCM-56 在各种大分子底物的氧化反应中表现出 高的催化活性.

## 2.4 层间柱撑法合成 Ti-MCM-36

韩国 Ahn 研究组针对 Ti-MWW 开展了层间柱 撑制备介孔-微孔杂化材料的研究<sup>[71]</sup>.在上述 Ti-MWW 层状前驱体层间引入表面活性剂分子,导 致结构溶胀的基础上,将正硅酸四乙酯在层间水解 形成无定形氧化硅柱撑层板,得到了层间含有 2.8 nm 介孔、层板内为 10 元氧环的微孔的复合材料 Ti-MCM-36. 介孔的引入促进了分子的传输和扩散, 有效地提高了催化反应性能.

## 3 Ti-MWW分子筛在催化反应上的应用

## 3.1 Ti-MWW分子筛催化烯烃的环氧化反应

## 3.1.1 直链烯烃的环氧化反应

继 TS-1之后,研发出的大孔径钛硅分子筛,如 Ti-Beta, Ti-MOR, Ti-ITQ-7 以及介孔分子筛 Ti-MCM-41 等对大分子反应的催化氧化性能高于 TS-1,但它们催化氧化小分子反应的性能远不及 TS-1.而具有独特晶体结构的Ti-MWW对小分子和 大分子反应物均表现出优良的催化氧化性能<sup>[35]</sup>.表 4 比较了各种钛硅分子筛上直链烯烃的环氧化反 应<sup>[63]</sup>.相对于其它结构类型的钛硅分子筛,Ti-MWW 在正己烯和2-己烯的环氧化反应中表现出更高的活 性和选择性.与 3D 结构 Ti-MWW 分子筛相比,层剥 离 Del-Ti-MWW 分子筛拥有更大的比表面积和外表 面积以及更多暴露的12 元环的碗状孔穴,因此,该钛 硅分子筛是迄今报道的对线性烯烃环氧化反应具有 最高活性的钛硅分子筛.此外,MWW 结构钛硅分子 筛在 2-己烯 (含顺反式异构体)的环氧化反应中表现 出很高的反式选择性,这是由于 Ti-MWW 分子筛具 有独特的正弦 10 元环孔道,有利于反式异构体分子 接近孔道中的 Ti 活性位<sup>[37]</sup>.

Ti-MWW 不仅对简单烯烃显示高活性,而且对含 官能团烯烃的环氧化也非常有效.例如,在催化氧化 亲水性烯丙醇制备环氧丙醇反应中<sup>[38]</sup>,发现 Ti-MWW,TS-1和Ti-Beta表现出不同的溶剂效应, 其中Ti-MWW 在水或乙腈溶剂中表现出更高的活 性.更重要的是,Ti-MWW 在上述溶剂中能够有效地 抑制环氧丙醇产物的溶剂化开环反应,大大降低了 甘油和醇醚副产物的产生.当优化反应条件后, Ti-MWW 上烯丙醇转化率达95%以上,环氧丙醇选 择性99%以上,且双氧水有效利用率达95%以上,提 供了一条清洁合成环氧丙醇的新途径.此外, Ti-MWW 在二烯丙基醚氧化反应中也显示出高活 性<sup>[72]</sup>.由于Ti-MWW 最合适的溶剂为惰性溶剂乙 腈,避开了TS-1采用质子性溶剂甲醇,所以环氧化物 选择性可达99%以上.

氯丙烯的环氧化反应是最具潜在工业价值的环 氧化反应之一,反应产物环氧氯丙烷是生产环氧树 脂和合成甘油等的重要基本原料.采用钛硅分子 筛/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化体系,开发反应条件温和,水为唯一副 产物的氯丙烯直接环氧化合成环氧氯丙烷的环境友 好新工艺是一个研究热点.以甲醇为溶剂,TS-1能有 效催化烯丙基氯与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>直接环氧化反应<sup>[73]</sup>,但难以 抑制该体系中的溶剂化副反应<sup>[74]</sup>.研究表明<sup>[75,76]</sup>, 在烯丙基氯与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的直接环氧化反中,Ti-MWW 具 有高活性、高选择性和稳定性好的特点.不同溶剂中 Ti-MWW 与TS-1催化烯丙基氯环氧化反应结果见 表 5<sup>[76]</sup>.对于Ti-MWW而言,最适合的溶剂是丙酮和 乙腈,在这两种溶剂中反应 2 h,烯丙基氯转化率达

