

TS-1 分子筛的晶粒尺寸对 1-己烯环氧化性能的影响

任申勇*, 张敏, 陈尧, 张宇琪, 申宝剑, 徐春明

(中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

摘要: 由于受到分子筛催化剂孔道内的扩散限制, 高碳烯烃环氧化反应往往活性较低. 本文采用预晶化液补水和硅源的方案合成小晶粒 TS-1 分子筛, 同时减少模板剂的用量降低了合成成本. 小晶粒 TS-1 分子筛的催化扩散路径明显缩短, 同时其晶粒间形成晶间介孔结构, 有利于反应物分子的传质, 大大提高了其催化高碳烯烃环氧化的性能. 在催化 1-己烯与 H_2O_2 的环氧化反应中表现出较好的转化率和环氧己烷的选择性. 实验发现随着预晶化凝胶中 $n(H_2O)/n(SiO_2)$ 比值的降低, 以及预晶化温度的升高, TS-1 沸石的晶粒也随之减小.

关键词: TS-1 分子筛; 小晶粒; 预晶化; 1-己烯; 环氧化

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.02.006

环氧化合物是一类应用广泛的有机物, 它的分子结构中存在三元氧环, 该结构易与水、胺类等物质反应, 从而开环生成重要的化工产品如二元醇以及聚酯等, 因此环氧化合物是很重要的化工原料^[1-7]. 1,2-环氧己烷是一种十分重要的有机化工中间体, 广泛用于药物、纺织品、农药和表面活性剂的合成^[8-9]. 此外, 基于高碳烯烃产业链, 1,2-环氧己烷的下游产品也具有非常光明的前景^[10-11].

目前, 常用的环氧化合物生产工艺是氯醇法和共氧化法, 这些方法常常产生大量的副产物和废弃物, 带来严重的环境问题和一定的安全隐患, 在当前越来越严格的环保政策要求下, 面临整改和淘汰的危机^[12-13]. 因此, 开发出一种条件温和、工艺简单、成本低廉的合成工艺具有重要意义. 以 TS-1 分子筛作为催化剂、过氧化氢为氧化剂的合成工艺 (HPPO) 具有高效、温和、绿色等特点, 符合现代社会对化工生产的要求^[14-19].

TS-1 分子筛骨架中分布着可变价钛物种, 这类钛物种赋予了其独特的催化氧化能力. 但 TS-1 分子筛是典型的微孔分子筛, 平均孔径仅为 0.55 nm^[20-21], 由于其孔径较小, 当催化较大尺寸的反应物如高碳烯烃时, 反应物难以快速扩散进入孔道中接触活性中心, 同时当大尺寸的产物生成时, 无法及时从孔道中扩散出去, 从而发生二次反应, 导致 TS-1 分子筛

的反应性能变差^[22-25]. 因此, 合成出一种具有较高扩散性能的 TS-1 分子筛极为重要.

晶粒尺寸对 TS-1 分子筛的催化氧化性能有着较大的影响. 小晶粒 TS-1 分子筛的孔道长度变短, 使得反应物在分子筛孔道中扩散路径变短, 同时比表面积增大, 表面钛活性中心增多, 因此分子筛的反应性能更优^[26-27]. 薛腾等^[28]以氨水为碱源, 采用晶种诱导法减小了 TS-1 分子筛的粒径, 在环己酮氨氧化反应中表现出较高的催化活性. Mozaffar Shakeri 等^[29]在水热法合成 TS-1 沸石的过程中, 加入一定量的 $(NH_4)_2CO_3$, 并优化 pH 值, 使粒径变小, 骨架 Ti 含量最大化, 具有较高的苯酚氧化性能. Mozaffar Shakeri 等^[30]通过在聚乙二醇 (PEG) 存在下合成 TS-1, 控制了 TS-1 的晶体尺寸和骨架 Ti, 晶体尺寸达到 230 nm.

TS-1 分子筛的合成通常采用经典的水热合成法^[31-34]. 即以 TEOS 为硅源, TPAOH 为结构导向剂, TBOT 为钛源, 在一定温度下水热晶化得到 TS-1 分子筛. 但此方法中, 采用的模板剂 TPAOH 价格昂贵, 高昂成本极大地制约了 TS-1 的工业应用. 因此, 降低 TS-1 的合成成本是非常必要的. 一些科学家在合成过程中使用相对便宜的 TPABr 代替 TPAOH 作为模板来合成 TS-1 沸石, 但该方法合成的 TS-1 尺寸为微米级, 传质和扩散能力较差, 导致催化剂活性、

收稿日期: 2024-12-02; 修回日期: 2025-02-14.

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体科学基金 (22021004)[Foundation for the Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (22021004)].

作者简介: 任申勇 (1977-), 男, 副教授, 博导, 从事分子筛材料的合成与应用研究. *E-mail: shenyong@cup.edu.cn[Ren Shenyong(1977-), male, associate professor, doctoral supervisor, mainly engaged in research of synthesis and application of molecular sieve materials. *E-mail: shenyong@cup.edu.cn].

选择性和稳定性不佳^[35-37].

合成一种小晶粒 TS-1 分子筛,同时减少 TPAOH 的用量,不仅可以提高 TS-1 的催化性能,还可以降低合成成本,对 TS-1 的应用具有重要的工业意义.本文在常规静态水热法的基础上,通过预晶化液补水和硅源的方法,低成本的制备了小晶粒 TS-1,并研究了其催化 1-己烯与 H₂O₂ 的环氧化性能.

1 实验材料和方法

1.1 材料

所使用的原料有正硅酸乙酯 (TEOS, 99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、钛酸四丁酯 (TBOT, AR, 上海麦克林生化有限公司)、四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 25% 水溶液, 北京亿诺凯科技有限公司)、异丙醇 (IPA, AR, 北京伊诺凯科技有限公司)、1-己烯 (99%, 北京亿诺凯科技有限公司)、H₂O₂ (30%, 北京化工厂)、甲醇 (99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、环己酮 (>99.5%, 上海阿拉丁生化科技有限公司).

1.2 分子筛催化剂的制备

常规 TS-1 的合成方法是水热法,步骤如下:材料的摩尔比例为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TiO}_2) : n(\text{IPA}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.033 : 1.1 : 0.15 : 31$. 首先,将 26 g TEOS 和 22.76 g TPAOH (25% 水溶液) 均匀混合,搅拌 2 h,作为 A 溶液.在 8.25 g IPA 中加入 1.4 g TBOT,搅拌 2 h,作为 B 溶液.将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液中,搅拌一段时间,直至溶液清澈;向凝胶中加入 52.7 g 去离子水.最后,将配制好的凝胶置于水热晶化釜中,在 170 °C 下晶化 2 天.将产物离心洗涤数次,直至 pH 值达到 7 左右.之后将得到样品在 120 °C 烘箱中干燥一段时间,最后在 550 °C 马弗炉中煅烧 6 h,得到煅烧样品.合成的样品记名 TS-1-C.

小晶粒 TS-1 分子筛的制备步骤如下:材料的摩尔比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TiO}_2) : n(\text{IPA}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.033 : 1.1 : 0.075 : 31$. 首先,将 13 g TEOS 和 11.38 g TPAOH (25% 水溶液) 混合,搅拌 2 h,记为 A 溶液;在另一个烧杯中,将 1.4 g TBOT 加入到 8.25 g IPA 中溶解,搅拌 2 h,记为 B 溶液.将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液中,搅拌过夜,得到凝胶.之后在凝胶中加入一定量去离子水 (分别为 48.66, 29.29, 16.11, 9.43 g),在一定温度下 (80, 100, 120 °C) 预结晶 6 h,预晶化液的摩尔比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TiO}_2) :$

$n(\text{IPA}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.066 : 2.2 : 0.15 : x$ ($x = 50.85, 33.63, 21.91, 15.97$). 待溶液冷却后,加入剩余的 13 g TEOS 和 去离子水 (分别为 12.54, 31.91, 45.09, 51.77 g). 最后,将配制好的凝胶置于水热晶化釜中,在 170 °C 下晶化 2 天.将产物离心洗涤数次,直至 pH 值达到 7 左右.之后将得到样品在 120 °C 烘箱中干燥一段时间,最后在 550 °C 马弗炉中煅烧 6 h,得到煅烧样品.合成的样品记名 TS-1-x.

