

多级孔钛硅分子筛的制备及应用进展

任容欣^{1,2}, 宋万仓*, 刘冠锋¹, 臧甲忠¹, 于海斌^{1,2}

(1. 河北工业大学, 天津 300130; 2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要: 以钛硅分子筛(TS-1)为催化剂的选择性催化氧化工艺具有反应条件温和、产物选择性高及环境污染小等特点, 促进了烃类催化氧化反应的绿色化发展. 但常规 TS-1 分子筛狭窄的孔道限制了其在大分子催化氧化反应中的应用. 多级孔 TS-1 分子筛为包含不同尺度的孔道结构的晶体沸石, 兼具微孔分子筛晶体优异的水热稳定性和介孔材料优异的扩散传输性能, 因此其受到国内外众多专家学者的广泛关注. 多级孔 TS-1 分子筛的制备方法很多, 主要有直接合成法和后处理法, 其中直接合成法包括硬模板法、软模板法和自组装法, 而后处理制备主要为碱处理法. 我们在对多级孔 TS-1 分子筛制备方法进行归纳总结的基础上, 探讨不同制备方法对分子筛中钛硅物种分布、孔道结构及催化烃类选择性氧化反应性能的影响. 结合目前 TS-1 分子筛应用现状, 对其未来发展进行展望.

关键词: 多级孔; TS-1 分子筛; 碱处理; 选择氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

沸石分子筛具有可调控的孔道结构和酸性、较大的比表面积以及较高的水热及化学稳定性, 其作为离子交换剂、吸附剂和催化剂广泛应用于石油炼制、化工和环境催化等领域^[1]. 将过渡金属杂原子, 诸如 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Fe、Sn 等引入分子筛骨架能够获得具有新催化性能的催化材料. 1983 年, Taramasso 等^[2]首次报道采用水热合成法制备钛硅分子筛 TS-1, 其具有 MFI 拓扑结构, 钛原子进入分子筛骨架赋予其独特的选择性催化氧化性能, 其与 H₂O₂ 组成的氧化体系应用于多种烃类氧化反应(见图 1)^[3-4], 如烯烃环氧化、芳烃羟基化、酮类氨氧化、醇部分氧化及有机硫化物氧化等. 此外, 其在环己酮氨肟化制己内酰胺、丙烯直接氧化制环氧丙烷(HPPO 工艺)、苯酚直接氧化制苯二酚和丙酮氨氧化制丙酮肟中已实现工业应用, 大大推动了相关氧化工艺的绿色化进程^[5-7].

TS-1 分子筛孔道是由 Z 字型十元环孔道(孔径为 0.51×0.55 nm)和直型十元环孔道(0.53×0.56 nm)相交叉形成的三维十元环孔道体系. 研究发现 TS-1 分子筛中孤立的四配位骨架钛是催化氧化的活性中心, 且骨架钛物种大多位于分子筛孔道内,

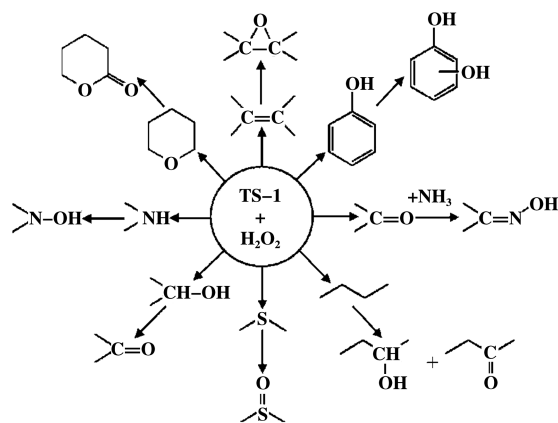


图 1. TS-1/H₂O₂ 催化的氧化反应

Fig. 1 Oxidations catalyzed by TS-1/H₂O₂

因此其在催化分子直径较小的烯烃和直链烷烃反应中表现出优异的活性和产物选择性. 然而, TS-1 分子筛受十元环孔道的限制, 其在分子直径较大的芳烃和环烷烃催化氧化反应中性能欠佳. 为拓展 TS-1 分子筛的应用领域, 具有较大孔道的(Ti-Beta、Ti-MOR 和 Ti-UTD 等)含钛分子筛被合成, 一定程度上克服了 TS-1 孔道的不足, 但受其自身晶体结构

收稿日期: 2017-09-05; 修回日期: 2017-10-20.

基金项目: 中海油能源发展股份有限公司项目(HFKJ-TJY1703)(CNOOC Energy Technology & Services Limited Support Project(HFKJ-TJY1703)).

作者简介: 任容欣(1993-), 女, 硕士研究生, TS-1 分子筛合成及应用研究(Ren Rong-xin (1993-), female, graduate student, TS-1 zeolite synthesis and application).

* 通讯联系人, E-mail: songcwjin@163.com.

的影响,分子筛疏水性低、钛物种易流失、稳定性差。此外,研究者将钛原子引入介孔材料制得新型含钛介孔材料,如 Ti-MCM-41、Ti-HMS^[8]、Ti-SBA-15 等,但这些介孔材料的无定型孔壁结构导致其固有活性低,同时热稳定性及水热稳定性较差。多级孔分子筛是一种富含介孔/大孔的晶体沸石,兼备微孔沸石与介孔材料的优异性能,具有适宜的酸中心、优良的热稳定性与水热稳定性、丰富的介孔和较高的比表面积^[9-11]。多级孔 TS-1 分子筛优异的物化性能且保持钛硅分子筛独特的催化氧化性能,使其在不同的催化选择性氧化反应中特别是含有大分子的反应中表现出优异的催化活性,成为近年来分子筛合成领域研究的热点之一。我们主要综述了多级孔 TS-1 分子筛的制备方法,包括直接合成法和后处理法,并从骨架钛含量、催化性能及可工业应用性 3 个方面分析了各种合成方法的优势和不足。同时还对多级孔 TS-1 分子筛在催化反应中的应用现状进行总结,重点介绍了其在大分子氧化反应中的应用进展。

1 直接合成法

直接合成法是通过调变合成凝胶的组成、控制晶化条件等方式在分子筛的晶化过程中引入介孔。根据多级孔道结构引入途径的不同又可分为硬模板法、软模板法和自组装机^[12]。

1.1 硬模板法

硬模板法是通过在分子筛晶化液中引入硬模板,使分子筛在限定区域生长,去除硬模板后在分子筛晶间或晶内形成介孔的方法。常用的硬模板剂有碳材料(介孔碳、炭黑、碳纳米管和碳纳米纤维等)^[13-14]、高分子聚合物和天然生物物质(淀粉、植物纤维等)^[15]。