表 4 不同钛硅分子筛对直链烯烃的环氧化反应的催化性能 Table 4 Alkene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over various titanosilicates <sup>[63]</sup>

Catalyst		<b>G</b> (	1-Hexen	e	2-Hexenes		
	<i>n</i> (Si)/ <i>n</i> (Ti)	Surface area $(m^2/\alpha)$	Conversion	TON	Conversion	TON	
		(m/g)	(%)	ION	(%)	(trans/cis ratio)	
Del-Ti-MWW	42	1075	51.8	1390	89.5	2352(81/19)	
3D Ti-MWW	46	520	29.3	934	40.5	1053(83/17)	
TS-1	34	525	12.0	49	24.5	105(36/64)	
Ti-Beta	35	621	6.0	26	9.2	40(35/65)	
Ti-MCM-41	46	1144	0.5	3	2.3	(67/33)	

Reaction conditions: 0.01-0.025 g catalyst, 2.5-10 mmol alkene,  $H_2O_2$  equal to the alkene amount, 5-10 ml CH<sub>3</sub>CN, 333 K, 2 h, *trans/cis* ratio of 2-hexenes is 61:39. TON (in mol/mol Ti) was calculated by dividing the amount of alkene converted by the amount of Ti used.

		1	1	5				
		Ti-MV	VW (%)			TS-1	(%)	
Solvent	Conversion	ECH	Conversion	Efficiency	Conversion	ECH	Conversion	Efficiency
	Conversion	selectivity <sup>a</sup>	of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Conversion	selectivity <sup>a</sup>	of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	of $H_2O_2^{\ b}$
MeCN	83.4	99.9	88.0	94.8	16.5	99.9	23.3	71.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	86.1	99.9	89.5	96.1	42.4	99.9	69.9	61.0
$H_2O$	38.2	99.9	56.1	70.0	13.7	96.2	23.0	69.0
MeOH	42.3	98.6	63.5	67.0	75.1	97.2	87.9	85.0
EtOH	33.8	99.9	54.3	62.0	56.9	87.2	89.6	64.0
<i>i</i> -PrOH	28.7	98.5	56.7	50.6	31.7	96.4	54.6	58.1
$CH_2Cl_2$	64.4	99.6	89.0	72.0	3.5	99.9	7.6	46.0

	表 5	不同溶剂对 Ti-MWW 和 TS-1 催化烯丙基氯环氧化反应的	影响
ble 5	A comp	arison of epoxidation of allyl chloride in various solvents between Ti-M	WW and TS

Reaction conditions: Ti-MWW-PS (n(Si)/n(Ti) = 55) or TS-1 (n(Si)/n(Ti) = 47) 0.1 g, allyl chloride 10 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) 10 mmol, solvent 5 ml, 333 K, 2 h.

<sup>a</sup>Others were mainly solvolysis products together with some heavy products.

<sup>b</sup>Calculated by relating all the oxidative products to the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> converted.

80%以上,环氧氯丙烷选择性达99.9%.而TS-1最适合在质子性溶剂甲醇中催化氧化烯丙基氯,转化率可达75.1%,但由于环氧氯丙烷易与甲醇发生溶剂化开环反应,生成3-氯丙二醇和醇醚等副产物较多.

此外,Ti-MWW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化体系在丙烯环氧化反应<sup>[77]</sup>和2,5-二氢呋喃的环氧化反应<sup>[78]</sup>中也表现出比 TS-1更高的催化活性和环氧产物选择性.

