

碱用量对 TPABr-乙胺体系合成 TS-1 分子筛结晶和催化性能的影响

许新欢¹, 杜立永¹, 张文泉², 丁玉强^{1*}

(1. 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122;

2. 无锡阿科力科技股份有限公司, 江苏 无锡 214100)

摘要:以无机钛硅为原料, 四丙基溴化铵 (TPABr) 为模板剂、乙胺水溶液为碱源的 TPABr-乙胺体系合成钛硅分子筛 TS-1, 研究了碱用量对 TS-1 分子筛结晶和催化性能的影响。利用 FT-IR、XRD、UV-Vis 和 SEM 等对 TS-1 分子筛的结晶情况进行了表征。以催化丙烯醇环氧化为探针反应, 研究碱用量对 TS-1 分子筛催化性能的影响。在硅源、碱源摩尔比 1:1.9 与 1:0.25 之间调节碱加入量, 结果表明, TPABr-乙胺体系合成的样品, 具有典型的 MFI 特征结构。合成出的 TS-1 分子筛晶体呈长方体形, 长度约为 4.4~8.8 μm。碱用量减少得到的 TS-1 催化剂样品的相对结晶度低; 当碱用量降低至 0.25 时, 得到无定形态粉末; 碱用量增多合成的 TS-1 分子筛样品相对结晶度高, 非骨架钛物种和锐钛矿含量减少, 晶粒的尺寸缩小, 催化丙烯醇氧化产物的选择性显著提高, 达到 98%。

关键词: TS-1 分子筛; 乙胺; 结晶; 环氧化反应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)10-0144-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.032

Effect of alkali dosage on crystallization and catalytic properties of TS-1 molecular sieve synthesized by TPABr-ethylamine system

XU Xin-huan¹, DU Li-yong¹, ZHANG Wen-quan², DING Yu-qiang^{1*}

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Wuxi Acryl Technology Co., Ltd., Wuxi 214100, China)

Abstract: TS-1 molecular sieve is synthesized by using inorganic titanium and silicon as raw materials, tetrapropyl ammonium bromide (TPABr) as template agent, and ethylamine aqueous solution as alkali source. Influences of alkali dosage on the crystallization and catalytic performance of synthesized TS-1 molecular sieve are studied. The crystallization of TS-1 is characterized by means of FT-IR, XRD, UV-Vis and SEM. Influence of alkali dosage on the catalytic performance of TS-1 is evaluated through using propylene alcohol epoxidation as probe. The molar dosage ratio between silicon source and alkali source is adjusted in the range of 1:1.9 to 1:0.25. It is found that TS-1 samples synthesized by TPABr-ethylamine system have typical MFI characteristic structure, and show cuboid crystal with a length of about 4.4~8.8 μm. Relative crystallinity of TS-1 samples can decrease with the reducing alkali dosage. Amorphous powder is obtained when alkali content decrease to 0.25. On the contrary, the increased alkali dosage can cause the relative crystallinity of TS-1 to increase, the contents of non-framework titanium species and anatase to decrease, grain size to decrease and the selectivity of propylene oxidation products to increase significantly, reaching 98%.

Key words: TS-1 molecular sieve; ethylamine; crystallization; epoxidation reaction

1983 年, Taramasso 等^[1]首次水热合成出钛硅分子筛 (TS-1), 由于其显著的催化性能引起了人们的广泛关注。经典的合成方法中用四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 为模板^[1], 得到粒径非常小的 TS-1 分子筛 (100~200 nm)。TS-1 分子筛在许多以双氧水为氧化剂的绿色选择性氧化反应中具有良好的催化活性, 如烯烃的环氧化反应^[2]。但对纯度要求高, 且价格昂贵的模板剂和纳米尺寸的催化剂难以从反应体系中分离, 限制了 TS-1 分子筛在工业生产中的

广泛应用^[3]。近年来, 利用廉价的四丙基溴化铵 (TPABr) 为模板剂, 加入相应的碱源, 采用无机原料硅溶胶或二氧化硅作为硅源合成低成本 TS-1^[4-6]。以廉价模板剂合成的方法虽然可以降低分子筛成本, 但廉价法制备的 TS-1 分子筛的机制与经典法合成 TS-1 分子筛存在重大差别^[7], TS-1 分子筛催化活性受到了影响, 同时制得的产品性能稳定性较差。为了解决这些问题, 详细研究了分子筛合成中重要因素影响, 以期找出一条稳定合成高质量、低成