在硬模板合成多级孔分子筛研究中发现,合成分子筛的介孔孔道由所用硬模板材料的形貌和尺寸决定。Schmidt 等^[13]以炭黑粒子 BP700(18 nm)为介孔模板,通过逐步浸渍、晶化及焙烧等步骤制备含有 20 nm 介孔的 TS-1 分子筛。采用相同方法, Schmid 等^[16]以直径为 12 nm 的碳纳米管为模板合成具有贯穿介孔孔道的 TS-1 分子筛。Xiong 等^[17]以聚乙烯亚胺纤维为模板合成得到中孔纤维状 TS-1,该分子筛在催化苯酚羟基化反应中性能显著提高。研究发现采用炭黑、碳纳米管、碳纤维和碳气凝胶等材料均能合成多级孔分子筛,但所得分子筛材料

的介孔孔道均是杂乱无序的。方云明^[18]采用有序介孔碳材料 CMK-3 为模板合成具有均匀介孔(约 3.65 nm)TS-1 纳米沸石团聚体,该分子筛在噻吩类含硫模型化合物的催化氧化反应中体现出比常规 TS-1 更好的催化性能。由于碳材料的憎水性及其与硅物种之间的作用力弱等特性,使得在沸石晶化过程中较难将碳材料包裹于晶体内而往往呈分相状态,起不到模板剂造孔的作用。Li 等^[19]对合成方法进行改进,将炭黑材料置于合成胶液中浸渍、老化和干燥处理,并重复进行两次,然后将得到的材料置于含水的合成釜中晶化得到具有贯穿介孔孔道的 TS-1 分子筛。该方法主要是通过对炭黑材料处理过程的改进来避免分子筛晶化过程中相分离问题。李刚等^[20-21]利用蔗糖碳化生成的碳材料为介孔模板,TPABr 为微孔模板,首先蔗糖碳化形成碳硅复合物,然后在蒸汽或水热条件下晶化合成多级孔 TS-1 分子筛。与碳材料为模板相比,该方法操作简单、合成成本显著降低,而且蔗糖碳化产生的炭材料与硅钛颗粒紧密结合,有效解决了炭材料模板易分相的缺点。

目前,虽然采用硬模板法合成多级孔分子筛研究取得很大进展,但操作过程复杂且大部分硬模板较为昂贵,限制了该方法的推广应用。

1.2 软模板法

在微孔分子筛合成过程中引入两亲性表面活性剂,其中典型的有十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚乙烯醚-聚丙烯醚-聚乙烯醚三段镶嵌物(P123, F127)等,晶化过程中利用亲水基的分子筛结构导向作用和疏水基的限域作用制备多级孔分子筛,该方法称为软模板法^[22-23]。

Wu 等^[24]在常规钛硅分子筛合成体系中添加共聚物(F127、P123)直接合成得到了含孔径约 6~10 nm 的 TS-1 微球。此外,其还通过在合成体系中引入双功能结构导向剂($C_{22}H_{45}-N(CH_3)_2-C_6H_{12}-N(CH_3)_2-C_6H_{13}$)Br₂)合成薄片层状 TS-1,研究发现其以大分子过氧化物(过氧化叔丁醇、过氧化异丙苯)为氧化剂催化氧化反应时催化活性、多次重复使用性和 Ti 物种稳定性均优于无定型介孔材料^[25]。李钢等^[26]分别以阳离子聚合物(聚季铵盐-7、聚季铵盐-6 及聚乙烯醇缩丁醛)为介孔模板,通过水热晶化合成得到具有介孔孔道的多级孔 TS-1,其催化硫化物苯并噻吩氧化性能高于常规 TS-1 分子筛。

在软模板法合成多级孔分子筛时,分子筛结构导向剂与介孔结构导向剂之间存在竞争关系,导致最终得到的材料为微孔和介孔材料的机械混合物或仅得到大颗粒微孔分子筛。Ryoo 等^[27]采用两性有机硅烷表面活性剂制备介微孔复合分子筛,有效避免合成过程中表面活性剂与硅铝物种无法有效组合的问题。之后,Cheneviere^[28],Guo^[29]和 Bahuguna^[30]等分别在 TS-1 水热合成过程中引入两性有机硅烷(二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵、四乙酸二甲基(3-三甲氧基硅基丙基)氯化铵)阳离子表面活性剂合成多级孔 TS-1 分子筛。Serrano 等^[31-32]采用有机硅烷为软模板剂,硅烷化处理分子筛初级单元,然后通过晶化得到多级孔 TS-1 分子筛,研究发现有机硅烷的用量对次级孔道结构具有决定性影响。

1.3 自组装法

自组装合成多级孔分子筛是通过诱导分子筛纳米颗粒按适宜的方式堆积而制备多级孔材料的方法^[33-35]。Mintova 等^[36]首先将合成胶液于低温(100℃)下晶化得到含有 TS-1 纳米晶体的悬浮液,离心分离后再次分散到水中得到胶态悬浮液(固体含量4%),然后通过胶液中水份的蒸发得到多级孔 TS-1 分子筛。Shan 等^[37]在分子筛合成胶液中添加适量的 H_2O_2 ,晶化过程中 Ti 物种与 H_2O_2 作用形成 Ti-O-OH,从而促进 TS-1 纳米晶粒团聚,得到孔道丰富的多级孔纳米 TS-1 分子筛。

2 后处理法

后处理合成法是以合成好的微孔分子筛为基础,通过后处理在微孔分子筛内制备介孔或空穴。后处理方法主要包括酸处理,水蒸汽处理,碱处理等^[38-39]。酸处理和水蒸汽处理改性沸石分子筛是实验室和工业应用中常用的方法,通过诱导沸石晶体结构中的铝部分脱除而形成微孔-介孔分子筛。酸处理方法应用于 TS-1 分子筛改性时,可将部分钛物种从分子筛中脱除,当脱除的钛物种为非骨架钛时,有利于分子筛催化性能提高^[40-41],但脱除的钛物种为骨架钛时会造成分子筛活性下降。合成 TS-1 分子筛受骨架结构限制其钛含量通常低于2%,因此通常不采取酸处理脱钛制备多级孔 TS-1 分子筛。