## 3.1.2 环状烯烃的环氧化反应

环状烯烃分子比同碳数的直链烯烃分子体积 大,因此,其环氧化反应需要更大的反应空间和更容 易接近的活性中心.由表6可见,由于MWW型分子 筛在晶体的表面具有入口为12元氧环的碗状空穴, 有利于大分子反应,因此3DTi-MWW性能比TS-1 和Ti-Beta等传统的钛硅分子筛略胜一筹.然而,经 过层剥离的Del-Ti-MWW分子筛拥有更大的比表面 积和外表面积,众多Ti活性中心处于可接近的位置, 所以它在环戊烯、环辛烯和环十二烯的环氧化反应 中活性最高,其性能甚至优于具有介孔孔道的 Ti-MCM-41分子筛<sup>[63]</sup>. 另一方面,上述层间硅烷化扩孔得到的 IEZ-Ti-MWW分子筛不仅完整保留了MWW结构分 子筛的基本结构单元,同时在层间形成了12元环的 大孔道.我们考察了不同硅钛比的3DTi-MWW与 IEZ-Ti-MWW在环己烯环氧化反应中的催化性能 (见图7)<sup>[65]</sup>.可以看出,在这两种催化剂上,环己烯转 化率都随着钛含量的增加而增加,但在相同的硅钛 比下,IEZ-Ti-MWW上环己烯转化率比3DTi-MWW 要高2~4倍,可见,IEZ-Ti-MWW在大分子环状烯烃 环氧化反应中具有优异催化性能.

## 3.2 Ti-MWW分子筛催化酮类氨氧化反应

#### 3.2.1 环己酮的氨氧化反应

环己酮肟是重要的有机合成中间体,可通过贝 克曼重排来合成尼龙6和尼龙66等工程塑料的基本 原料己内酰胺. Eni 公司开发了以TS-1 钛硅分子筛 为催化剂,由环己酮、氨水和过氧化氢一步合成环己 酮肟的新工艺.我们尝试了更高效的环己酮氨氧化 过程.由表7可见,在相同条件下,Ti-MWW催化剂 对环己酮氨氧化的催化性能远远高于TS-1,Ti-MOR

<b>Table 6</b> Epoxidation of cycloalkenes with $H_2O_2$ over various titanosilicates $I^{[0,2]}$								
		Surface	Cyclopent	ene	Cycloocte	ene	Cyclodode	cene
Catalyst	n(Si)/n(Ti)	area (m²/g)	Conversion (%)	TON	Conversion (%)	TON	Conversion (%)	TON
Del-Ti-MWW	42	1075	58.9	306	28.2	147	20.7	57
3D Ti-MWW	46	520	15.7	89	4.3	24	3.3	9
TS-1	34	525	16.3	69	1.6	7	1.2	3
Ti-Beta	35	621	9.9	43	4.6	20	1.9	4
Ti-MCM-41	46	1144	3.5	20	5.1	29	4.1	12

表 6 不同钛硅分子筛对环状烯烃的环氧化反应的催化性能

Reaction conditions: 0.01-0.025 mg catalyst, 2.5-10 mmol alkene,  $H_2O_2$  equal to the alkene amount, 5-10 ml CH<sub>3</sub>CN, 313 K for cyclopentene and 333 K for other substrates, 2 h.



## 图 7 层间扩孔型 IEZ-Ti-MWW 以及 3 D Ti-MWW 的钛 含量对环己烯环氧化的影响

**Fig. 7.** Comparison of the catalytic activity between IEZ-Ti-MWW and 3D Ti-MWW with different Si/Ti molar ratios in the epoxidation of cyclohexene.<sup>[65]</sup> Reaction conditions: catalyst 0.05 g, cyclohexene 10 mmol,  $H_2O_2$  10 mmol, MeCN 10 ml, 333 K, 2 h.