1.3 分析测试仪器

采用型号为 PANalytical X'Pert 的 X 射线衍射仪 (荷兰),在 Cu K α 辐射 (40 kV, 40 mA) 下得到 X 射线衍射 (XRD) 图谱.氮气吸/脱附是在型号为 Micrometrics ASAP 2010 的仪器 (美国) 上进行,测定温度为 -196 °C,在样品测量之前,样品需在 350 °C 下真空脱气 8 h,并使用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 法和 T-plot 法得到总表面积 (S_{BET}) 和孔隙体积.在加速电压为 5~20 kV 的条件下,在 FEI Quanta 200F 仪器 (荷兰) 上对样品的表面形貌进行了扫描电镜 (SEM) 分析.透射电子显微镜 (TEM) 使用型号为 JEOL JEM-2100 的显微镜 (日本),工作电压为 200 kV.紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 在日本岛津 UV-2600 仪器上进行,光谱分辨率为 0.1 nm.傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 使用美国的 Thermo Fisher Nicolet IS10 在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内进行.

1.4 催化剂反应性能评价

在 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 TS-1 分子筛 0.05 g,溶剂甲醇 7.9 g,1-己烯 10 mmol,H₂O₂ 10 mmol.然后将圆底烧瓶装上冷凝管,并使用真空酯进行密封处理,之后加热回流 24 h.反应停止后待烧瓶冷却,加入内标物环己酮 0.5 g,将其混匀后离心一段时间,采用进样针将 0.1 μL 的反应混合液注入气相色谱进行分析 (美国安捷伦 GC-7890A,毛细管柱为 HP-5, FID 检测器),即可计算产物组成.该反应的转化率 Conv.、产物 1,2-环氧己烷选择性 Sel.和环氧化产物生成速率 r 的计算方法如公式 (1)、(2)、(3) 和 (4) 所示.

$$n = \frac{f \cdot A \cdot m_s}{M \cdot A_s} \quad (1)$$

$$\text{Conv.}(1\text{-hexene}) = \frac{n_{1\text{-hexene}}^0 - n_{1\text{-hexene}}}{n_{1\text{-hexene}}^0} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Sel.}(1,2\text{-epoxyhexane}) = \frac{n_{1,2\text{-epoxyhexane}}}{n_{\text{all products}}} \times 100 \quad (3)$$

$$r(1,2\text{-epoxyhexane}) = \frac{n_{1,2\text{-epoxyhexane}}}{t \cdot m_{\text{cat}}} \quad (4)$$

n 为各物质的摩尔数 (各物种分别标记为: $n_{1\text{-hexene}}$, $n_{1,2\text{-epoxyhexane}}$, $n_{1,2\text{-hexanediol}}$, $n_{1\text{-methoxyhexan-2-ol}}$, $n_{2\text{-methoxyhexan-1-ol}}$), f 为各物质对环己酮的校正因子 ($f_{1\text{-hexene}}$, $f_{1,2\text{-epoxyhexane}}$, $f_{1,2\text{-hexanediol}}$, $f_{1\text{-methoxyhexan-2-ol}}$, $f_{2\text{-methoxyhexan-1-ol}}$), A 为各物质的色谱峰面积 ($A_{1\text{-hexene}}$, $A_{1,2\text{-epoxyhexane}}$, $A_{1,2\text{-hexanediol}}$, $A_{1\text{-methoxyhexan-2-ol}}$, $A_{2\text{-methoxyhexan-1-ol}}$), M 各物质的摩尔质量 ($M_{1\text{-hexene}}$, $M_{1,2\text{-epoxyhexane}}$, $M_{1,2\text{-hexanediol}}$, $M_{1\text{-methoxyhexan-2-ol}}$, $M_{2\text{-methoxyhexan-1-ol}}$), m_s 为环己酮的质量, A_s 为环己酮的色谱峰面积, $n_{1\text{-hexene}}^0$ 为初始 1-己烯的摩尔数, $n_{\text{all products}}$ 为反应后所有产物的摩尔数之和, t 为反应时间, m_{cat} 为催化剂加入量.

2 实验结果与讨论

2.1 预晶化凝胶含水量对 TS-1 粒径的影响

首先在合成的过程中考察了水量对分子筛粒径的影响, 表 1 为在预晶化凝胶中以不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比例制备的 TS-1 分子筛的合成条件. 图 1 是预晶化凝胶中不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 分子筛和传统方法合成的 TS-1-C 两种分子筛的 XRD 谱图 (其合成比例见表 1). 从图中可以看出, 在 7.9° 、 8.9° 、 23.0° 、 23.9° 、 24.4° 处存在特征衍射峰. 这些特征峰的出现表明两种沸石的拓扑结构均为 MFI 型. 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处没有锐钛矿的特征峰, 在 $2\theta = 24.3^\circ$ 处有一个单一的衍射峰, 表明 Ti 进入了 TS-1 骨架. 在 XRD 图谱中, 通过计算每个样品的五个衍射峰的强度之和, 并以传统的 TS-1-C 作为标样, 与其他样品进行比较, 得到其相对结晶度. TS-1-C、TS-1-50.85、TS-1-33.63、TS-1-21.91 和 TS-1-15.97 的相对结晶度分别为 100.0%、100.0%、99.8%、

表 1 在预晶化凝胶中采用不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 配比合成 TS-1 分子筛

Sample	$n(\text{H}_2\text{O})/$ $n(\text{SiO}_2)$	$n(\text{TPAOH})/$ $n(\text{SiO}_2)$	$T(\text{pre-}$ $\text{crystallization})$ $/^\circ\text{C}$	Relative crystallinity $\%$
TS-1-C	—	—	—	100.0
TS-1-50.85	50.85	0.15	100	100.0
TS-1-33.63	33.63	0.15	100	99.8
TS-1-21.91	21.91	0.15	100	99.1
TS-1-15.97	15.97	0.15	100	100.0

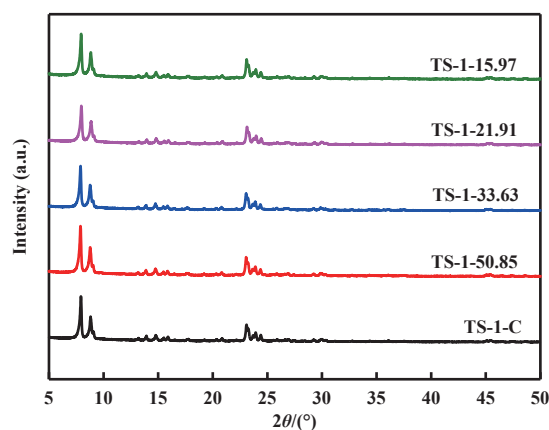


图 1 在预晶化凝胶中不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 沸石和传统的 TS-1-C 中的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of TS-1 zeolites with different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional TS-1-C

99.1% 和 100.0%, 表明水量的改变不会影响沸石的晶化.

图 2 为不同预晶化水量合成的 TS-1 分子筛和传统 TS-1-C 分子筛的 SEM 图像. 从扫描电镜可以看出, 五种沸石的形貌均为椭球状, 尺寸均匀, 未产生杂晶, 属于纳米级沸石. 图中可以看出, 与常规方法相比, 预晶化后补硅补水合成的 TS-1 沸石的粒径大大减小. 图 3 为样品的粒度统计结果, 结合扫描电镜照片和粒径统计, 传统 TS-1 的平均粒径约为 750 nm, 预晶化法的样品 TS-1-50.85 的平均粒径约为 340 nm, 当预晶化凝胶中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 33.63 时, TS-1-33.63 的平均粒径为 268 nm, 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 21.94 时, TS-1-21.94 的平均粒径为 240 nm, 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 15.97 时, TS-1-15.97 的平均粒径为 200 nm. 可以看出, 在一定范围内, 预晶化凝胶中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的值越小, 合成的沸石粒径越小. 这可能是因为分子筛的成核阶段是在低温下进行的, 延长晶体在低温下的成核时间有利于形成更多的晶核. 然后, 在晶核形成但尚未聚集之前, 冷却老化溶液可以防止晶核聚集, 然后加入一定量的水来稀释晶核的浓度, 以延长晶核间的距离, 从而减少晶核聚集的可能性. 最后, 在第二阶段高温晶化的过程中, 反应溶液中未成核的物质再次经历成核过程, 产生更多的沸石晶核, 从而在反应溶液中原料量不变的条件下, 使晶粒的尺寸减小.

