

多级孔 TS-1 分子筛的有机硅烷化改性及其在烯丙基氯环氧化反应中的应用

姚 晖, 井萌萌, 王闻年, 高焕新*

(中石化上海石油化工研究院绿色化工与工业催化国家重点实验室, 上海 201208)

摘要:对微孔 TS-1 分子筛采用四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 水溶液后处理法制备了多级孔 TS-1 分子筛, 继而使用六甲基二硅氮烷 (HMD) 对该多级孔 TS-1 分子筛进行了表面硅烷化处理, 并对其催化烯丙基 (又名烯丙基氯) 环氧化反应的性能进行评价。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附等温线、红外光谱、紫外-可见光光谱、X 射线光电子能谱、热重和核磁共振等测试手段对其进行表征分析。结果表明, 在后处理过程中, TS-1 分子筛表面的硅溶解并与表面的钛在模板剂的诱导下进行了重新排布, 在此过程中形成了介孔; 硅烷化处理使得 TS-1 表面的钛与硅烷化试剂发生缩合; 钛的化合状态从 $(SiO)_3Ti-OH$ 转变为 $(SiO)_3Ti-O-Si(CH_3)_3$; 焙烧使得硅烷化带来的甲基被氧化, 钛物种由 $(SiO)_3Ti-O-Si(CH_3)_3$ 变为 $(SiO)_4Ti$ 。经硅烷化改性后的多级孔 TS-1 分子筛在烯丙基氯环氧化反应中的催化性能显著提高, 烯丙基氯转化率达到 99.7%。

关键词:TS-1 分子筛; 多级孔; 硅烷化处理; 表面四配位钛物种; 烯丙基氯环氧化反应

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0239-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.045

Silylation modification of hierarchical porous TS-1 molecular sieve and its application in allyl chloride epoxidation reaction

YAO Hui, JING Meng-meng, WANG Wen-nian, GAO Huan-xin*

(State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract: A hierarchical porous TS-1 molecular sieve catalyst is prepared through post-treating with traditional microporous TS-1 molecular sieve in aqueous solution of tetrapropylammonium hydroxides (TPAOH), and then its surface is subjected to hexamethyldisilazane (HMDS) silylation. The performance of the catalyst obtained is evaluated in the epoxidation of allyl chloride. Characterization of the catalyst is conducted by using SEM, XRD, N_2 adsorption-desorption isotherms, FT-IR, UV-Vis, XPS, TG-DSC analysis, and NMR. Results show that during the post-treatment process, silicon on the surface of TS-1 molecular sieve dissolves, and rearranges with the titanium on the surface of the molecular sieve under the induction of template agent, forming mesopores during this process. Silylation results in the condensation between titanium on the surface of TS-1 and HMDS. Chemical state of titanium changes from $(SiO)_3Ti-OH$ to $(SiO)_3Ti-O-Si(CH_3)_3$. During the calcination process, the methyl groups generated by silylation are oxidized, and titanium species changes from $(SiO)_3Ti-O-Si(CH_3)_3$ to $(SiO)_4Ti$. In the allyl chloride epoxidation reaction, the catalytic performance of hierarchical porous TS-1 molecular sieve catalyst is further improved after the catalyst is modified with silylation on the basis of alkali treatment, and the conversion rate of allyl chloride reaches 99.7%.