收稿日期: 2018-02-02; 修回日期: 2018-08-06

作者简介: 许新欢 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属有机先进材料研究, 18800582385@163.com; 丁玉强 (1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事金属有机先进功能材料研究, 通讯联系人, yding@jiangnan.edu.cn。

本的途径。而碱用量对 TS-1 分子筛的结晶性能影响显著^[8],且分子筛晶化过程都是以硅铝酸盐初始凝胶的解聚与重排为基础^[9],而这一过程又与碱用量密切相关,因此研究碱用量对廉价法制备 TS-1 分子筛具有实际意义。

笔者以无机钛硅为原料、四丙基溴化铵 (TPABr) 为模板剂、乙胺水溶液为碱源合成钛硅分子筛 TS-1,并用 FT-IR、XRD、UV-Vis 和 SEM 等手段表征合成的 TS-1 分子筛样品,考察了 TPABr-乙胺体系合成 TS-1 的方法中碱用量对 TS-1 分子筛结构及催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验试剂及原料如表 1 所示。

表 1 实验试剂及原料

原料及试剂	纯度	来源
甲醇	AR	国药集团化学试剂有限公司
硅溶胶	30%	青岛海洋化工有限公司
丙烯醇	AR	成都金山化学试剂有限公司
乙胺水溶液	CP	国药集团化学试剂有限公司
30%双氧水	AR	国药集团化学试剂有限公司
四丙基溴化铵	99%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
三氯化钛稀盐酸溶液	15%, AR	国药集团化学试剂有限公司

1.2 TS-1 分子筛的制备

按摩尔比 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{TiO}_2) : n(\text{TPABr}) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.02 : 0.1 : x : 30$ 配制 TS-1 合成液 ($x = 1.9, 1, 0.75, 0.5, 0.25$)。将乙胺水溶液和去离子水在搅拌下滴加到 TPABr 和硅溶胶混合搅拌后的溶液中水解 10 min,缓慢滴加 TiCl_3 溶液,剧烈搅拌制成均匀凝胶,然后加入适量的 TS-1 晶种凝胶于室温搅拌 45 min,转入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热晶化釜中,170℃水热晶化 72 h。产物经抽滤、洗涤、120℃干燥 12 h,在空气中 550℃煅烧 5 h,得到 TS-1 分子筛样品。

1.3 TS-1 分子筛的表征

采用 KBr 压片法在 Boman 公司生产的 FALA 2000104 型傅里叶红外光谱仪上测定样品 FT-IR 特性,扫描范围为 4 000~510 cm^{-1} 。

利用日本岛津公司生产的 UV-3600 plus 型紫外-可见近红外分光光度计(波长范围 190~3 300 nm)测定样品 UV-Vis 吸收特性。

利用日本日立株式会社生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜检测样品的形貌和尺寸。

利用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu $\text{K}\alpha$ 射线,扫描范围 $\theta = 5 \sim 50^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$) 测定样品相对结晶度。取同一系列中 5 个特征峰之和最高的样品作为基准样。样品相对结晶度表示为:相对结晶度 = 样品 5 个特征峰的峰高之和/基准样 5 个特征峰的峰高之和。

1.4 丙烯醇环氧化反应

丙烯醇环氧化反应在 50 mL 带回流的三口烧瓶中进行,采用带有磁力搅拌的油浴进行加热,反应温度为 40℃,反应时间为 3 h。称取催化剂 0.700 g 加入到三口烧瓶中,加入 6.8 mL 烯丙醇和 18.7 mL 甲醇。之后放入 40℃ 的油浴中。待反应体系温度稳定在 40℃,通过恒压滴液漏斗滴加 12.0 mL 双氧水 (33%),控制滴加速度,20 min 左右滴加完成。待反应结束后,反应混合物经离心分离除去催化剂,液体样品用 Agilent 7890A 气相色谱进行分析。检测条件:色谱柱为 SE-54 石英毛细管柱 ($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$),柱温为 150℃,检测器温度为 270℃,进样口温度为 270℃。

丙烯醇的转化率和选择性采用面积归一化法计算得到:

$$X(\text{丙烯醇}) = \frac{s(\text{环氧丙醇})}{[s(\text{环氧丙醇}) + s(\text{丙烯醇})]} \times 100\%$$

$$S(\text{丙烯醇}) = \frac{s(\text{环氧丙醇})}{[s(\text{环氧丙醇}) + s(\text{副产物})]} \times 100\%$$