表 2 对比了不同方法合成 TS-1 分子筛及其晶粒尺寸大小, 从表中可以看出大部分合成方法得到

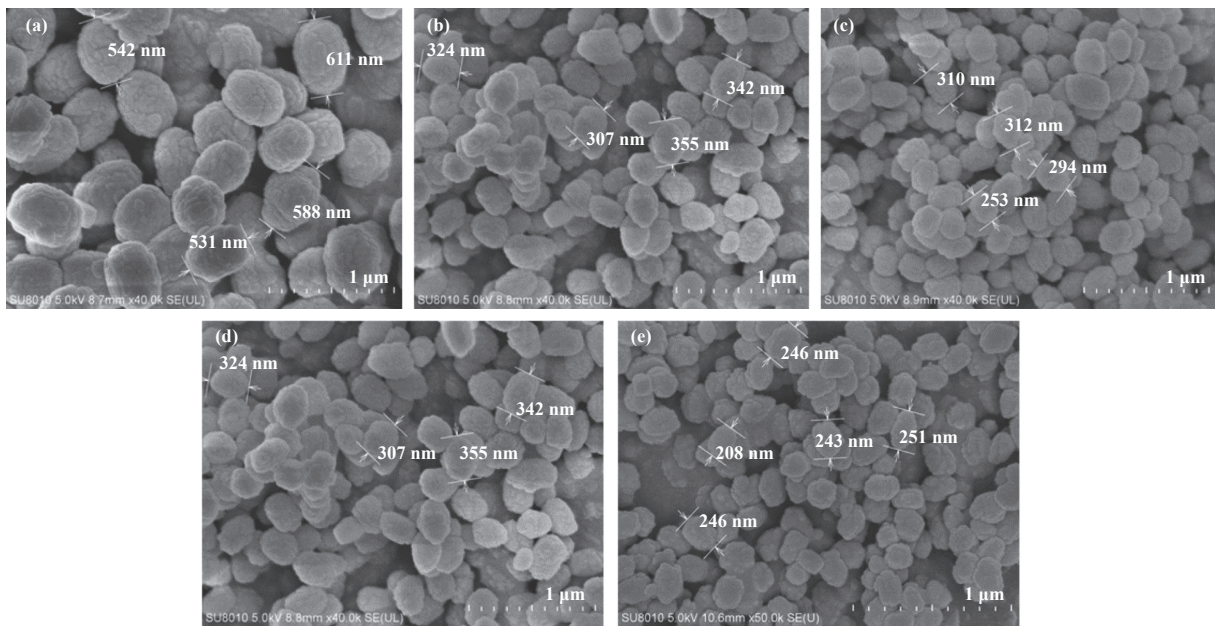


图 2 预晶化凝胶不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 和传统 TS-1-C 的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of TS-1 zeolites with different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional TS-1-C

(a) TS-1-C, (b) TS-1-50.85, (c) TS-1-33.63, (d) TS-1-21.91, (e) TS-1-15.97

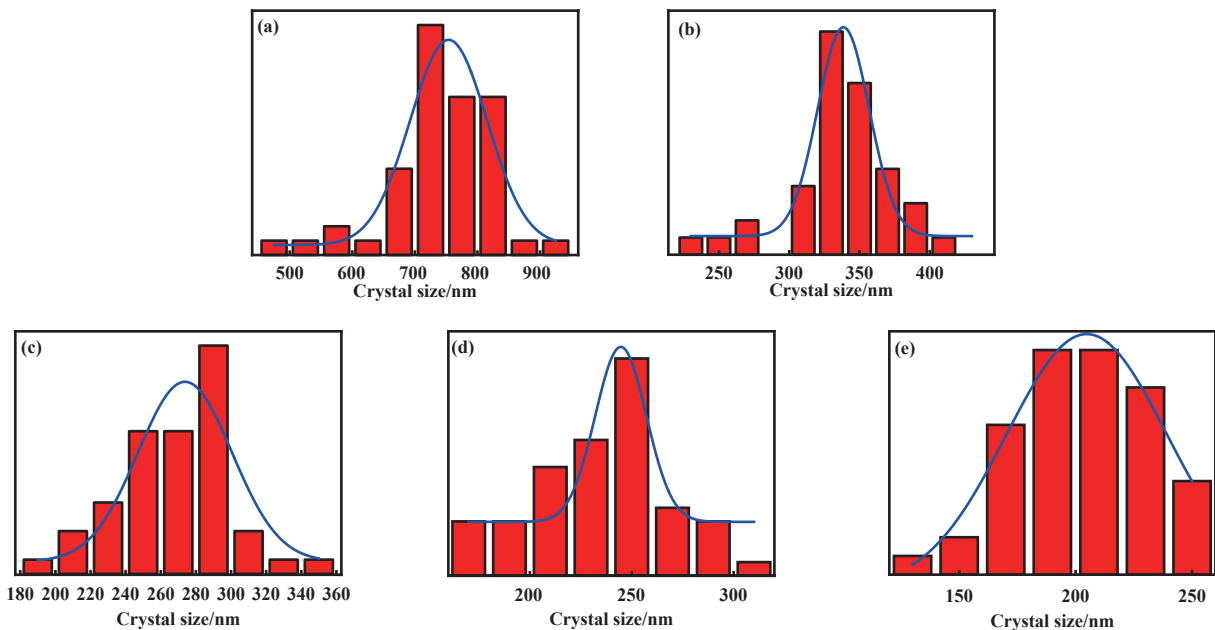


图 3 预晶化凝胶不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 和传统 TS-1-C 的粒径分布图

Fig.3 Crystal size distributions of TS-1 zeolites prepared with different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional

TS-1-C. (a) TS-1-C, (b) TS-1-50.85, (c) TS-1-33.63, (d) TS-1-21.91, (e) TS-1-15.97

的 TS-1 晶粒尺寸在 200 nm 以上, 部分小于 200 nm 的 TS-1 分子筛其合成工艺均比较复杂且使用了晶化助剂. 本文也采用了常规方法来合成 TS-1, 其晶粒尺寸为 750 nm 左右, 而当采用预晶化液补水和硅源后, 晶粒尺寸大幅度减小为 200 nm 左右.

图 4 为不同预晶化水量合成的 TS-1 分子筛和

传统 TS-1-C 分子筛的 UV-Vis 图像. 光谱中显示的不同位置的吸收峰可以表征钛在沸石中的不同状态. 因此, 从图 4 中可以看出, 五种样品 (TS-1-C、TS-1-50.85、TS-1-33.63、TS-1-21.94 和 TS-1-15.97) 在 220 nm 的波数处都出现了强吸收峰, 这是属于四配位骨架钛的特征峰, 是反应中的活性位点. 此外,

表 2 不同合成方法与 TS-1 分子筛的晶粒尺寸

Table 2 Different synthesis methods and crystal sizes of TS-1 zeolite

Entry	Synthesis method	Crystal size/nm	References
1	Using two templates of TPAOH and Triton X-100	200~250	[20]
2	Using TBAOH template to achieve two-steps crystallization	200	[21]
3	Using TPAOH template to achieve three-steps crystallization, followed by alkali treatment	80	[22]
4	TS-1-CO ₂ was synthesized by confined crystallization in a CO ₂ -induced hydrogel, and combined with alkali treatment at high temperature	200~500	[23]
5	Use TPAOH as template and treating with organic alkali	400~500	[24]
6	Using PVA solution for high-temperature treatment	200	[25]
7	Using two templates of Tween 20 and TPAOH	200~300	[26]
8	S-1 seed was prepared by TPAOH and then the TS-1 was synthesized by TPABr	100~250	[28]
9	Using TPAOH template and (NH ₄) ₂ CO ₃ for crystallization	185	[29]
10	Using TPAOH template and PEG for crystallization	230	[31]
11	Using organic alkali for treatment at high temperature	200~250	[32]
12	Using two templates of polyacrylamide and TPABr	400~500	[37]
13	The synthesis employed TPAOH under conventional conditions	750	This work
14	Using TPAOH and adding silicon source and water into a pre-crystallization solution	200	This work