和Ti-Beta催化剂<sup>[79,80]</sup>.而TS-1只有在以叔丁醇和水 作共溶剂且增加催化剂用量及延长反应时间的情况 下才可能达到高的转化率和选择性,当以水为溶剂 时,其催化性能大幅度下降.并且Ti-MWW-PS(以结 构可逆变换后处理法合成)催化性能高于常规 Ti-MWW-HTS.这可能由于Ti-MWW-HTS骨架中 硼的含量较高,增加了沸石骨架的电负性,进而影响 到产物选择性和骨架中Ti(IV)活性位的活性.然而 Ti-MWW-PS骨架中几乎不含硼,因此,两者性能差 异较大.研究发现,加料方式对Ti-MWW催化环己 酮氨肟化过程的影响很大.当将反应底物一起加入 时,环己酮转化率仅为2.8%;在氨水缓慢加入的情 况下,环己酮转化率也仅为4.8%;当过氧化氢缓慢 加入时,环己酮转化率却激增至99.4%.而在TS-1和 Ti-MOR 等催化剂作用下,加料方式的影响很小.实 验表明, Ti-MWW 催化环己酮液相氨肟化过程与 TS-1和Ti-MOR类似,均按羟胺为中间体的反应机 理进行. 首先是氨水和过氧化氢在Ti-MWW的催化 作用下生成中间体羟胺,后者再与环己酮非催化肟 化转化为环己酮肟,但在此过程中,同时存在一个竞 争反应,即羟胺在钛活性中心作用下,被过氧化氢深 度氧化生成氮氧化物、硝酸或亚硝酸.因此,当双氧 水与其它反应底物一起全部加入时,体系中过氧化 氢大大过量,导致生成的羟胺与过氧化氢的深度氧 化反应占绝对优势,因而环己酮肟产率降低. Ti-MWW与TS-1和Ti-MOR在加料方式上表现出不 同的催化行为,可能是由于前者催化羟胺的氧化活 性远高于 TS-1 和 Ti-MOR 而引起的. 为了满足工业 化的要求,人们对催化剂的重复利用情况进行了考 察. Ti-MWW-PS 在重复利用 5 次过程中,催化剂性 能以及环己酮肟选择性都保持不变,且未出现明显 的钛流失,钛状态和晶体结构也没有变化.

## 3.2.2 丁酮的氨氧化反应

在直链丁酮氨氧化反应中,多种钛硅分子筛活 性与在环己酮氨氧化反应中一样,遵循下列顺序: Ti-MWW > TS-1 > Ti-MOR >> Ti-Beta. 同时, Ti-MWW 还表现出其他优势<sup>[81]</sup>.由图 8 可见,除甲苯 和1,4-二氧六环两种溶剂外,在其他溶剂中丁酮肟选 择性保持在 99% 以上;在甲苯和1,4-二氧六环中,丁 酮肟选择性分别为 80% 和 96%.在所考察的溶剂中, 用水或水和叔丁醇的共溶剂是合成甲乙酮肟过程中 的最佳溶剂,丁酮肟产率按下列溶剂顺序递减:水≈ 水/叔丁醇>叔丁醇>异丙醇>甲苯>1,4-二氧六环.

Tuble 7 The results of eyeronexatione antihoximation over affected thansshear equilysis								
Catalyst	n(Si)/n(Ti)	Solvent	Conversion (%)	Oxime selectivity <sup>a</sup> (%)	TON <sup>d</sup>			
Ti-MWW-PS	55	$H_2O$	99.4	99.9	656			
Ti-MWW-HTS <sup>b</sup>	50	$H_2O$	97.0	99.9	291			
TS-1 <sup>c</sup>	51	H <sub>2</sub> O-t-BuOH	97.0	99.9	155			
TS-1	51	$H_2O$	16.2	72.8	99			
Ti-MOR <sup>c</sup>	90	$H_2O$	60.0	95.0	122			
Ti-Beta <sup>c</sup>	76	$H_2O$	15.0	4.0	37			

表 7 不同钛硅分子筛对环己酮氨氧化反应的催化性能 Table 7 The results of cyclohexanore ammovimation over different titanosilicate catalysts<sup>a[80]</sup>

Reaction conditions: catalyst 0.05 g, cyclohexanone 10 mmol, solvent 5 ml,  $NH_3$  (25%) 12 mmol,  $H_2O_2$  (5%) 12 mmol, 338 K, 1.5 h.  $H_2O_2$  was added dropwise at a constant rate within 1 h.

<sup>a</sup> Byproducts were mainly peroxydicyclohexyl amine, etc.

<sup>b</sup> The amount of catalyst used was 0.1 g.

 $^{\rm c}$  The amount of catalyst used was 0.2 g and reaction time was 5 h.

<sup>d</sup> TON in mol/mol Ti.



图 8 不同溶剂对 Ti-MWW 催化丁酮氨氧化反应的影响 Fig. 8. Methyl ethyl ketone ammoximation on Ti-MWW in the presence of water (a), isopropanol (b), *t*-BuOH (c), toluene (d), 1,4-dioxane (e), and water/*t*-BuOH co-solvent with a weight ratio of 1:1 (f), 3:2 (g), and 2:3 (h)<sup>[81]</sup>.