式中: $X(\text{丙烯醇})$ 为丙烯醇转化率; $s(\text{环氧丙醇})$ 为环氧丙醇对应的峰面积; $s(\text{丙烯醇})$ 为丙烯醇对应的峰面积; $s(\text{副产物})$ 为副产物对应的总峰面积; $S(\text{丙烯醇})$ 为丙烯醇的选择性。

2 结果与讨论

在 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})$ 分别为 1:1.9、1:1、1:0.75、1:0.5、1:0.25 的情况下进行 5 组实验,考察碱用量对 TPABr-乙胺体系合成 TS-1 的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,除 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})$

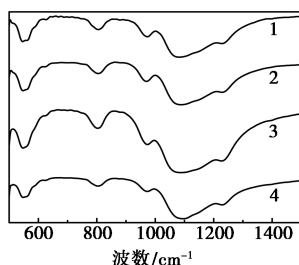
表 2 不同碱用量的实验结果

样品编号	$n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})$	相对结晶度	环氧丙烷转化率/%	环氧丙烷选择性/%
TS-1-1	1:1.9	99.9	31	98
TS-1-2	1:1.0	98.1	33	90
TS-1-3	1:0.75	81.9	35	85
TS-1-4	1:0.5	60.2	35	84
TS-1-5	1:0.25	0	—	—

为 1:0.25 的样品结晶失败,得到无定形粉末,其他样品结晶程度高。

2.1 FT-IR 表征

合成的 TS-1 的红外谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 450、550、800、1 100 cm^{-1} 和 1 225 cm^{-1} 处出现 5 个明显的吸收峰,是分子筛具有 MFI 拓扑结构的特征振动峰。在 450 cm^{-1} 处为 Si—O 键的弯曲振动;550 cm^{-1} 处为分子筛骨架二级结构单元五元环的特征吸收峰;800 cm^{-1} 和 1 100 cm^{-1} 属于内部四面体单元的反称和对称伸缩振动;1 225 cm^{-1} 处的红外吸收峰属于分子筛外部连接的振动;同时,在 960 cm^{-1} 处还出现骨架钛的吸收峰,其强度随骨架钛质量分数的增加而变强^[10]。



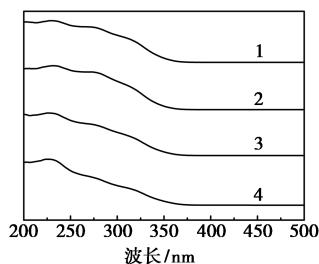
1— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:0.5$; 2— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:0.75$;
3— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:1.0$; 4— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:1.9$

图 1 不同硅碱摩尔比得到 TS-1 的 FT-IR 谱图

从图 1 中还可以看出,不同硅碱摩尔比条件下均能合成具有明显 MFI 结构特征的 TS-1 催化剂,随着碱用量增加,960 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐变弱。说明碱用量增加不利于钛进入骨架。这一点与样品催化性能表现出一致的规律。

2.2 UV-Vis 表征

利用紫外-可见近红外分光光度计 (UV-Vis) 表征 TS-1 钛硅分子筛中钛物种的存在状态,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,220 nm 处的吸收为四配位钛物种(骨架钛)的出峰,此处出峰被认为是催化环氧化反应的活性中心^[11]。260~280 nm 的吸



1— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:0.5$; 2— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:0.75$;
3— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:1.0$; 4— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:1.9$

图 2 不同硅碱比得到 TS-1 的 UV-Vis 谱图

收峰归属于六配位钛物种(非骨架钛)^[12]。310 nm 为 TiO_2 (锐钛矿)的吸收峰,锐钛矿被认为是双氧水分解的催化剂^[13]。根据出峰的强度,样品 TS-1-2、TS-1-3 和 TS-1-4 中非骨架钛和锐钛矿的摩尔分数均略高于 TS-1-1,说明碱用量减少,合成 TS-1 中非骨架钛和锐钛矿含量均增加。