碱处理是利用碱液刻蚀脱硅在分子筛中产生介孔或大孔,从而提高分子筛的扩散性能。研究发

现,碱性条件下硅比铝更容易从骨架中脱除,利用碱处理高硅分子筛是制备多级孔分子筛的有效途径。Tsai 等^[42-43]采用无机碱(NaOH、KOH 等)处理 TS-1,通过脱除分子筛中的硅产生介孔孔道,且脱硅效果随碱性增强而增加,处理后催化苯酚羟基化性能显著提高。Silvestre-Albero 等^[44]采用 NaOH 处理 TS-1 并对处理后分子筛催化性能考察,发现:脱硅得到具有丰富介孔的 TS-1 分子筛,该分子筛在催化大分子氧化(如环己烯和 1-叔丁基-1-环己烯)反应中表现出优异性能。无机碱处理虽然提高了分子筛的扩散性能,但硅脱除易破坏分子筛结构,导致分子筛样品结晶度显著降低。此外,无机碱处理过程中使部分骨架钛因硅物种脱除而脱落形成非骨架钛物种,致使处理后 TS-1 分子筛有效活性组分降低。

为解决无机碱处理存在的不足,Tuel 等^[45]报道采用四丙基氢氧化铵(TPAOH)替代 NaOH 处理 TS-1,具体为将合成 1 g TS-1 分子筛与 4.167 mL TPAOH 水溶液(1 mol/L)和 3.32 混合均匀,然后置于带聚四氟内衬的不锈钢晶化釜中 170℃下静止处理 24 h,可得到具有空心结构的多级孔 TS-1 分子筛。研究发现,在 TPAOH 处理过程中 TS-1 分子筛中部分钛硅物种脱落,而脱落的硅钛物种在 TPA^+ 作用下发生二次晶化再次形成分子筛结构。因此,TS-1 分子筛经 TPAOH 处理得到多级孔结构的同时可保持良好的结晶度,从而显著提高了 TS-1 分子筛的催化性能。主要原因在于 TPAOH 除具有一定的碱性外,其又是良好的分子筛结构导向剂。之后有机碱改性 TS-1 分子筛引起了研究者的广泛关注,Xue 等^[46]和 Wu 等^[47]研究发现,TPAOH 处理后 TS-1 催化环己酮肟化活性、选择性和稳定性均得到改善,主要原因是形成的空心结构显著提高分子筛扩散性能,同时碱处理调变了钛物种分布和环境。该处理方法不仅显著改善常规 TS-1 的催化氧化反应性能,而且解决了 TS-1 分子筛合成重复性及反应稳定性差的问题。近年来,研究者对 TPAOH 后处理高硅沸石分子筛得到空心结构的形成机理进行深入探究。Zuo 等^[48]考察不同有机碱(EA、DEA、TMAOH、TPAOH 和 TBAOH)处理 TS-1,发现不同碱处理均使分子筛产生介孔结构,但采用 TPAOH 和 TBAOH 处理对分子筛骨架钛具有明显的保护作用。之后对 TPAOH 处理沸石分子筛时空结构形成机理研究进行了深入研究,认为:

在 TPAOH 溶液中，沸石表面的硅羟基失去质子形成硅氧负离子，使其表面带负电荷，溶液中的四丙基铵根正离子(TPA^+)会通过正负电荷的相互作用吸附在沸石晶体的表面，从而抑制沸石表面的刻蚀，在氢氧根离子(OH^-)的作用下，沸石晶体内部

的二氧化硅被刻蚀，溶解下来的硅酸根离子及其低聚物扩散到晶体表面，并在表面吸附的 TPA^+ 作用下，发生二次晶化，形成中空沸石（如图 2 所示）^[49]。在对改性机理深入研究的基础上，Zuo 等^[50]通过在 TPAOH 处理过程中引入钛源水解物，

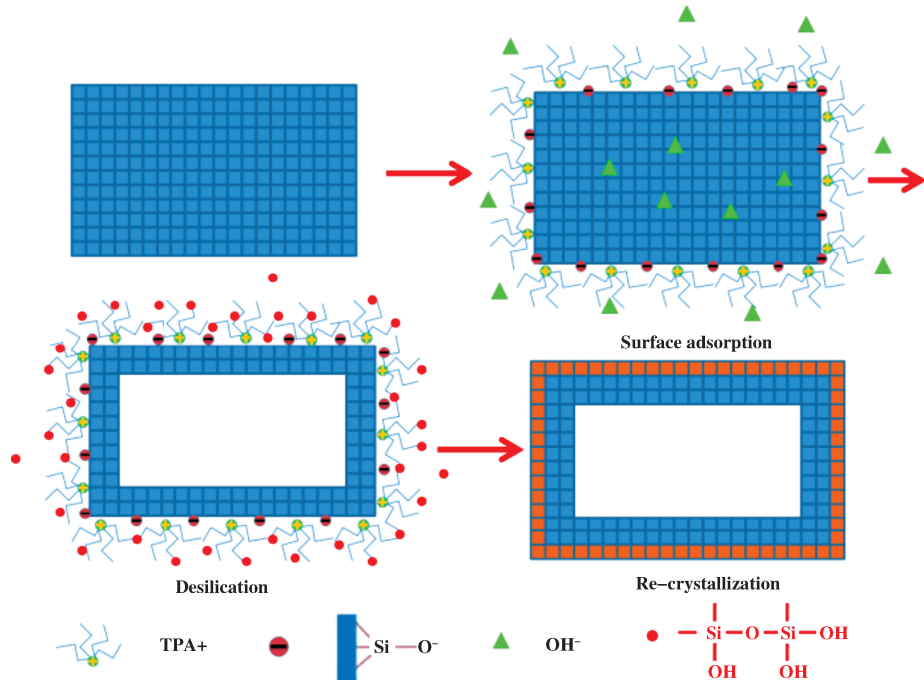


图 2 中孔结构形成示意图^[49]

Fig. 2 Schematic illustration of hollow zeolite formation

处理后得到表面富钛的多级孔 TS-1 分子筛。Wang 等^[51-52]在对碱处理 TS-1 催化剂研究中发现，催化剂成型过程中引入的无定型 SiO_2 在碱处理过程中亦发生溶解-晶化，碱处理不仅形成多级孔而且使分子筛表面被修饰，提高分子筛表面疏水性，致使处理后的 TS-1 较常规 TS-1 分子筛催化丙烯环氧化的活性和稳定性显著提高。Lin 等^[53]采用 TPAOH 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液处理 TS-1 分子筛， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的添加打破了仅使用 TPAOH 处理过程中的电荷平衡，增强处理过程中分子筛硅钛物种的溶解/再晶化，保持 TPAOH 处理效果的同时降低了 TPAOH 用量且缩短了处理时间。以 TPAOH 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结合处理 4 h 即可获得结晶度高、缺陷位少且具有较大孔容二次孔 ($0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$) 的多级孔 TS-1 分子筛。