Solvent

对钛硅分子筛/过氧化氢催化体系,溶剂效应比较复杂.与TS-1相比,Ti-MWW最大的不同在于可以直接用水作溶剂,这主要和溶剂极性、钛硅分子筛催化剂晶体表面的亲水/亲油性以及反应物和产物的溶解性有关.然而,TS-1只有在以叔丁醇和水作共溶剂且增加催化剂用量和延长反应时间的情况下才可能达到高的转化率和选择性,当以水为溶剂时,其催化性能大幅度下降.这与此两种钛硅分子筛在环己酮氨氧化反应中的溶剂效应一致.

所以相对其他钛硅分子筛而言, Ti-MWW 是非 常高效的酮氨氧化催化剂, 不仅用量小, 且以水为溶 剂, 更为重要的是, 在较小的氨水用量下, 可以保持 高的丁酮肟选择性. 当在各自最优条件下, 当氨水与 丁酮的配比相同时, 以TS-1为催化剂, 反应会有大量 的2-硝基丁烷生成. 因此, Ti-MWW 是酮类氨氧化最 高效的钛硅型催化剂.

## 3.3 Ti-MWW分子筛催化吡啶及其衍生物氧化反应

吡啶氮氧化物及其衍生物是一类重要的有机化 工中间体,广泛应用于催化、医药和染料等领域.近 年来随着吡啶氮氧化物及其衍生物市场需求量不断 扩大,日益受到世界各国的重视,但是国内外在这方 面的研究起步较晚,尚未实现相应过程的工业化.因 此,加快这类产品的研发,不仅具有学术意义,而且 具有重要的实际应用价值.

我们详细考察了各类钛硅分子筛/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系对 吡啶氧化生成吡啶氮氧化物反应性能.实验表明,无 溶剂时,Ti-MWW与TS-1的催化性能相当,吡啶转化

率都为97.7%以上,远远高于Ti-Beta等其他钛硅分 子筛.不同的是,Ti-MWW对吡啶氮氧化物选择性要 高于 TS-1. 这与酮类氨氧化反应遵循的规律一致. 然而由于 TS-1 为 10 元氧环孔道体系, 孔道直径较 小,因此,分子直径大于 0.6 nm 的吡啶衍生物 (例如 4-甲基吡啶等)就不能进入孔道进行催化反应,分布 在孔道中的钛活性中心因孔口的立体空间效应,与 反应分子的接触受到一定限制. 图9比较了TS-1,常 规水热合成的 Ti-MWW 以及经过插层扩孔的 IEZ-Ti-MWW 分子筛在4-甲基吡啶氧化反应中,催 化剂用量对转化率的影响.结果表明,随着催化剂用 量增加,4-甲基吡啶转化率逐渐增加. 当催化剂量为 0.15g时,Ti-MWW上4-甲基吡啶转化率大约是TS-1 上的2倍,而IEZ-Ti-MWW分子筛上4-甲基吡啶转 化率最高,约为TS-1上的3倍. 当催化剂用量增加到 0.3g时,在IEZ-Ti-MWW分子筛上4-甲基吡啶的转 化率接近100%. 所以, Ti-MWW 经过结构修饰后, 得 到层间为12元环的大孔道的IEZ-Ti-MWW分子筛, 满足了直径大的吡啶衍生物分子的氧化反应.



图 9 催化剂的用量对 4-甲基吡啶氧化反应的影响

Fig. 9. Effect of catalyst amount on the 4-picoline oxidation. Reaction conditions: 30 mmol 4-picoline, 39 mmol  $H_2O_2$  (30%), 348 K, 2 h, methanol as solvent.

#### 3.4 Ti-MWW催化脱除轻油中二苯并噻吩氧化反应

我们考察了不同钛硅分子筛上二苯并噻吩经双 氧水氧化脱硫反应性能<sup>[70]</sup>.以TS-1为催化剂时,二 苯并噻吩转化率很低(大约5%)<sup>[82]</sup>,而以Ti-MWW 和Ti-Beta为催化剂时,噻吩转化率都达到80%以上. 但是,以Ti-MCM-56为催化剂时,二苯并噻吩转化率 接近95%.这种明显的差别主要是由几种分子筛孔 道结构的差异引起的.与Ti-MWW相比,通过后处 理合成的Ti-MCM-56最显著的特征就是具有更大 的外比表面积和开放的结构,这决定了它在许多大 分子反应中具有较大的应用前景.