2.3 SEM 表征

通过电子显微镜能够非常清晰地观察到 TS-1 分子筛的晶体形貌、外表面的几何形态和颗粒尺寸大小,如表 3 所示。不同硅碱摩尔比得到 TS-1 的 SEM 图如图 3 所示。从表 3 中可以看出,不同硅碱摩尔比条件下均能合成到晶体形貌均一的长方体,晶粒尺寸均为微米级。由图 3 中可以看出,随着碱用量的增加,得到的 TS-1 分子筛晶粒尺寸变小。原因是由于碱用量的提高导致液相中硅酸盐物种浓度较高,相应硅酸盐物种缩合为有序分子筛骨架的速率大大加快^[14],生成大量晶核,从而使得晶粒尺寸变小。由于制备得到样品粒径较小,从而缩短了催化反应过程中产物在催化剂内部孔道扩散进入溶剂的时间,减少了催化产物在催化剂通道内部的停留时间,降低了一些副反应发生的可能性,使得 TS-1 分子筛催化表征实验中产物的选择性明显提高。

表 3 不同硅碱摩尔比合成 TS-1 催化剂晶体尺寸

样品编号	TS-1-1	TS-1-2	TS-1-3	TS-1-4
晶体尺寸/ μm	4.4×1.2×0.5	4.9×2.1×0.3	6.7×2.4×0.6	8.8×2.6×1.2

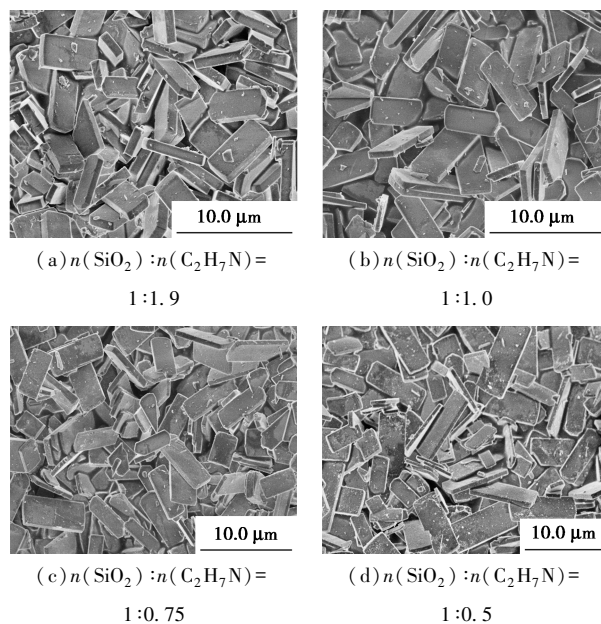
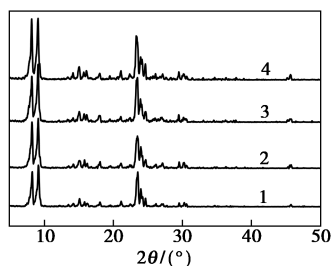


图 3 不同硅碱摩尔比得到 TS-1 的 SEM 图

2.4 XRD 表征

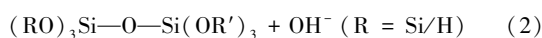
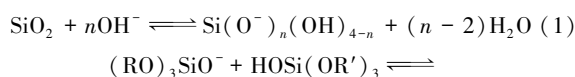
X 射线粉末衍射(XRD)是测定 TS-1 的拓扑结构的重要手段。不同硅碱摩尔比得到的 TS-1 的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出, $2\theta = 7.8^\circ, 8.8^\circ, 23.2^\circ, 23.8^\circ$ 和 24.3° 处的 5 个衍射峰是 TS-1 钛硅分子筛 MFI 拓扑结构特征峰^[15]。碱用量减少合成得到样品的相对结晶度明显降低。



1— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:0.5$; 2— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:0.75$;
3— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:1.0$; 4— $n(\text{SiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}) = 1:1.9$

图 4 不同硅碱摩尔比得到的 TS-1 的 XRD 谱图

以硅溶胶为原料的 TPABr-乙胺体系合成 TS-1 的碱用量的影响实验中的现象可以用液相转变机理来解释^[16]。分子筛晶化的过程一般包含:①形成初级凝胶;②初级凝胶解聚溶解, Si、Al—O—Si、Al 键打开;③围绕模板剂或金属阳离子重排聚合, Si、Al—O—Si、Al 键重新成键;④沸石成核;⑤核的生长;⑥沸石晶体的生长及引起的二次成核^[17]。其中, Si、Al—O—Si、Al 键的断开与重新形成是影响沸石分子筛合成的关键步骤。TS-1 的晶化过程中存在如下动态平衡^[18]:



式(1)是初级凝胶的解聚溶解,式(2)是硅酸盐物种的缩合。硅溶胶为原料合成 TS-1 分子筛可以理解为:溶胶解聚为低聚合度的硅酸盐物种后,在模板剂 TPA^+ 作用下形成基本结构单元,成核,逐渐形成 TS-1 分子筛,并不断消耗硅酸盐物种,使凝胶不断溶解。最后,固相 TS-1 分子筛与硅酸盐物种达到动态平衡,TS-1 分子筛晶化完全。反应体系中碱用量的增多使得液相中硅酸盐物种浓度提高,产生的晶核数目增多,晶体生长速度加快,表现为晶粒尺寸的缩小和结晶度的提高。而当碱用量减少时,液相中硅酸盐物种浓度降低,液相中 TS-1 晶核数量少,晶体生长速度缓慢,合成出的 TS-1 分子筛样品相对结晶低,晶粒尺寸变大;当碱用量低于某一临界值之后不能成功合成 TS-1 分子筛。

3 结论

改变碱用量,采用 TPABr-乙胺体系合成出一系列 TS-1 分子筛催化剂样品。借助 FT-IR、XRD、UV-Vis 和 SEM 等手段对样品进行结构表征,并以催化烯丙醇环氧化为探针,研究碱用量对 TS-1 催化性能的影响。在碱用量较高时,均能得到具有 MFI 结构、相对结晶度高且具有较高催化活性的 TS-1 分子筛。当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})$ 调至 1:0.25 时结晶失败。硅碱摩尔比在 1:1.9 与 1:0.25 之间,随着碱用量的增多,合成样品的 FT-IR 谱图中骨架钛特征峰变弱,说明碱用量增加不利于钛结合进入骨架,与催化丙烯醇环氧化催化活性实验结果一致。碱用量增多,样品(UV-Vis)谱图中 260~280 nm 和 310 nm 处吸收峰强度降低,表明合成 TS-1 分子筛中非骨架钛合锐钛矿含量减少。加大碱用量,样品的相对结晶度得到提高,制备得到晶粒尺寸变小,在 TS-1 分子筛催化丙烯醇环氧化实验中产物的选择性明显提高。

参考文献

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides; US, 4410501[P]. 1983-10-18.
- [2] Liu C, Huang J, Sun D, *et al.* Anatase type extra-framework titanium in TS-1: A vital factor influencing the catalytic activity toward styrene epoxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 459: 1-7.
- [3] Deng X, Wang Y, Shen L, *et al.* Low-cost synthesis of titanium silicalite-1 (TS-1) with highly catalytic oxidation performance through a controlled hydrolysis process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(3): 1190-1196.
- [4] Xue Y, Xie Y, Wei H, *et al.* Improving the performance of TS-1 catalysts for continuous cyclohexanone ammoxidation through controlment of active species distribution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(9): 4229-4234.
- [5] 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]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 525: 59-67.
- [6] Zuo Y, Wang X, Guo X. Synthesis of titanium silicalite-1 with small crystal size by using mother liquid of titanium silicalite-1 as seed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(14): 8485-8491.
- [7] 李钢. 钛硅分子筛的合成、表征及催化丙烯环氧化性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2000.
- [8] 李守贵, 毛雅春. 单态铝酸根离子与单态硅酸根离子反应的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1995, 16(1): 22-25.
- [9] 冯国栋. 自由基加速沸石分子筛晶化的机制研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.

(下转第 149 页)

果的显著性因素,再通过中心组合响应面法优化试验并确定最优条件^[12-16],以期为离心上清液生产单细胞蛋白提供试验依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

离心上清液、玉米糖化醪(葡萄糖质量浓度为215 g/L),吉林燃料乙醇有限公司生产;肮假丝酵母,中国工业微生物菌种保藏管理中心生产,保存条件为4℃;蛋白胨、酵母粉为生化试剂;葡萄糖、尿素、磷酸氢二铵均为分析纯;平面培养基:葡萄糖20 g/L、蛋白胨20 g/L、酵母粉10 g/L、琼脂20 g/L;种子培养基:葡萄糖20 g/L、蛋白胨20 g/L、酵母粉10 g/L。