后处理制备多级孔 TS-1 虽然存在合成周期长、成本增加的不足，但该方法操作简单，且可有效提高分子筛的催化性能。

3 多级孔 TS-1 分子筛的应用

多级孔 TS-1 分子筛由于介孔/大孔的存在，在很大程度上克服了反应物的扩散限制问题，使其在有大分子参与的反应中表现出比传统 TS-1 更高的催化活性。因此多级孔 TS-1 分子筛在石油化工和精细化工领域得到了广泛研究。目前，多级孔 TS-1 分子筛主要应用于烯烃环氧化特别是大分子烯烃氧化、酮类氨氧化、芳烃羟基化以及大分子有机硫化物的氧化脱除等方面。

3.1 烯烃环氧化

环氧化合物是重要的化工中间体，其衍生物广泛应用于人们生产和生活的各个方面。环氧丙烷 (PO) 是生产聚醚多元醇和丙二醇等的重要中间体，工业上主要采用氯醇法和共氧化法生产，前者存在严重的设备腐蚀和环境污染问题，后者副产大量联产品。以 TS-1 为催化剂、 H_2O_2 为氧化剂催化丙烯环氧化制 PO 新工艺 (HPPO 工艺) 具有反应条件温

和、产物选择性高、原子利用率高和环境无污染等优点，符合绿色化学的要求^[6]，目前已有数套采用

HPPO 工艺的工业装置建成投产(见表 1)。中石化石油科学研究院将开发的多级孔 TS-1(HTS)应用于

表 1 HPPO 工艺工业应用状况
Table 1 The application status of HPPO in industrial process

Company	Technology provider	Site	Production time	Capacity/(kt·a ⁻¹)
BASF & Dow	BASF & Dow	Antwerp, Belgium	2008	300
SKC	Evonik & Uhde	Ulsan, Kroea	2008	300
SCG-Dow	BASF & Dow	Map Ta Phut, Thailand	2011	390
Shenhua GROUP	Evonik	Jilin, China	2014	300
Changling branch of SINOPEC	Developed	Yueyang, China	2014	100

HPPO 工艺，在温和条件下反应运转 6 000 h，双氧水转化率保持在 97% 以上、PO 选择性保持在 96% ~ 99%，催化性能优于国外同类催化剂^[54-55]。

由于介孔/大孔孔道的存在，多级孔 TS-1 分子筛在催化大分子烯烃(环己烯、环辛烯和环十二烯等)氧化反应中性能显著提高。Wang 等^[34]对晶种诱导合成的多级孔 TS-1 分子筛催化性能考察，发现与常规 TS-1 相比，多级孔 TS-1 催化性能明显提高。例如在分子直径较大的环己烯环氧化制环氧环己烷反应中，环己烯转化率由 2.8% 增加到 6.7%、产物选择性由 56.2% 增加到 63.3%。

多级孔道 TS-1 所拥有的介孔孔道使其不仅能够催化较大分子烯烃的氧化反应，还可以用于大分子氧化剂叔丁基过氧化氢(TBHP)的氧化体系。Sanz 等^[31]对 1-辛烯氧化反应研究表明，当以 H₂O₂ 为氧化剂时，由于常规 TS-1 的疏水性较强，其催化性能略高于多级孔道 TS-1，而当采用 TBHP 为氧化剂时，多级孔 TS-1 的优势得到了很好的体现，其对 1-辛烯的转化率可达 26.4%，而传统的 TS-1 只有 4.2%。Serrano 等^[56]对多级孔 TS-1/TBHP 体系催化环己烯和大分子硫化物(二苯并噻吩(DBT)和 2-甲基苯并噻吩(2-MBT))氧化性能考察，发现多级孔 TS-1 分子筛较常规 TS-1 催化活性高若干倍，多级孔 TS-1 催化氧化环己烯、DBT 和 2-MBT 的转化率分别为 31.3%、56.4% 和 44.2%，而常规 TS-1 分子筛做催化剂时，3 者转化率分别仅为 9.4%、7.8% 和 3.8%。

3.2 酮类氨肟化

环己酮肟化是生产己内酰胺的关键中间体。以

TS-1 分子筛为催化剂，叔丁醇为溶剂，采用环己酮、氨水和双氧水为原料一步合成环己酮肟的工艺其具有反应条件温和，产物选择性高及三废排放少等优点，且该工艺投资和生产成本低。中石化石油化工科学研究院将开发具有空心结构多级孔 TS-1 分子筛成功应用于环己酮肟化的工业生产。在此基础上，其又采用单釜淤浆床连续反应-膜微滤分离新工艺，成功开发了“单釜淤浆床合成环己酮肟新技术”，该技术中环己酮的转化率和环己酮肟的选择性均在 99%，并于 2012 年在中国石化巴陵分公司建成了年产 7×10⁴ t 环己酮肟工业装置(装置示意图见图3)^[57]。Lin 等^[58]在合成 TS-1 体系中引入硬

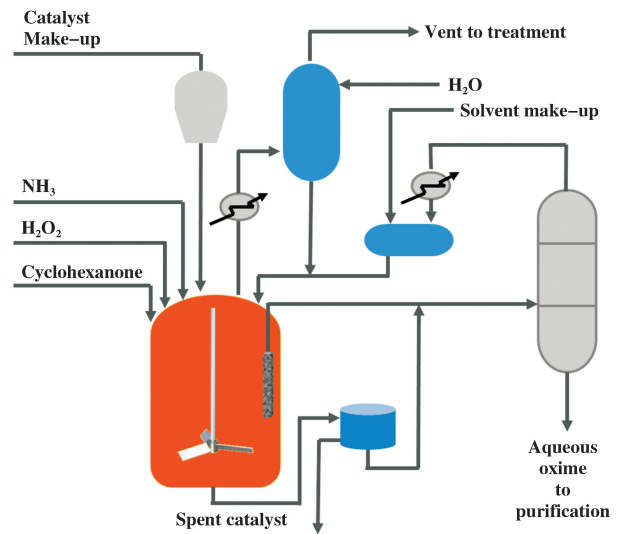


图 3 TS-1 分子筛催化环己酮氨肟化装置示意图^[57]
Fig. 3 Diagrammatic sketch of the cyclohexanone ammoximation process catalyzed by TS-1 zeolite

模板剂并结合后处理晶化制得具有开放空穴的多级孔 TS-1 分子筛,并将其应用于环己酮氨氧化反应,发现该方法合成多级孔 TS-1 分子筛催化氨氧化性能优于传统 TS-1 和后处理制备多级孔 TS-1 分子筛,研究认为表面贯穿的介孔孔道缩短了反应物和产物的扩散路径,使其环己酮氨氧化活性、选择性进一步优化. Xue 等^[59]采用乙醇胺对廉价合成 TS-1 改性制备得到多级孔 TS-1 分子筛,该多级孔分子筛在环己酮氨氧化反应中表现出良好的催化活性和稳定性,连续运转 410 h,环己酮转化率和环己酮肟选择性仍分别达 98% 和 100%.