TS-1-50.85、TS-1-33.63 和 TS-1-21.94 三种沸石在 320 nm 的波数处有一个明显的吸收峰, 该峰的出现表明样品中存在非骨架锐钛矿 (TiO₂), 说明此时沸石中含有少量的 TiO₂. TiO₂ 的存在会在环氧化反应中分解 H₂O₂, 因此样品中 TiO₂ 含量越高, 越不利于环氧化反应. 但是, 我们可以发现, 随着含水量的减少, 320 nm 处的峰强度在逐渐减小, 因此可以得出, 在一定范围内, 预晶化凝胶中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的

越小, 合成的样品中 TiO₂ 含量越少.

图 5 为不同预晶化水量合成的 TS-1 和传统沸石 TS-1-C 的 FT-IR 光谱. 从图中可以看出, TS-1 骨架中 Si—O 键的伸缩振动峰依次出现在 795 cm⁻¹、1 105 cm⁻¹ 和 1 222 cm⁻¹ 处, Si—O—Ti 的伸缩振动峰出现在 960 cm⁻¹ 处. MFI 结构的特征峰出现在 550 cm⁻¹, 所有的样品都出现了典型的 TS-1 分子筛的特征峰, 由以上分析可知, 两种不同的合成方法不会影响 TS-1 分子筛的拓扑结构. FT-IR 光谱中 960 和 550 cm⁻¹ 处峰的相对大小 (I_{960}/I_{550}) 可判断 TS-1 分子筛中骨架 Ti 的相对含量. 计算得知, TS-1-C、TS-1-50.85、TS-1-33.63、TS-1-21.91 和 TS-1-15.97 的这一比值分别为 1.11、1.13、1.15、1.15、1.16.

图 6(a) 为不同预晶化水量合成的 TS-1 和传统沸石 TS-1-C 的 N₂ 吸附解吸曲线及孔径分布. 如图 6(a) 所示, 传统的 TS-1-C 呈 I 型等温线, 说明沸石中存在大量微孔. 预晶化后补硅补水合成的 TS-1 样品也呈现 I 型等温线, 但存在明显的滞后环, 表明有介孔的形成. 从图中可以看出, 滞后环是在高压区 ($p/p_0 > 0.8$) 处形成的, 这说明介孔的形成是由于小晶粒的聚集产生的晶间孔. 随着预晶化凝胶中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的减小, 滞后环的面积增大, 这说明晶粒尺寸进一步减小, 产生了更多的晶间孔. 从图 6(b) 的

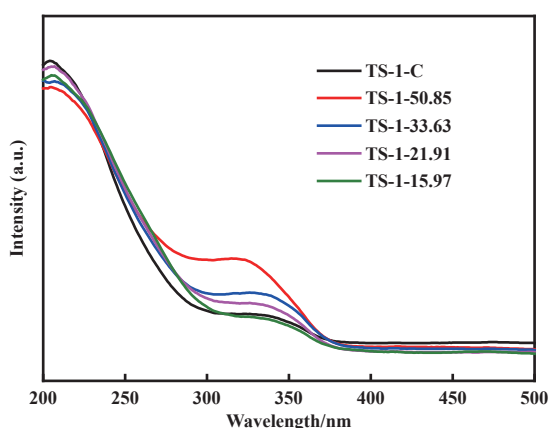


图 4 预晶化凝胶不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 和传统 TS-1-C 的 UV-Vis 图谱

Fig.4 UV-Vis spectra of TS-1 zeolites prepared with different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional TS-1-C

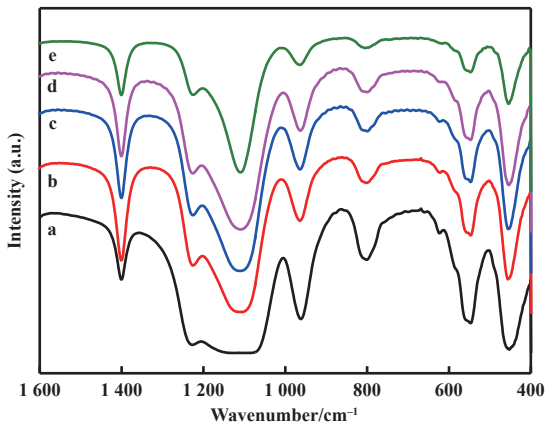


图 5 预晶化凝胶不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 和传统 TS-1-C 的 FT-IR

Fig.5 FT-IR spectra of TS-1 zeolites prepared with different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional TS-1-C. a: TS-1-C; b: TS-1-50.85; c: TS-1-33.63; d TS-1-21.91; e: TS-1-15.97

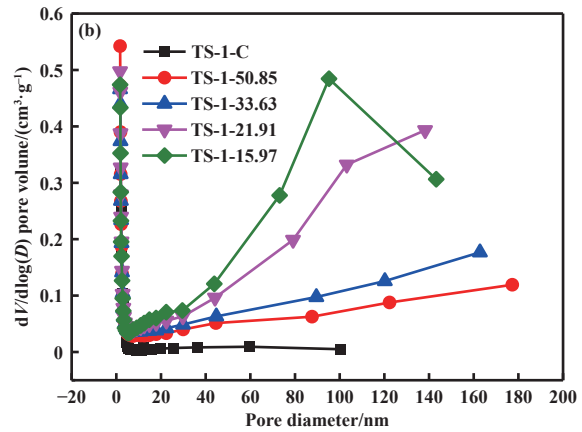
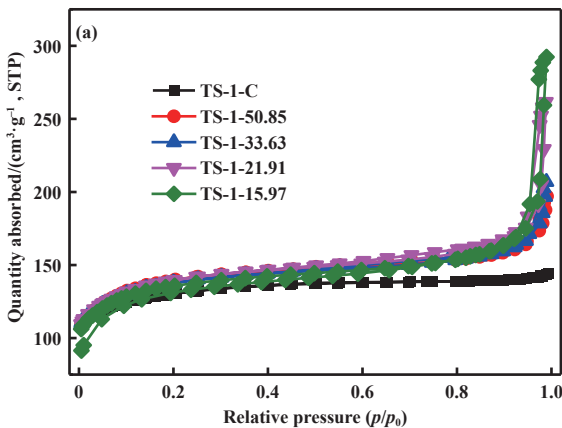


图 6 (a) 预晶化凝胶不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比合成的 TS-1 和 (b) 传统 TS-1-C 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图
Fig.6 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of TS-1 zeolites with various $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional TS-1-C

表 3 预晶化凝胶不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比合成的 TS-1 和传统 TS-1-C 的结构性性质

Table 3 Textural properties of TS-1 zeolites prepared with different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional TS-1-C

Catalyst	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{micro} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{meso} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{total} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{micro} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
TS-1-C	426	292	134	0.223	0.149
TS-1-50.85	459	289	170	0.305	0.141
TS-1-33.63	452	284	168	0.320	0.139
TS-1-21.91	460	281	179	0.405	0.138
TS-1-15.97	459	282	177	0.461	0.136

孔径分布图可以看出, 预晶化后补硅补水合成的 TS-1 分子筛具有大量的孔径为 20~50 nm 的介孔和大孔, 这些孔隙的存在有利于大分子反应物的扩散和高碳烯烃的环氧化反应。