## 3.5 Ti-MWW催化1,4-二氧己环氧化反应

1.4-二氧己环极易溶解于水,是一种致癌物质, 经常存在于工业废水中.因此,工业废水中的1,4-二 氧己环的处理可保证地下水和饮用水的安全, Fan 等<sup>[83]</sup>报道了钛硅分子筛/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化氧化1,4-二氧己 环反应,使之转化为无毒无害的产物,有效地防止了 工业废水污染. 在相同条件下, Ti-MWW 催化剂性能 高于 TS-1 和 Ti-Beta 催化剂. 他们在考察溶剂效应 时发现,在无溶剂体系中,Ti-MWW上1,4-二氧己环 转化率最高.这与Ti-MWW分子筛催化吡啶及其衍 生物氧化反应的溶剂效应规律相同.而在烯烃环氧 化反应中,乙腈是最好的溶剂. Fan 等指出, Ti-MWW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>上1,4-二氧己环氧化反应与烯烃环 氧化反应机理不同.前者是自由基机理,反应过程中 的活性物种是Ti-OOH,而后者是产生五元环过氧化 物中间体的活性物种.这也是此反应表现出与烯烃 环氧化反应的溶剂效应不同的主要原因.

## 4 结论与展望

近20多年来,TS-1分子筛的合成及其催化性能 的研究取得了很大进展,已逐步形成成熟的工业技 术,应用于大宗含氧化学品的清洁制备.TS-1以外的 多种具有不同结构的钛硅分子筛也陆续得到研发. 然而,从催化剂的低成本、催化活性、主产物选择性 和可重复利用性出发,只有 MWW 结构钛硅分子筛 可以与TS-1分子筛抗衡和竞争.并且, MWW 结构钛 硅分子筛具有以下 TS-1 分子筛不具备的优点: (1) 模板剂和其他原料的成本低廉,合成方法具有多样 性; (2) 孔道结构可塑性强, 可以根据需要调变和修 饰; (3) 在烯烃和 1.4-二氧己环氧化反应中表现出更 高活性,且在酮类氨氧化反应中主产物肟选择性较 高. 在大分子反应中(如吡啶衍生物氧化和二苯并 噻吩氧化等),可采用结构调变后的 IEZ-Ti-MWW 和 Ti-MCM-56等达到高的转化率和主产物选择性; (4) 在烯烃的环氧化反应中, Ti-MWW显示与 TS-1 不同 的溶剂效应,前者可以采用惰性溶剂,避免溶剂化开 环产物的产生.因此,进一步研究MWW结构钛硅分 子筛的合成方法,以实现该催化材料制备的工业化, 同时研发相应的氧化工艺,有望将该催化技术应用 于大宗含氧化学品和精细化学品的合成.