甲乙酮肟主要用做油漆防结皮剂和锅炉给水除氧剂,同时也是重要的化工中间体. 传统甲乙酮生产采用甲乙酮和盐酸或硫酸羟胺反应得到,但该工艺路线复杂,污染严重. 采用 TS-1/ H_2O_2 催化氧化体系催化甲乙酮氨氧化合成甲乙酮肟可克服上述不足. 李鹏^[60]在对 TS-1 分子筛催化甲乙酮氨氧化研究中发现,要达到相同的甲乙酮转化率和甲乙酮肟选择性(均在 99% 以上)时,采用 TPAOH 后处理制备多级孔 TS-1 分子筛时催化剂用量大为减少,同时催化剂的重复使用性较常规 TS-1 分子筛好.

3.3 芳烃羟基化

苯酚、邻苯二酚、对苯二酚和甲苯酚等是重要的精细化工原料,用途广泛,市场需求很大. 以 TS-1/ H_2O_2 体系催化苯酚羟基化制苯二酚的工业应用实现了苯二酚的绿色化生产^[61]. 研究发现,以多级孔 TS-1 分子筛为催化剂生产苯二酚时,苯酚的转化率较常规 TS-1 分子筛为催化剂有明显的提升,苯酚的转化率由 19.3% 提高至 32.6%^[48].

三甲基氢醌(又称 2,3,5-三甲基对苯二醌, TMQ)是合成维生素 E 的关键中间体. 以 TMP 为原料经氧化制 TMQ 是目前工业生产的主要方法,其氧化工艺有磺化-氧化和一步氧化两种. 采用 O_2 或 H_2O_2 等为氧化剂的一步氧化法较于传统磺化-氧化法具有产率高、条件温和、环境友好等优点,具有广阔的发展前景. 常规 TS-1 分子筛因受孔道限制对该反应基本无催化性能. Shi 等^[62]以多级孔 TS-1 分子筛为催化剂催化 TMP 羟基化反应制 TMQ,并与介孔分子筛 Ti-TUD-1 催化性能作对比. 结果表明:首次使用多级孔 TS-1 分子筛可使 TMP 转化率达 99%,循环使用五次后, TMP 转化率仍保持 80%;而 Ti-TUD-1 虽然初始具有较高的活性,但随循环次数的增加催化活性快速下降,分析认为这是

因为 Ti-TUD-1 无定型的孔壁在反应条件下易坍塌进而导致活性中心流失.

3.4 硫化物催化氧化

面对日益严格的液体燃料油含硫标准,催化氧化脱硫反应作为脱硫的一种有效途径引起了研究者的广泛重视. TS-1 分子筛可在温和的条件下将小分子有机含硫化物高效氧化为为砷和亚砷,砷和亚砷类化合物可通过萃取或吸附进行脱除,从而实现深度脱硫的目的. 然而,由于 TS-1 分子筛十元环孔道的限制,大的反应物分子筛如苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)和 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)很难扩散到孔道内,因此常规微孔 TS-1 分子筛在对大分子硫化物氧化脱除反应中效果差.

Li 等^[19-20]对硬模板法合成多级孔 TS-1 分子筛催化氧化性能研究发现,由于活性中心可接近性的提高,多级孔 TS-1 对 BT 的脱除率由常规 TS-1 分子筛的 74.3% 提高到 95.3%,对噻吩的脱除率高达 100%. Yu 等^[63]对软模板合成的多级孔 TS-1 分子筛进行研究,发现:具有规整介孔孔道(10 nm)的多级孔 TS-1 不仅在催化大分子硫化物氧化反应中表现出优异的催化性能,而且具有良好的重复使用性. Serrano 等^[64]对硅烷化分子筛初级单元制备的多级孔 TS-1 分子筛氧化脱硫性能研究,认为介孔复合孔道体系改善了反应底物与活性中心的可接近性,使得多级孔 TS-1 分子筛催化氧化性能远高于微孔 TS-1 分子筛. 在以庚烷为溶剂, TBHP 为氧化剂的氧化体系中 DBT 的脱除率达 100%. 同时 Serrano 等还考察了多级孔 TS-1 分子筛对不同硫化物氧化脱硫性能. 发现,多级孔 TS-1 对有机硫化物的脱除效率取决于硫化物中硫原子的亲质子性,而受传质和扩散阻力的影响较小.

4 总结与展望

多级孔 TS-1 分子筛同时具有常规 TS-1 分子筛独特的催化选择性氧化性能、良好的热/水热稳定性和介孔材料优异的扩散性能,在催化氧化领域显示出良好的应用前景,因此对多级孔 TS-1 分子筛制备和应用开展研究具有重要意义. 多级孔 TS-1 分子筛的制备方法主要有直接合成法和后处理合成法. 直接合成法制备了具有规整、贯穿介孔孔道体系的多级孔 TS-1 分子筛,其在催化大分子烯烃氧化、芳烃羟基化和大分子有机硫化物氧化脱除等方面表现出优于常规 TS-1 分子筛的催化性能. 后

处理法制备的多级孔 TS-1 分子筛的介孔多为不规则的晶内空穴,该孔道体系可有效提高骨架钛活性中心的利用效率和缩短反应物的扩散路径,同时处理后分子筛中钛物种及其分布亦得到调变,显著改善分子筛的催化活性和稳定性. 采用 TPAOH 处理制备的多级孔 TS-1 分子筛在丙烯环氧化制环氧化丙烷和环己酮氨氧化制备环己酮肟的工业生产中已实现应用,有效促进了相关含氧化工品生产的绿色化. 目前多级孔 TS-1 分子筛的制备和应用虽已取得较大进展,但笔者认为对多级孔 TS-1 分子筛仍需进行深入研究,主要集中在以下 3 方面: 1) 以降低分子筛制备成本、提高催化性能为目标,继续开发低成本、环保、易控制和适应性强的多级孔 TS-1 分子筛制备新方法; 2) 在多级孔 TS-1 分子筛制备基础上,深入了解骨架钛活性中心、分子筛孔道结构和催化性能之间的本质关系,加快此类材料的工业化进程; 3) 进一步开发多级孔 TS-1 分子筛在环境净化、药物和精细化工领域的应用,推进相关含氧化工品生产的绿色化进程.