表 3 是不同预晶化水量合成的 TS-1 和传统沸石 TS-1-C 的结构性性质数据. 从表中可以看出, 五个样品中, 传统 TS-1-C 的总比表面积和总孔体积最小, 总比表面积为 $426 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔体积为 $0.223 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 其余四个样品的总比表面积均达到 $450 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 总孔体积均达到 $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 在预晶化后加入硅和水合成的 TS-1-50.85、TS-1-33.63、TS-1-21.91 和 TS-1-15.97 样品中, 介孔体积 (总孔体积-微孔体积) 随预结晶凝胶 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比值的减小而增大. 结合 SEM 图的分析 and 粒度统计可知, 总比表面积和总孔体积的增加是由沸石粒度的减小引起的。

为了进一步研究预晶化凝胶中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$

的比值对分子筛微孔和介孔结构的影响, 对所有样品进行了 TEM 表征. 图 7 为预晶化凝胶中不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 和传统 TS-1-C 的 TEM 图像. 在 TEM 图像中, 传统的 TS-1-C 颗粒没有亮点, 属于微孔分子筛的结构特征. TS-1-50.85 和 TS-1-33.63 沸石中有少量亮点, 这是由于存在少量的晶间孔所致. 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 21.91 时, TS-1-21.91 沸石中出现明显的亮点. 当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 15.97 时, 样品 TS-1-15.97 中的亮点明显增加, 说明沸石之间的晶间孔数量增加。

2.2 预晶化温度对 TS-1 沸石粒径的影响

在前文中, 我们发现当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 15.97 时, TS-1 分子筛具有更小的粒径和更大的比表面积。

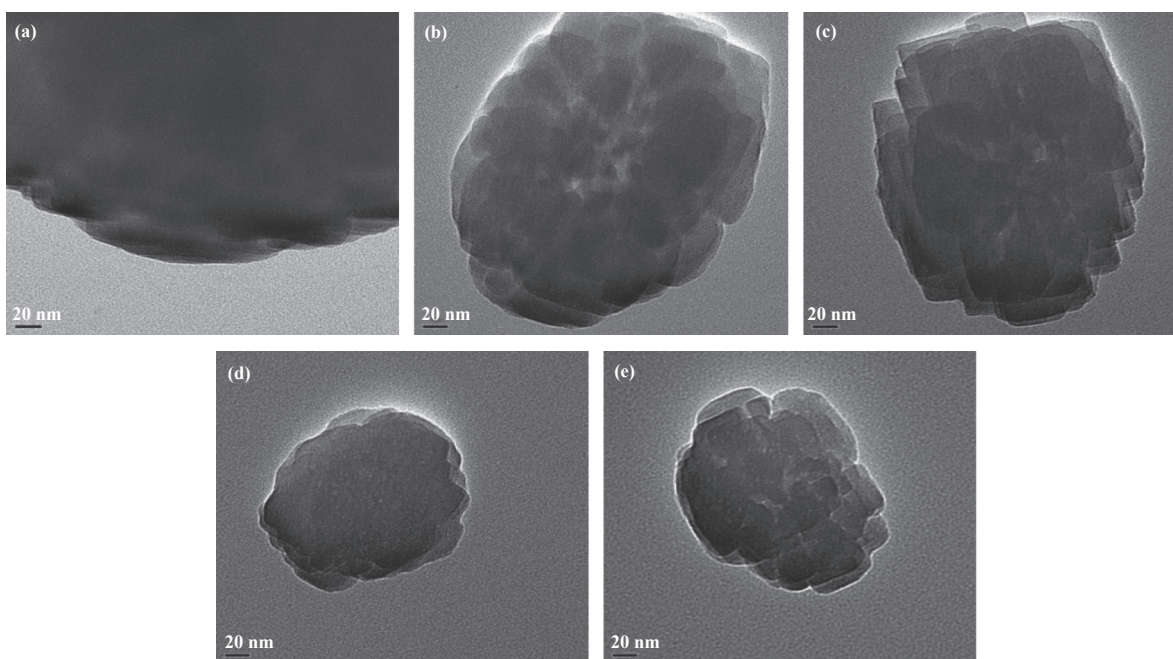


图 7 预晶化凝胶不同 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 合成的 TS-1 和传统 TS-1-C 的 TEM 图

Fig.7 TEM images of TS-1 zeolites prepared with different $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratios in pre-crystallized gel and conventional TS-1-C. (a) TS-1-C, (b) TS-1-50.85, (c) TS-1-33.63, (d) TS-1-21.91, (e) TS-1-15.97

因此, 在后续的实验, 预晶化后补硅补水法合成的 TS-1 样品预结晶凝胶中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比值固定为 15.97. 在此基础上, 考察预晶化温度对分子筛

晶粒的影响. 表 4 为不同预晶化温度下制备 TS-1 分子筛的合成条件.

表 4 不同预晶化温度下合成 TS-1 分子筛

Table 4 TS-1 zeolites prepared at different pre-crystallization temperature

Sample	$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$	$n(\text{TPAOH})/n(\text{SiO}_2)$	Temperature of pre-crystallization/ $^{\circ}\text{C}$	Relative crystallinity/%
TS-1-80	15.97	0.15	80	100.0
TS-1-100	15.97	0.15	100	99.8
TS-1-120	15.97	0.15	120	99.7

图 8 为预晶化温度分别为 80、100 和 120 $^{\circ}\text{C}$ 时合成的预晶化 TS-1 分子筛的 XRD 谱图 (其合成比例见表 4). 从图中可以看出, 三种分子筛在 $2\theta=27.8^{\circ}$ 、 8.8° 、 23.2° 、 23.8° 和 24.3° 处均有衍射峰, 证明他们都属于 MFI 结构, 不同的衍射角代表分子筛的不同晶面. 衍射角在 7.8° 、 8.8° 、 23.2° 和 24.3° 分别代表 (101)、(020)、(501) 和 (303) 晶面. 此外, 在衍射角 25.3° 处没有出现锐钛矿 (TiO_2) 的特征峰. 在 XRD 谱中, 三种沸石 TS-1-80、TS-1-100、TS-1-120 表现出相似的衍射峰强度, 表明三种沸石具有相似的结晶度. 以预晶化温度为 80°C 的 TS-1-80 分子筛选为标准样品, 结晶度为 100%, 可得 TS-1-100 和 TS-1-120 的相对结晶性分别为 99.8% 和 99.7%.

图 9 为预晶化温度分别为 80、100 和 120 $^{\circ}\text{C}$ 合成的预晶化 TS-1 沸石的 SEM 照片. 由图可知, 当预

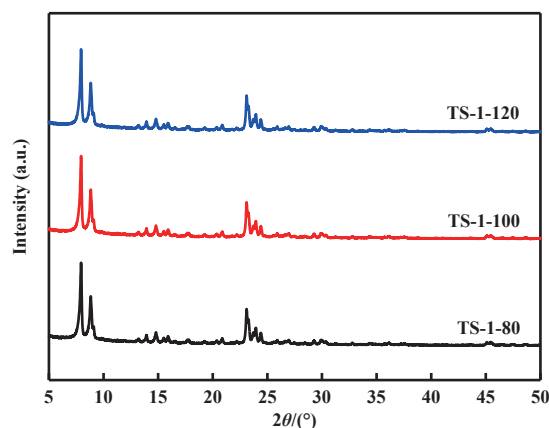


图 8 不同预晶化温度下 TS-1 沸石的 XRD 谱图
Fig.8 XRD patterns of TS-1 zeolites at different pre-crystallization temperature