## 参考文献

- 1 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983
- 2 曹国英, 李宏愿, 夏清华, 黄家生, 徐奕德. 催化学报 (Cao G Y, Li H Y, Xia Q H, Huang J Sh, Xu Y D. *Chin J Catal*), 1995, **16**: 217
- 3 Clerici M G, Bellussi G, Romano U. J Catal, 1991, **129**: 159
- 4 Sheldon R A, Dakka J. Catal Today, 1994, 19: 215
- 5 Clerici M G, Ingallina P. J Catal, 1991, 140: 71
- 6 Lee J S, Kim J C, Kim Y G. Appl Catal, 1990, 57:1
- 7 戴延凤, 刘希尧, 萨学理. 分子催化 (Dai Y F, Liu X Y, Sa X L. J Mol Catal (China)), 1998, 12: 48
- 8 Roffia P, Padovan M, Leofanti G, Mantegazza M A, De Alberti G, Tauszik G R. US 4 794 198. 1988
- 9 Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. J Catal, 1991, 131: 394
- 10 柯于勇, 卢冠忠, 沈丹风, 王筱松. 石油化工 (Ke Y Y, Lu G Zh, Shen D F, Wang X S. Petrol Chem Technol), 1997, 26: 82
- 11 Clerici M G. Appl Catal, 1991, 68: 249
- 12 Huybrechts D R C, Buskens P L, Jacobs P A. Stud Surf Sci Catal, 1992, 72: 21
- 13 Esposito A, Neri C, Buonomo F. EP 0 102 655. 1984
- 14 Maspero F, Romano U. J Catal, 1994, 146: 476
- 15 Reddy J S, Sayari A. Appl Catal A, 1995, 128: 231
- 16 Corma A, Esteve P, Martinez A, Valencia S. J Catal, 1995, 152: 18
- 17 Wu P, Tatsumi T. Catal Surv Asia, 2004, 8: 137
- 18 Reddy J S, Kumar R, Ratnasamy P. Appl Catal, 1990, 58: L1
- 19 Serrano D P, Li H X, Davis M E. J Chem Soc, Chem Commun, 1992: 745
- 20 Ahedi R K, Kotasthane A N. J Mater Chem, 1998, 8: 1685
- 21 Camblor M A, Corma A, Martinez A, Perez-Pariente J. *Chem Commun*, 1992: 589
- 22 Camblor M A, Constantini M, Corma A, Gilbert L, Esteve P, Martinez A, Valencia S. *Chem Commun*, 1996: 1339
- 23 Blasco T, Camblor M A, Corma A, Esteve P, Martinez A, Prieto C, Valencia S. *Chem Commun*, 1996: 2367
- 24 Jappar N, Xia Q, Tatsumi T. J Catal, 1998, 180: 132
- 25 Tatsumi T, Jappar N. J Phys Chem B, 1998, 102: 7126
- 26 Tuel A. Zeolites, 1995, 15: 228
- 27 Tuel A. Zeolites, 1995, 15: 236
- 28 Wu P, Komatsu T, Yashima T. J Phys Chem, 1996, 100: 10316
- 29 Wu P, Komatsu T, Yashima T. J Catal, 1997, 168: 400
- 30 Wu P, Komatsu T, Yashima T. J Phys Chem B, 1998, 102: 9297
- 31 Kubota Y, Koyama Y, Yamada T, Inagakia S, Tatsumi T. *Chem Commun*, 2008: 6224
- 32 Dinaz-Cabanas M J, Villaescusa L A, Camblor M A. *Chem Commun*, 2000: 761

- 33 Corma A, Dinaz-Cabanas M J, Domine M E, Rey F. Chem Commun, 2000: 1725
- 34 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 2897
- 35 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. J Catal, 2001, 202: 245
- 36 Wu P, Tatsumi T. Chem Commun, 2001: 897
- 37 Wu P, Tatsumi T. J Phys Chem B, 2002, 106: 748
- 38 Wu P, Tatsumi T. J Catal, 2003, 214: 317
- 39 Wu P, Tatsumi T. Chem Commun, 2002: 1026
- 40 Fan W B, Wu P, Namba S, Tatsumi T. Angew Chem, Int Ed, 2004, **43**: 236
- 41 Fan W B, Wu P, Namba S, Tatsumi T. J Catal, 2006, 243: 183
- 42 Balkus K J Jr, Gabrielov A G, Zones S I. Stud Surf Sci Catal, 1995, 97: 519
- 43 Blasco T, Corma A, Navarro M T, Perez-Pariente J. J Catal, 1995, **156**: 65
- 44 Koyano K A, Tatsumi T. Chem Commun, 1996: 145
- 45 Newalkar B L, Olanrewaju J, Komarneri S. *Chem Mater*, 2001, **13**: 552
- 46 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *Chem Mater*, 2002, **14**: 1657
- 47 Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T. Nature, 1994, 368: 321
- 48 Gontier S, Tuel A. Zeolites, 1995, **15**: 601
- 49 Xiao F S, Han Y, Yu Y, Meng X J, Yang M, Wu S. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**: 888
- 50 Carati A, Flego C, Previde Massara E, Millini R, Carluccio L, Parker W O Jr, Bellussi G. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **30**: 137
- 51 Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, Rubin M K. Science, 1994, 264: 1910
- 52 Corma A, Diaz U, Fornes V, Jorda J L, Domine M, Rey F. *Chem Commun*, 1999: 779
- 53 Levin D, Chang C D, Luo S, Santiesteban J G, Vartuli J C. US 6 114 551. 2000
- 54 Corma A, Corell C, Perez-Pariente J. Zeolites, 1995, 15: 2
- 55 Wu P, Liu H, Komatsu T, Yashima T. Chem Commun, 1997: 663
- 56 Testa F, Crea F, Diodati G D, Pasqua L, Aiello R, Terwagne G, Lentz P, Nagy J B. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **30**: 187
- 57 Millini R, Perego G, Parker W O Jr, Bellussi G, Carluccio L. *Microporous Mater*, 1995, **4**: 221
- 58 Wu P, Miyaji T, Liu Y M, He M Y, Tatsumi T. Catal Today, 2005, 99: 233
- 59 Liu N, Liu Y M, Xie W, Wang L L, He M Y, Wu P. Stud Surf Sci Catal, 2007, 170: 464
- 60 Corma A, Fornes V, Pergher S B, Maesen T L M, Buglass J G. Nature, 1998, 396: 353