参考文献:

- [1] a. Cejka J, Corma A, Zones S I. Zeolites and catalysis: Synthesis reactions and applications[M]. Germany: Wiley-VCH, 2010.
- b. Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Wen Jian(温健), *et al.* Study on catalytic synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene over SAPO-11 zeolites modified by steam(水蒸气处理改性的 SAPO-11 分子筛催化合成 2,6-二甲基萘的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 331-338.
- c. Qian Zhen(钱震), Zhao Wen-ping(赵文平), Geng Yu-xia(耿玉侠), *et al.* Advance in research on the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons(甲醇制烃反应机理研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 593-600.
- d. Wang Li-ping(王丽苹), Wang Gong-ying(王公应). Progress in metal-organic frameworks based on the carboxyl ligands as the catalyst(羧基配体金属有机骨架材料作为催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 275-287.
- e. Tang Fu-shun(唐富顺), Zhao Hui(赵辉), Liu Jin(刘津), *et al.* Effect of dispersion structure of Co constituents on the activity of the supported Co/ZSM-5 catalysts for the De-NO_x of diesel vehicles(担载型 Co/SM-5 催化剂表面 Co 组分结构与柴油车 NO_x 净化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 256-265.
- f. Zhang Yu(张宇), Wang Kang-jun(王康军), Zhang Ya-jing(张雅静), *et al.* Synthesis of dimethyl ether from CO₂ Hydrogenation over La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 catalysts(CO₂ 加氢制二甲醚 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 525-533.
- g. An Liang-cheng(安良成), Wang Lin(王林), Jiang Yong-jun(江永军), *et al.* Effect of ZSM-5 zeolites by alkali-treatment and their catalytic performance for methanol to propylene reaction(碱改性对 ZSM-5 分子筛的影响及甲醇制丙烯催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 444-453.
- h. An Liang-cheng(安良成), Jiang Yong-jun(江永军), Wang Lin(王林), *et al.* High concentration synthesis of small crystal B-modified ZSM-5 zeolites and their catalytic performance for methanol to propylene reaction(高浓度体系小晶粒 B 改性 ZSM-5 分子筛的制备及甲醇制丙烯催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 10-19.
- i. Lv Ai-ning(吕爱凝), Yang Dong-hua(杨冬花), Li Jian-hua(李建华), *et al.* Rapid synthesis and characterization of hierarchical structured T-L composite zeolite with the mosaic morphology(具有镶嵌结构 T-L 多级孔道复合分子筛的快速合成与表征) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 72-79.
- j. Wang Xiao-xiao(王潇潇), Liu Zhen-min(刘振民), Guo Shao-qing(郭少青), *et al.* Study on methylation of naphthalene with methanol over SAPO-11 zeolites modified by Cu(Cu 改性 SAPO-11 分子筛催化萘和甲醇甲基化反应的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(5): 435-443.
- [2] Taramasso M, Perego G, Notari B. US [P], 4410501, 1983.
- [3] a. Zuo Yi(左轶), Liu Min(刘民), Guo Xin-wen(郭新闻). Recent advances in synthesis and catalytic oxidation reactions of titanium silicates(钛硅分子筛的合成及其催化氧化反应研究进展) [J]. *Acta Pet Sin(Pet Pro Sec)* (石油学报(石油加工)), 2015, **31**(2): 343-359.
- b. Zhang Jia-lin(张嘉霖), Sun Pei-yong(孙培永), Zhang Sheng-hong(张胜红), *et al.* Deactivation of TS-1 zeolites in the catalytic conversion of ethylene to ethylene glycol(乙烯催化转化制备乙二醇反应中 TS-1 分子筛的失活) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 229-237.