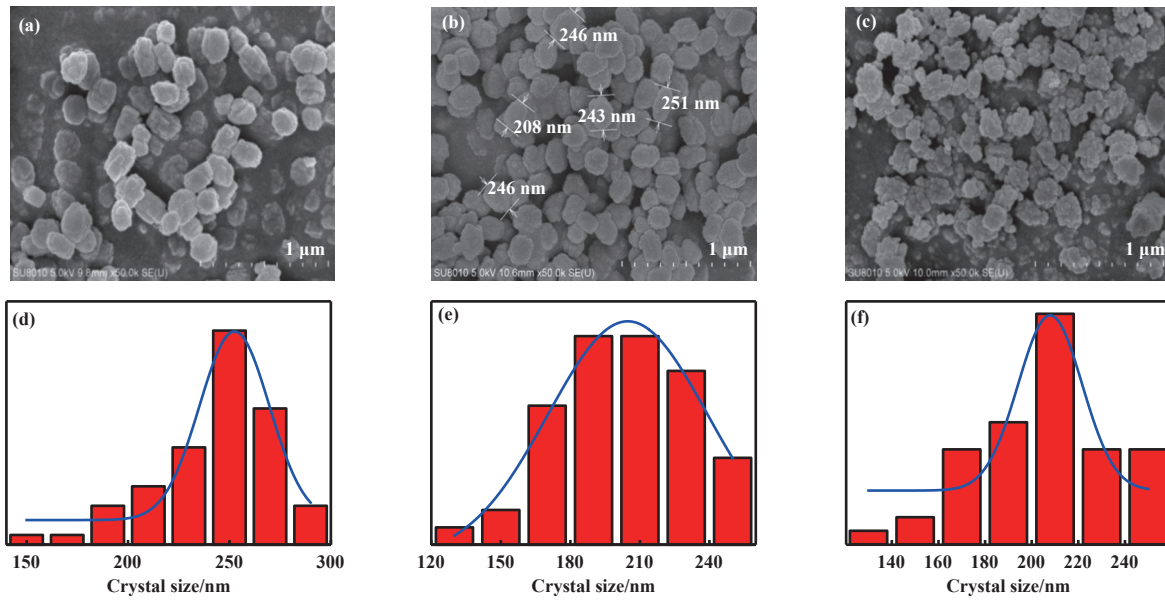


图 9 不同预结晶温度下 TS-1 沸石的 SEM 图和粒径分布图

Fig.9 SEM images and crystal size distributions of TS-1 zeolites at different pre-crystallization temperature

(a, d) TS-1-80, (b, e) TS-1-100, (c, f) TS-1-120

晶化温度为 80 或 100 °C 时, 沸石的形貌为椭圆形, 形貌完整, 颗粒尺寸比较均匀. 结合粒度统计结果, 当预晶化温度为 80 °C 时, TS-1-80 的平均粒径为 240 nm, 当预晶化温度为 100 °C 时, TS-1-100 的平均粒径为 200 nm. 当预晶化温度为 120 °C 时, 与上述两个样品相比, 形貌差别较大. TS-1-120 沸石表面十分粗糙, 晶体边缘不规则, 团聚体的平均粒径为 207 nm, 说明预晶化温度对沸石的形貌影响很大, 可能是因为当预晶化温度为 120 °C 时, 有更多的晶核形成, 加速了结晶过程, 从而形成了小颗粒堆积的聚集体.

图 10 为 TS-1-80, TS-1-100, TS-1-120 三种沸石的 FT-IR 光谱. 从图中可以看出, 所有沸石在 960 cm⁻¹ 处均有一个吸收峰, 此为 Si—O—Ti 的伸缩振动峰. 同时, 我们还可以发现, 所有沸石在 550 cm⁻¹ 处均有一个吸收峰, 此为代表 MFI 结构的特征峰. 通过计算 960 cm⁻¹ 和 550 cm⁻¹ 处峰的相对大小 (I_{960}/I_{550}), 我们可以推断出不同 TS-1 沸石中四配位钛含量的多少, 该比值越大, 表明 TS-1 沸石中四配位骨架钛的含量越高. 计算得出当预晶化温度为 80 °C 时, I_{960}/I_{550} 值为 1.14, 当预晶化温度为 100 °C 时, 该比值为 1.16; 当晶化温度为 120 °C 时, 该比值为 1.18. 因此可知当晶化温度为 120 °C 时, TS-1 沸石具有较高的四配位骨架钛含量.

为了考察预晶化温度对 TS-1 沸石微孔、中孔体积及比表面积的影响, 对三个样品进行了吸附表征. 图 11 为不同预晶化温度下合成的 TS-1 的 N₂ 吸

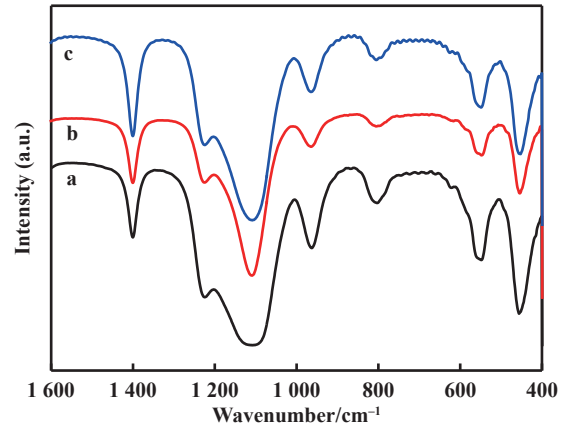


图 10 TS-1 沸石在不同预结晶温度下的 FT-IR 光谱图

Fig.10 FT-IR spectra of TS-1 zeolites at different pre-crystallization temperature

a: TS-1-80; b: TS-1-100; c: TS-1-120

附与脱附曲线. 从图中可以看出, TS-1-80、TS-1-100、TS-1-120 三个样品的吸附与脱附曲线均出现了滞后回线, 且在高压区 ($0.8 < p/p_0 < 0.99$) 形成了滞后环, 说明生成的介孔为晶间孔, 是由晶粒堆积而成. 而且随着样品预晶化温度的升高, 滞后环面积增大, 这可能是因为预晶化温度从 80 升高到 120 °C, 晶化温度越高, 成核速度越快, 因此更有利于纳米小晶粒的聚集形成粒间孔. 因此, 三种沸石都有两种类型的孔, 微孔和晶间孔. 所以根据以上数据分析, 在不同的预晶化温度下, 样品的孔结构和类型也发生了相应的变化.

表 5 为样品结构性性质数据表, 三种 TS-1 沸石样

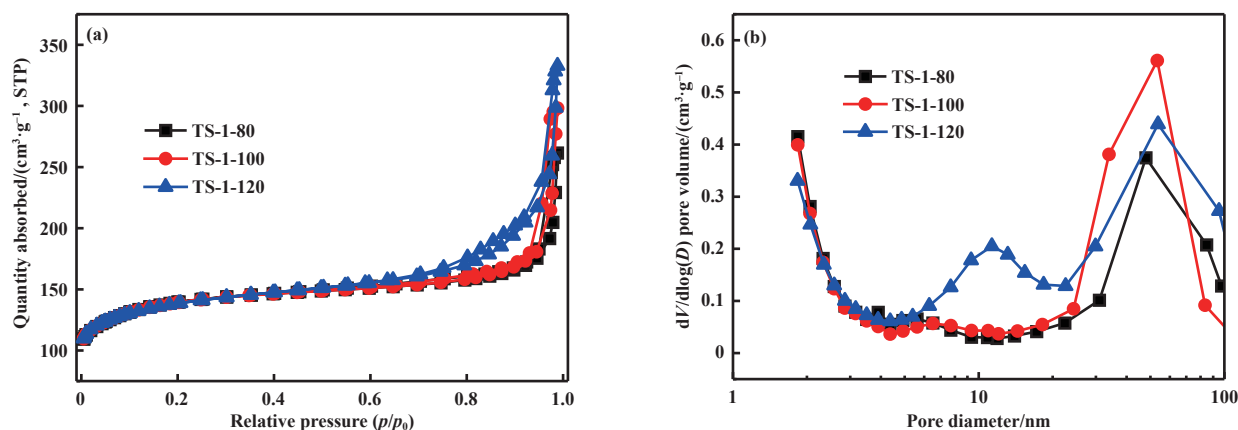
图 11 不同预结晶温度下 TS-1 沸石的 (a) N_2 吸附-解吸等温线和 (b) 孔径分布图Fig.11 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of TS-1 zeolites at different pre-crystallization temperatures

表 5 不同预结晶温度下制备的 TS-1 的织构特性

Table 5 Textural properties of TS-1 prepared at different pre-crystallization temperature

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{meso}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{meso}^a/(cm^3 \cdot g^{-1})$
TS-1-80	439	281	158	0.427	0.138	0.289
TS-1-100	459	282	177	0.461	0.136	0.325
TS-1-120	457	280	177	0.515	0.137	0.378

a. $V_{meso} = V_{total} - V_{micro}$.