- 61 Corma A, Diaz U, Domine M E, Fornes V. Angew Chem, Int Ed, 2000, 39: 1499
- 62 Corma A, Diaz U, Domine M E, Fornes V. J Am Chem Soc, 2000, **122**: 2804
- 63 Wu P, Nuntasri D, Ruan J, Liu Y M, He M Y, Fan W B, Terasaki O, Tatsumi T. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 19126
- 64 Wu P, Ruan J F, Wang L L, Wu L L, Wang Y, Liu Y M, Fan W B, He M Y, Terasaki O, Tatsumi T. J Am Chem Soc, 2008, 130: 8178
- 65 Wang L L, Wang Y, Liu Y M, Wu H H, Li X H, He M Y, Wu P. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 8594
- 66 Fung A S, Lawton S L, Roth W J. US 5 362 697. 1994
- 67 Corma A, Diaz U, Fornes V, Guil J M, Martinez-Triguero J, Creyghton E J. J Catal, 2000, 191: 218
- 68 Juttu G G, Lobo R F. Microporous Mesoporous Mater, 2000, 40:9
- 69 Roth W J. Stud Surf Sci Catal, 2005, 158: 19
- Wang L L, Wang Y, Liu Y M, Chen L, Cheng S F, Gao G
  H, He M Y, Wu P. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 113: 435
- 71 Kim S Y, Ban H J, Ahn W S. Catal Lett, 2007, 113: 160
- 72 Wu P, Liu Y M, He M Y, Tatsumi T. J Catal, 2004, 228: 183
- 73 高焕新, 卢文奎, 陈庆龄. 催化学报(Gao H X, Lu W K, Chen Q L. Chin J Catal), 2002, 23: 3
- 74 Gao H X, Lu G X, Suo J Sh, Li Sh B. Appl Catal A, 1996, 138: 27
- 75 汪玲玲, 刘月明, 张海娇, 吴海虹, 蒋咏文, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Wang L L, Liu Y M, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, Wu P, He M Y. Chin J Catal), 2006, 27: 656
- 76 Wang L L, Liu Y M, Xie W, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, He M Y, Wu P. J Catal, 2007, 246: 205
- 77 Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. Stud Surf Sci Catal, 2007, **170**: 1236
- 78 Wu H H, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. Appl Catal A, 2007, **320**: 173
- 79 宋芬, 刘月明, 汪玲玲, 张海娇, 吴海虹, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Song F, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, Wu H H, Wu P, He M Y. Chin J Catal), 2006, 27: 562
- 80 Song F, Liu Y M, Wu H H, He M Y, Wu P, Tatsumi T. J Catal, 2006, 237: 359
- 81 Song F , Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. Appl Catal A, 2007, 327: 22
- 82 程时富, 刘月明, 高金宝, 汪玲玲, 刘秀丽, 高国华, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Cheng Sh F, Liu Y M, Gao J B, Wang L L, Liu X L, Gao G H, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 547
- 83 Fan W B, Kubota Y, Tatsumi T. ChemSusChem, 2008, 1: 175