- c. Wang Han-lu (王寒露), Yu Si-yu (余思钰), Peng Jing (彭晶), *et al.* Quantum chemical study on TS-1 oxidation of thiophene and methylthiophene reaction mechanism (含缺陷位 TS-1 催化氧化噻吩及甲基噻吩反应机理的量子化学研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 458-466.
- d. Al Sha · Nulahong (艾沙 · 努拉洪), Ma Ya-ya (马亚亚), Mo Wen-long (莫文龙), *et al.* Preparation of nano Au/TS-1 catalyst and catalytic performance for the carbonylation of methanol (纳米 Au/TS-1 催化剂的制备及用于甲醇羰基化体系) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(2): 121-131.
- [4] Zhang Xiao-ming (张小明), Zhang Zhao-rong (张兆荣). Research progress of titanium silicalite catalyst (钛硅分子筛催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1997, **11**(3): 230-239.
- [5] Ren Wen-jie (任文杰), Zhou Xiang-kui (周向葵), Jia Hui-min (贾会敏), *et al.* Application of TS-1 in cyclohexanone ammoxidation reaction (应用于环己酮肟化反应的 TS-1 研究进展) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2014, **33**(7): 1748-1753.
- [6] Schmidt F, Bernhard M, Morell H, *et al.* HPPO process technology a novel route to propylene oxide without coproducts [J]. *Chim Oggi*, 2014, **32**(2): 31-35.
- [7] Ma Shu-qi (马书启), Li Gang (李钢), Wang Xiang-sheng (王祥生). The effect of solvent and acid-base on 1-butylene epoxidation catalyzed by titanium silicalite (钛硅分子筛催化 1-丁烯环氧化反应溶剂效应和酸碱效应研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2005, **19**(1): 7-11.
- [8] Trong On D, Desplandier D, Danimah C, *et al.* Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **253**(2): 545-602.
- [9] Liu Zhi-cheng (刘志成), Wang Yang-dong (王仰东), Xie Zai-ku (谢在库). Generation of hierarchical porosity on zeolitic catalytic materials (分子筛催化材料的多级孔构建研究新进展) [J]. *Chem React Eng Technol* (化学反应工程与工艺), 2013, **29**(5): 385-391.
- [10] Serrano D P, Escola J M, Pizarro P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, **42**(9): 4004-4035.
- [11] Li Wen-lin (李文林), Zheng Jin-yu (郑金玉), Luo Yi-bin (罗一斌), *et al.* Recent advances in preparation, mechanism and application of hierarchical zeolite (多级孔分子筛制备方法、机理和应用研究进展) [J]. *Acta Pet Sin (Pet Pro Sec)* (石油学报(石油加工)), 2016, **32**(6): 1273-1286.
- [12] Egeblad K, Christensen C H, Kustova M, *et al.* Templating mesoporous zeolites [J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(3): 946-960.
- [13] Schmidt I, Krogh A, Wienberg K, *et al.* Catalytic epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide over first mesoporous titanium-containing zeolite [J]. *Chem Commun*, 2000, **21**(12): 2157-2158.
- [14] Fang Y M, Hu H Q. Mesoporous TS-1: Nanocasting synthesis with CMK-3 as template and its performance in catalytic oxidation of aromatic thiophene [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(5): 817-820.
- [15] Tao H X, Li C L, Ren J W, *et al.* Synthesis of mesoporous zeolites single crystals with cheap porogens [J]. *J Sol State Chem*, 2011, **184**(7): 1820-1827.
- [16] Schmid I, Boisen A, Gustavsson E, *et al.* Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals [J]. *Chem Mater*, 2001, **13**(12): 4416-4418.
- [17] Sun Z L, Zhang Y M, Deng X Y, *et al.* Fabrication and application of silicalite-1 and TS-1 hollow fibers with polyethylene imine (PEI) fibers as substrates [J]. *J Ind Eng Chem*, 2012, **54**(18): 92-97.
- [18] Fang Yun-ming (方云明). Doctoral dissertation of Dalian Univ Tech (大连理工大学博士论文) [D]. 2007.
- [19] Xin H, Zhao J, Xu S, *et al.* Enhanced catalytic oxidation by hierarchically structured TS-1 zeolite [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(14): 6553-6559.
- [20] Wang W H, Li G, Li W, *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 by caramel templating [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(12): 3529-3531.
- [21] Wang X, Li G, Wang W, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with carbon template from sucrose carbonization [J]. *Micro & Mes Mater*, 2011, **142**(2/3): 494-502.
- [22] Koohsaryan E, Anbia M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review [J]. *Chin J Chem Catal*, 2016, **37**(4): 447-467.
- [23] Xiao F S, Han Y, Yu Y, *et al.* Hydrothermally stable ordered mesoporous titanasilicates with highly active catalytic sites [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(6): 888-889.
- [24] Wang Z D, Xu L, Jiang J G, *et al.* One-pot synthesis of catalytically active and mechanically robust mesoporous TS-1 microspheres with the aid of triblock copolymer [J]. *Micro Mes Mater*, 2012, **156**(18): 106-114.
- [25] Wang J G, Xu L, Zhang K, *et al.* Multilayer structured MFI-type titanasilicate: Synthesis and catalytic properties in selective epoxidation of bulky molecules [J]. *J Catal*,

- 2012, **288**(4): 16–23.
- [26] Wang Xiao-xing(王晓星)、Li Gang(李钢)、Liu Li-ping(刘丽萍), *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite using cationic polymer as mesoporous template(以阳离子聚合物为模板剂合成多级孔 TS-1)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **32**(10): 1656–1661.
- [27] Choi M, Cho H S, Srivastava R, *et al.* Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity[J]. *Nat Mater*, 2006, **5**(9): 718–723.
- [28] Cheneviere Y, Chieux F, Caps V, *et al.* Synthesis and catalytic properties of TS-1 with mesoporous/microporous hierarchical structures obtained in the presence of amphiphilic organosilanes[J]. *J Catal*, 2010, **269**(1): 161–168.
- [29] Li S S, Zhang A F, Liu M, *et al.* Synthesis and catalytic properties of hierarchical TS-1 in the presence of cationic organosilane surfactant[J]. *Chin Chem Lett*, 2011, **22**(3): 303–305.
- [30] Singh B, Rana B S, Sivakumar L N, *et al.* Efficient catalytic epoxidation of olefins with hierarchical mesoporous TS-1 using TBHP as an oxidant[J]. *J Porous Mater*, 2013, **20**(2): 397–405.
- [31] Sanz R, Serrano D P, Pizarro P, *et al.* Hierarchical TS-1 zeolite synthesized from SiO₂, TiO₂, xerogels imprinted with silanized protozeolitic units[J]. *Chem Eng J*, 2011, **171**(3): 1428–1438.
- [32] Serrano D P, Sanz R, Pizarro P, *et al.* Improvement of the hierarchical TS-1 properties by silanization of protozeolitic units in presence of alcohols[J]. *Micro & Mes Mater*, 2013, **166**(2): 59–66.
- [33] Wei H Q, Zhao T, Liu Y Q, *et al.* Synthesis of TS-1 submicrocrystals from inorganic reactants by a seed method for the vapor Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime[J]. *Rsc Adv*, 2013, **3**(43): 20811–20815.
- [34] Chen L, Wang Y M, He M Y. Hydrothermal synthesis of hierarchical titanium silicalite-1 using single template[J]. *Mater Res Bull*, 2011, **46**(5): 698–701.
- [35] Reichinger M, Schmidt W B, van den Berg M W E, *et al.* Alkene epoxidation with mesoporous materials assembled from TS-1 seeds-Is there a hierarchical pore system[J]. *J Catal*, 2010, **269**(2): 367–375.
- [36] Lakiss L, Rivallan M, Goupil J M, *et al.* Self-assembled titanosilicate TS-1 nanocrystals in hierarchical structures[J]. *Catal Today*, 2011, **168**(1): 112–117.
- [37] Shan Z C, Lu Z D, Wang L, *et al.* Stable bulky particles formed by TS-1 zeolite nanocrystals in the presence of H₂O₂[J]. *Chem Cat Chem*, 2010, **2**(4): 407–412.
- [38] Verboekend D, Pérez-Ramírez J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication[J]. *Catal Sci Technol*, 2011, **1**(6): 879–890.
- [39] Valtchev V, Majano G, Mintova S, *et al.* Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification.[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, **42**(1): 263–290.
- [40] Xiong G, Jia Q Y, Cao Y 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.
- [41] Li G, Guo X W, Wang X S, *et al.* Synthesis of titanium silicalites in different template systems and their catalytic performance[J]. *Appl Catal A Gen*, 1999, **185**(1): 11–18.
- [42] 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.
- [43] Chao P Y, Tsai S T, Tsai T C, *et al.* Phenol hydroxylation over alkaline treated TS-1 catalysts[J]. *Top Catal*, 2009, **52**(1/2): 185–192.
- [44] Silvestre-Albero A, Grau-Atienza A, Serrano E, *et al.* Desilication of TS-1 zeolite for the oxidation of bulky molecules[J]. *J Anal Chem*, 2004, **59**(1): 77–85.
- [45] Wang Y R, Lin M, Tuel A. Hollow TS-1 crystals formed via a dissolution-recrystallization process[J]. *Micro & Mes Mater*, 2007, **102**(1/3): 80–85.
- [46] Xue Y, Wen Y Q, Wei H Q, *et al.* Hollow TS-1 mesocrystals: hydrothermal construction and high catalytic performances in cyclohexanone ammoximation[J]. *Rsc Advances*, 2015, **5**(64): 51563–51569.
- [47] Wu X X, Wang Y Q, Zhang T, *et al.* Effect of TS-1 treatment by tetrapropyl ammonium hydroxide on cyclohexanone ammoximation[J]. *Catal Commun*, 2014, **50**(18): 59–62.
- [48] Zuo Y, Song W C, Dai C Y, *et al.* Modification of small-crystal titanium silicalite-1 with organic bases: Recrystallization and catalytic properties in the hydroxylation of phenol[J]. *Appl Catal A Gen*, 2013, **453**(23): 272–279.
- [49] Dai C, Zhang A F, Li L, *et al.* Synthesis of hollow nanocubes and macroporous monoliths of silicalite-1 by alkaline treatment[J]. *Chem Mater*, 2013, **25**(21): 4197–4205.
- [50] Zuo Y, Liu M, Ma M T, *et al.* Enhanced catalytic activity on post-synthesized hollow titanium silicalite-1 with