品的织构参数略有不同. 从表中可以看出, 预晶化温度为 120 °C 时合成的 TS-1-120 分子筛的总孔体积和介孔体积 (总孔体积为 $0.515 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔体积为 $0.381 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 略高于另外两个样品. 预晶化温度 100 °C 合成的 TS-1-100 分子筛, 总孔体积为 $0.461 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔体积为 $0.319 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 预晶化温度 80 °C 合成的 TS-1-80, 总孔体积为 $0.427 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 介孔体积为 $0.289 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 对比三种样品, 120 °C 预晶化的 TS-1-120 不仅保留了固有的微孔通道体系, 还生成了丰富的多级通道结构, 较高的比表面积和孔体积有利于大分子物质的传输, 减少深度氧化的副反应. 因此, TS-1-120 沸石不仅保留了微孔结构的形状选择性, 而且还降低了大分子物质在孔内的内扩散阻力.

2.3 TS-1 分子筛环氧化催化性能

表 6 为不同预晶化水量合成的分子筛催化 1-己烯与 H_2O_2 环氧化反应的性能评价结果, 由反应结果可知, 随着预晶化水量的增加, 催化剂的反应转化率增加, 同时目标产物的选择性也随预晶化水量的增加而显著增加, 结合前文的分析讨论, 水量的增加使得分子筛的粒径减小, 反应物和产物的扩散路径缩短, 反应物能够快速进入催化剂孔道, 与催化活性中心接触, 提高了转化率. 另一方面, 生成的产物

表 6 TS-1 分子筛催化 1-己烯环氧化

Table 6 Epoxidation of 1-hexene over TS-1 samples

Sample	Crystal size/nm	Conv. /%	Sel. /%	Epoxide formation rate / $(\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$
TS-1-C	750	50.0	34.0	1.42
TS-1-50.85	330	62.3	36.9	1.91
TS-1-33.63	290	59.2	48.0	2.36
TS-1-21.91	250	63.5	58.8	3.11
TS-1-15.97	200	62.8	61.4	3.21
TS-1-80	245	47.9	42.8	1.70
TS-1-100	200	49.7	45.8	1.89
TS-1-120	210	67.4	62.0	3.47

能够快速从催化剂孔道中转移, 避免了二次反应, 从而提高了选择性.

对于不同预晶化温度合成分子筛, 从其催化 1-己烯与 H_2O_2 环氧化反应的结果可知, 反应的转化率和选择性均随预晶化温度的升高而增加. 反应性能最好的分子筛为 TS-1-120 (预晶化温度为 120 °C), 1-己烯的转化率达 67.4%, 目标产物 1,2-环氧己烷的选择性达到 62.0%, 产物中还有一部分发生醇

解反应生成的 1-甲氧基己烷-2-醇或 2-甲氧基己-1-醇和发生水解反应生成 1,2-己二醇。而 TS-1-100 的转化率为 49.7%, 产物选择性为 45.8%。TS-1-80 催化剂, 反应物转化率为 47.9%, 产物选择性为 42.8%, 均为最低。结合 SEM 照片和 FT-IR 光谱分析得知, 在预晶化温度 120 °C 下合成的 TS-1-120 沸石粒径较小, 其平均粒径为 207 nm, 较小的沸石粒径有利于减弱内部扩散阻力的影响, 促使反应物进入孔隙后更快地扩散, 从而与活性中心结合, 反应产物也更容易从活性中心迅速扩散出来, 从而提高了反应性能。其次, 它的外部比表面积和中孔体积较大, 孔道较为光滑, 相同体积内沸石所含的活性位更多, 有利于沸石表面的活性中心与基质反应^[38-40]。最后结合图 10 中所述, TS-1-120 分子筛具有最高的四配位骨架钛含量。因此 TS-1-120 在反应中表现出更好的催化性能。

3 结论

本文通过在预晶化后体系中补充硅源和水, 使合成的 TS-1 沸石的粒径大幅降低。与常规分子筛相比, TS-1 沸石的粒径由 700 降低到 200 nm。此方法之所以能够降低沸石的粒径, 在于预晶化的成核阶段是在低温下进行的, 延长沸石在低温下的成核时间有利于 TS-1 沸石形成更多的晶核。在沸石成核尚未聚集之前, 对陈化液进行降温, 可以防止沸石的成核。同时加入一定量的水可以稀释沸石晶核的浓度, 增加晶核间的聚集度, 从而降低晶核聚集的可能性。在第二阶段高温晶化过程中, 反应液中的非成核物类又经历了一次成核过程, 从而生成更多的沸石晶核。另一方面, 由于在补充硅源和水时无需补充模板剂, 因此降低了模板剂的使用, 从而降低了合成成本。预晶化液 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=15.97$, 预晶化温度为 120 °C 时, 合成的 TS-1-120 沸石的催化性能最优, 1-己烯的转化率高达 67.4%, 1,2-环氧己烷的选择性为 62.0%。

参考文献:

- [1] Kaur B, Singh P. Epoxides. Developability as active pharmaceutical ingredients and biochemical probes[J]. *Bioorg Chem*, 2022, **125**: 105862.
- [2] Duval M, Deboos V, Hallonet A, et al. Selective palladium nanoparticles-catalyzed hydrogenolysis of industrially targeted epoxides in water[J]. *J Catal*, 2021, **396**: 261–268.
- [3] Oliver-Meseguer J, Ballesteros-Soberanas J, Tejada-Serrano M, et al. Nanotitania catalyzes the chemoselective hydration and alkoxylation of epoxides[J]. *Mol Catal*, 2021, **515**: 111927.
- [4] 孙校华, 张学文, 王非, 等. 无金属组分的氮化碳材料催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(5): 409–417. [Sun X H, Zhang X W, Wang F, et al. Synthesis of propylene carbonate from CO₂ catalyzed by metal-free carbon nitride[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(5): 409–417.]
- [5] 谢叶叶, 兰永成, 刘建华, 等. 新型氮杂环卡宾锌配合物催化 CO₂ 和环氧化物高效合成环状碳酸酯 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 545–558. [Xie Y Y, Lan Y C, Liu J H, et al. Efficient synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides catalyzed by a novel nitrogen heterocyclic carbene zinc complex[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 545–558.]
- [6] 刘振, 吴玉龙, 聂迎芳, 等. 戊二酸锌体系催化合成二氧化碳基聚碳酸酯研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 498–511. [Liu Z, Wu Y L, Nie Y F, et al. Advances in the synthesis of CO₂-based polycarbonate catalyzed by zinc glutarate[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 498–511.]
- [7] 田静, 孙伟. 四氮金属配合物仿生催化不对称氧化研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(1): 73–93. [Tian J, Sun W. Advances in biomimetic asymmetric oxidation catalyzed by N₄ metal complexes[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(1): 73–93.]
- [8] Li C, Hu B C, Wen Z, et al. Greatly enhancing the enantioselectivity of PvEH₂, a *Phaseolus vulgaris* epoxide hydrolase, towards racemic 1,2-epoxyhexane via replacing its partial cap-loop[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, **156**: 225–232.
- [9] Wang Y Y, Li L, Bai R S, et al. Amino acid-assisted synthesis of TS-1 zeolites containing highly catalytically active TiO₆ species[J]. *Chin J Catal*, 2021, **42**(12): 2189–2196.
- [10] Liu X Y, Liu J, Xia Y, et al. Catalytic performance of TS-1 in oxidative cleavage of 1-alkenes with H₂O₂[J]. *Catal Commun*, 2019, **126**: 40–43.
- [11] Lv G J, Wang F M, Zhang X B. Easily recoverable micron-sized silica-walled TS-1 colloidosomes: Preparation and application as liquid-phase alkene epoxidation catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2017, **547**: 191–198.
- [12] Abdi S, Kubu M, Li A, et al. Addressing confinement