1.2 仪器与设备

恒温恒湿培养箱:HWS-250型;超净工作台:SW-CJ-1FD型;离心机:Anke TGL-16G型;凯氏定氮仪:K12A型;高压灭菌锅:3870ELVC-D型;生物传感分析仪:SBA-40X型;3.7 L发酵罐:比欧3.7 L四联罐。

1.3 方 法

1.3.1 分析方法

(1)粗蛋白含量的测定。粗蛋白含量采用凯氏定氮法进行测定^[17]。

(2)真蛋白含量的测定。取30 mL发酵液,于10 000 r/min下离心5 min,离心所得菌体用蒸馏水洗涤3次后于65℃下烘干至恒重。烘干部分采用凯氏定氮法测定其蛋白含量。

(3)菌体浓度的测定。在单因素优化生产肮假丝酵母培养条件试验时,采用比浊法测定发酵液中的菌体浓度^[18]。

产单细胞蛋白的性能指标计算式为:

$$\text{容积生产率} = \text{菌体浓度} / \text{发酵时间} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (1)$$

单位碳源菌体产出量计算式为:

$$\text{单位碳源菌体产出量} =$$

$$\text{菌体量} / \text{碳源消耗量} (\text{g 菌体} / \text{g 碳源}) \quad (2)$$

1.3.2 试验方法

(1)单因素优化培养条件。采用单因素试验的方法考察产肮假丝酵母在不同条件下的发酵效果,各因素的水平梯度设置分别为:发酵时间为15、24、33、38、45 h;发酵温度为26、28、30、32、34℃;培养基初始pH为3.5、4.5、5.5、6.5、7,接种量(体积分数)为2%、5%、10%、15%、20%;摇床转速为100、150、180、200、230 r/min^[19]。

(2)优化碳源与氮源质量比。在单因素优化得到的培养条件下,对培养基中的葡萄糖及蛋白胨质量比(1:1、3:1、5:1、8:1、9:1)进行优化。

(3)响应面法优化发酵工艺条件。在上述产肮假丝酵母培养条件及培养基碳源与氮源质量比优化的基础上,用糖化醪(葡萄糖质量浓度为230 g/L)提供碳源,采用响应面法并依据Plackett-Burman(PB)试验原理设计7因素2水平试验,显著性因素筛选试验因素水平如表1所示。

表1 显著性因素筛选试验设计

因素水平	+1	-1
固含量/%	5.5	11.0
糖化醪体积分数/%	10	30
ρ (葡萄糖)/(g·L ⁻¹)	20	60
ρ (磷酸氢二铵)/(g·L ⁻¹)	5	15
ρ (尿素)/(g·L ⁻¹)	2.5	7.5
pH	4	6.5
接种量/%	2	10
温度/℃	25	32

(上接第147页)

- [10] Zou G, Jing D, Zhong W, *et al.* A novel route for preparation of Mn-containing hollow framework TS-1, and its selective allylic oxidation of cyclohexene[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(5): 3729-3734.
- [11] Ji-Cheng Z, Xiang-Sheng W. Novel method for synthesis of titanium silicalite-1 (TS-1) [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2000, 18(1): 42-48.
- [12] Bordiga S, Damin A, Berlier G, *et al.* The role of isolated sites in heterogeneous catalysis: Characterization and modeling[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2001, 2(5): 167-182.
- [13] Jorda E, Tuel A, Teissier R, *et al.* TiF₄: An original and very interesting precursor to the synthesis of titanium containing silicalite-1 [J]. *Zeolites*, 1997, 19(4): 238-245.
- [14] 李钢, 王祥生, 王丽琴, 等. 两种钛硅分子筛合成体系的比较

[J]. *石油学报(石油加工)*, 2003, 19(4): 76-81.

- [15] Ke X, Xu L, Zeng C, *et al.* Synthesis of mesoporous TS-1 by hydrothermal and steam-assisted dry gel conversion techniques with the aid of triethanolamine[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 106(1-3): 68-75.
- [16] Kerr G T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A [J]. *Journal Physical Chemistry*, 1966, 70: 1047-1050.
- [17] Hoebbel D, Garzó G, Engelhardt G, *et al.* Über die Silicatanionenkonstitution in tetraethylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen Lösungen[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1980, 465(1): 15-33.
- [18] Feijen E J P, Martens J A, Jacobs P A. Zeolites and related microporous materials; State of the art [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84: 3-21. ■