- high titanium content on the external surface[J]. *Chem*, 2016, **1**(19): 6160–6166.
- [51] Song W C, Yi Z, Xiong G, *et al.* Transformation of SiO_2 , in titanium silicalite-1/ SiO_2 , extrudates during tetrapropylammonium hydroxide treatment and improvement of catalytic properties for propylene epoxidation [J]. *Chem Eng J*, 2014, **253**(7): 464–471.
- [52] Song W C, Xiong G, Long H Y, *et al.* Effect of treatment with different bases on the catalytic properties of TS-1/ SiO_2 extrudates in propylene epoxidation[J]. *Micro & Mes Mater*, 2015, **212**: 48–55.
- [53] Wang B, Lin M, Peng X, *et al.* Hierarchical TS-1 synthesized effectively by post-modification with TPAOH and ammonium hydroxide [J]. *Rsc Adv*, 2016, **6** (51): 44963–44971.
- [54] Mu X H, Wang D, Wang Y, *et al.* Nanosized molecular sieves as petroleum refining and petrochemical catalysts [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(1): 69–79.
- [55] Mu Xu-hong (穆旭宏), Wang Dian-zhong (王殿中), Wang Yong-rui (王永睿), *et al.* Advances in the application of molecular sieves as petroleum refining and petrochemical catalysis(分子筛催化剂在炼油与石油化工中的应用进展)[J]. *Act Pet Sin (Pet Pro Sec)* (石油学报(石油加工)), 2008, **24**(s1): 1–7.
- [56] Serrano D P, Sanz R, Pizarro P, *et al.* Narrowing the mesopore size distribution in hierarchical TS-1 zeolite by surfactant-assisted reorganization[J]. *Micro & Mes Mater*, 2014, **189**(5): 71–82.
- [57] Li Z, Chen R, Jin W, *et al.* Catalytic mechanism and reaction pathway of acetone ammoximation to acetone oxime over TS-1[J]. *Korean J Chem Engineer*, 2010, **27**(5): 1423–1427.
- [58] Lin J Z, Xin F, Yang L B, *et al.* Synthesis, characterization of hierarchical TS-1 and its catalytic performance for cyclohexanone ammoximation [J]. *Catal Comm*, 2014, **45**(5): 104–108.
- [59] Xue Y, Xie Y L, Wei H J, *et al.*, Improving the performance of TS-1 catalysts for continuous cyclohexanone ammoximation through controlment of active species distribution[J]. *New J Chem*, 2014, **38**(9): 4229–4234.
- [60] Li Peng (李鹏). Doctoral dissertation of Dalian Unive Tech(大连理工大学博士论文) [D]. 2006.
- [61] 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.
- [62] Zhou J, Hua Z L, Cui X Z, *et al.* Hierarchical mesoporous TS-1 zeolite: a highly active and extraordinarily stable catalyst for the selective oxidation of 2, 3, 6-trimethylphenol. [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(27): 4994–4996.
- [63] Du S T, Sun Q M, Wang N, *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 zeolites with abundant and uniform intracrystalline mesopores and their highly efficient catalytic performance for oxidation desulfurization [J]. *J Mater Chem*, 2017, **5**(17): 7992–7998.
- [64] Serrano D P, Sanz R, Pizarro P, *et al.* Hierarchical TS-1 zeolite as an efficient catalyst for oxidative desulfurization of hydrocarbon fractions[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **146**(3): 35–42.

Recent Research in Preparation and Application of Hierarchical Titanium Silicalite-1 Molecular Sieve

REN Rong-xin^{1,2}, SONG Wan-cang^{1*}, LIU Guan-feng¹, ZANG Jia-zhong¹, YU Hai-bin^{1,2}

(1. *Institute of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;*

2. *Key Laboratory of Catalysis Technology, CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China*)

Abstract: Titanium silicalite-1 (TS-1) presents a remarkable catalytic activity in selective oxidation reactions under mild conditions, especially when hydrogen peroxide is used as oxidizing agent. TS-1 was commercially produced and employed in many industrial catalytic oxidation processes, such as propylene epoxidation, phenol hydroxylation, and cyclohexanone ammoximation. However, due to the small size of its micropores, TS-1 shows severe limitations in reactions that make use of organic with large diameters, as bulky substrates or large oxidants. The hierarchical TS-1 has both excellent thermal and hydrothermal stability of microporous zeolites and high diffusion property of mesoporous materials. Accordingly, the synthesis of hierarchical TS-1 has acquired a great interest in the field of catalytic oxidation processes in recent years. This paper reviews the method of hierarchical TS-1 synthesized and the application of hierarchical TS-1 in catalytic oxidation field. The differences of Ti species distribution and catalytic activity using different synthesized method are emphatically discussed. Furthermore, current challenges and future strategies were previewed in combination with the present application of TS-1 zeolite.

Key words: hierarchical zeolite; TS-1 zeolite; bases treatment; catalytic oxidation