- effect in alkenes epoxidation using ‘isorectular’ titanosilicate zeolite catalysts[J]. *Catal Today*, 2022, **390/391**: 326–334.
- [13] Mohammed M L, Patel D, Mbeleck R, *et al.* Optimisation of alkene epoxidation catalysed by polymer supported Mo(VI) complexes and application of artificial neural network for the prediction of catalytic performances[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2013, **466**: 142–152.
- [14] Gao X, Zhang Y Q, Hong Y P, *et al.* Efficient and clean epoxidation of methyl oleate to epoxidized methyl oleate catalyzed by external surface of TS-1 supported molybdenum catalysts[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2022, **333**: 111731.
- [15] Otto T, Zhou X Y, Zones S I, *et al.* Synthesis, characterization, and function of Au nanoparticles within TS-1 zeotypes as catalysts for alkene epoxidation using O₂/H₂O reactants[J]. *J Catal*, 2022, **410**: 206–220.
- [16] Aida K, Hirao M, Funabashi A, *et al.* Catalytic reductive ring opening of epoxides enabled by zirconocene and photoredox catalysis[J]. *Chem*, 2022, **8**(6): 1762–1774.
- [17] Zhao C Y, Zhu H W, Liu Y J, *et al.* Micropore blocking strategy for mitigating adsorption and diffusion limitations in the direct epoxidation of propylene[J]. *Chem Eng Sci*, 2022, **253**: 117574.
- [18] Liu Y J, Zhao C Y, Sun B, *et al.* Preparation and modification of Au/TS-1 catalyst in the direct epoxidation of propylene with H₂ and O₂[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2021, **624**: 118329.
- [19] Liu H F, Wang Y, Ye T T, *et al.* Fully utilizing seeds solution for solvent-free synthesized nanosized TS-1 zeolites with efficient epoxidation of chloropropene[J]. *J Solid State Chem*, 2022, **307**: 122844.
- [20] 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.
- [21] Song Y, Bai R S, Zou Y C, *et al.* Temperature-regulated construction of hierarchical titanosilicate zeolites [J]. *Inorg Chem Front*, 2020, **7**(9): 1872–1879.
- [22] Li L H, Wang W, Huang J, *et al.* Synthesis of hydrophobic nanosized hierarchical titanosilicate-1 zeolites by an alkali-etching protocol and their enhanced performance in catalytic oxidative desulfurization of fuels[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2022, **630**: 118466.
- [23] Shao Y C, Wang D Z, Xu Y T, *et al.* A bi-model mesoporous single-crystalline hierarchical zeolite[J]. *Mater Lett*, 2021, **299**: 130073.
- [24] Jiao Y L, Adedigba A L, Dummer N F, *et al.* The effect of T-atom ratio and TPAOH concentration on the pore structure and titanium position in MFI-Type titanosilicate during dissolution-recrystallization process[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, **305**: 110397.
- [25] Du Q, Guo Y P, Duan H N, *et al.* Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite *via* a novel three-step crystallization method and its excellent catalytic performance in oxidative desulfurization[J]. *Fuel*, 2017, **188**: 232–238.
- [26] Haghighi S K, Kharat A N. Selective propylene epoxidation by low cost microporous/mesoporous hierarchical Titanium silicalite-1[J]. *Inorg Chem Commun*, 2021, **125**: 108413.
- [27] Zhao Z Y, Cheng D G, Chen F Q, *et al.* Hierarchical porous TS-1/Pd/CdS catalysts for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, **45**(58): 33532–33542.
- [28] Xue T, Liu H P, Wang Y M, *et al.* Seed-induced synthesis of small-crystal TS-1 using ammonia as alkali source[J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(11): 1928–1935.
- [29] Shakeri M, Dehghanpour S B. Rational synthesis of TS-1 zeolite to direct both particle size and framework Ti in favor of enhanced catalytic performance[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, **298**: 110066.
- [30] Shakeri M, Dehghanpour S B. Preparation of efficient TS-1 with small particle size and enhanced framework Ti[J]. *ChemistrySelect*, 2019, **4**(16): 4771–4774.
- [31] Jin X, Peng R S, Tong W, *et al.* Investigation of the active centers and structural modifications for TS-1 in catalyzing the Beckmann rearrangement[J]. *Catal Today*, 2022, **405/406**: 193–202.
- [32] Lv G J, Chen Y, Zou X Y, *et al.* Phase inversion of hydrophobized hollow TS-1 stabilized Pickering emulsions with addition of lipophilic Span 80[J]. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2022, **645**: 128939.
- [33] Lin Y X, Xu D Y, Chen Z, *et al.* P-modified deactivated TS-1: A benign catalyst for the MTP reaction[J]. *Catal Today*, 2022, **405/406**: 258–266.
- [34] 张超, 王刚, 李越, 等. 磷酸盐改性对 TS-1 分子筛及其丙烯液相环氧化性能的影响 [J]. *分子催化*, 2021, **35**(1): 1–12. [Zhang C, Wang G, Li Y, *et al.* Effect of phosphates modification on TS-1 zeolite and its catalytic performance in epoxidation of propylene and hydrogen peroxide[J]. *J Mol Catal (China)*, 2021, **35**(1): 1–12.]

- [35] Wang X S, Guo X W, Li G. Synthesis of titanium silicalite (TS-1) from the TPABr system and its catalytic properties for epoxidation of propylene[J]. *Catal Today*, 2022, **74**(1/2): 65–75.
- [36] Chen P, Chen X B, Chen X S, *et al.* Preparation and catalytic activity of titanium silicalite-1 zeolite membrane with TPABr as template[J]. *J Membr Sci*, 2009, **330**(1/2): 369–378.
- [37] Shi Y K, Chen L, Li J, *et al.* Co supported on interparticle porosity dominated hierarchical porous TS-1 as highly efficient heterogeneous catalyst for epoxidation of styrene[J]. *Chem Phys Lett*, 2021, **762**: 138116.
- [38] 刘佳辉, 陈昌宏, 则拉莱·艾尼瓦尔, 等. 高岭土基 ZSM-5 沸石用于吉木萨尔页岩油加氢裂化反应性能研究 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(5): 448–456. [Liu J H, Chen C H, Zelala A, *et al.* Hydrocracking performance of kaolinite-based ZSM-5 zeolite for Jimsar shale oil[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(5): 448–456.]
- [39] 张亮, 夏飞, 袁亚飞, 等. ZSM-5 分子筛形貌对苯-乙醇烷基化催化性能的调控作用 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 199–207. [Zhang L, Xia F, Yuan Y F, *et al.* Effect of ZSM-5 zeolite morphology on catalytic performance of benzene-ethanol alkylation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 199–207.]
- [40] 李江圆, 李健, 虞昌民, 等. 粉煤灰基 Y 型分子筛的制备及其对 CO₂ 加氢性能的研究 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 245–253. [Li J Y, Li J, Tuo C M, *et al.* Preparation of fly ash-based Y-type molecular sieves and their performance for CO₂ hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 245–253.]

Effect of Crystal Size of TS-1 Zeolite on 1-Hexene Epoxidation

REN Shenyong^{*}, ZHANG Min, CHEN Yao, ZHANG Yuqi, SHEN Baojian, XU Chunming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, the Key Laboratory of Catalysis of CNPC, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Due to diffusion limitation in zeolite catalyst pores, epoxidation reaction of high carbon olefins often has lower activity. This article adopted a method to add silicon source and water into a pre-crystallization solution to synthesize small grain TS-1 zeolite, which reduced the amount of template agent and thus lowered the synthesis cost. The catalytic diffusion path of small grain TS-1 zeolite was significantly shortened, and at the same time, an intergranular mesoporous structure was formed between its grains, which was conducive to the mass transfer of reactant molecules and greatly improved its performance in catalyzing the epoxidation of high carbon olefins. The small grain TS-1 zeolite exhibited good conversion rate and selectivity for epoxyhexane in catalyzing epoxidation reaction of 1-hexene with H₂O₂. It was found that with the decrease of $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ ratio in the pre-crystallizing gel and the increase of pre-crystallizing temperature, the crystal size of TS-1 zeolite also decreased.

Key words: TS-1 zeolite; small grain; pre-crystallization; 1-hexene; epoxidation