Key words: TS-1 molecular sieve; hierarchical porous; silylation treatment; four-coordinated Ti species on surface; allyl chloride epoxidation

TS-1 分子筛是一种具有 MFI 晶体结构的钛硅分子筛, 有着独特的弱酸性和较高的水热稳定性。TS-1 在 H_2O_2 参与下, 可以对一系列有机物进行选择催化氧化反应。TS-1 分子筛催化的反应都具有条件温和、工艺相对简单、对环境友好的优点。因此, TS-1 分子筛是一种最符合原子经济反应及绿色化工要求的催化剂之一^[1-2]。

TS-1 分子筛具有的孔道较为狭窄, 在催化烯丙

基氯环氧化反应的应用中, 其孔道容易被堵塞, 导致活性下降。为了解决这个问题, 对分子筛进行扩孔是很好的方法。使用无机强碱溶液对 TS-1 进行处理, 可以得到介孔结构, 但碱溶液浓度较大时, 会使得晶体结构坍塌。使用四烷基氢氧化铵 (TPAOH、TBAOH) 水溶液对 TS-1 进行碱处理, 由于模板剂分子对晶体的保护作用, 可以在不破坏原有结构的基础上, 改善分子筛的催化性能。经模板剂处理之后,

收稿日期: 2025-01-23; 修回日期: 2025-03-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFA1501400)

作者简介: 姚晖 (1971-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为工业催化, 021-68463092, yaoh.sshy@sinopec.com; 高焕新 (1966-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, 021-68466277, gaohx.sshy@sinopec.com。

分子筛产生部分介孔,可以提高反应物的扩散传质速度,从而使得催化性能有很大的提高,反应的稳定性也得以增强^[3-7]。

在相关研究中会使用各种硅烷化试剂对含介孔的分子筛进行处理^[7-14]。硅烷化试剂可以与分子筛含有的硅羟基发生缩合,在表面留下类似 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ 的物种,使得分子筛具有疏水性。这有利于提高过氧化氢参与的氧化反应的催化性能^[15-20]。传统上,硅烷化处理都采用气相沉积法(CVD),使用液相沉积法的较少^[21]。

采用碱处理让 TS-1 分子筛具有介孔结构,又对这些介孔孔道进行硅烷化处理,用以改善 TS-1 在催化过程中的传质环境,是很有意义的研究。本研究采用上述处理,使得 TS-1 产生介孔结构,表面 Ti 物种状态发生变化,从而改善其催化烯丙基氯环氧化反应的转化率和选择性。

1 实验部分

1.1 分子筛的制备和后处理改性

1.1.1 TS-1 分子筛的合成

将正硅酸四乙酯逐滴加入钛酸四丁酯的乙醇溶液中,搅拌 1 h 进行预水解,得到含黄色沉淀的悬浮液。将 25% 四丙基氢氧化铵(TPAOH)、四丙基溴化铵和一定量 H_2O 搅拌 0.5 h 溶解,溶液加入上述悬浮液中。滴加完毕后,在室温下搅拌老化 2 h,最终制得的凝胶中物料摩尔配比 $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{四丙基氢氧化铵}:\text{四丙基溴化铵}:\text{H}_2\text{O}$ 为 0.033:1:0.15:0.10:20。将所得的凝胶置于晶化釜中,于 170℃ 晶化 48 h,所制得的产物经过抽滤、洗涤、烘干。将得到的固体粉末于 550℃ 空气气氛下煅烧 5 h,得到分子筛样品,命名为 TS-1。

1.1.2 用四丙基氢氧化铵溶液后处理分子筛

将制备的 TS-1 钛硅分子筛与 TPAOH 水溶液混合,TS-1:TPAOH: H_2O 的重量比为 1:0.3:20,在 170℃ 下反应 48 h。所制得的产物经过抽滤、洗涤、烘干,得到固体粉末,于 550℃ 空气气氛下煅烧 5 h,得到碱处理产物,即多级孔 TS-1 分子筛样品,命名为 TS-1-T。

1.1.3 用硅烷化试剂后处理分子筛

将有机硅烷化试剂六甲基二硅氮烷(HMDS)用环己烷溶解,配成 5% 的溶液,与碱处理产物 TS-1-T 混合, HMDS 与 TS-1-T 的重量比为 0.01:1。室温下搅拌反应 24 h 后,将该反应混合物置于通风橱中自然晾干,得到硅烷化处理产物,命名为 TS-1-

TE。将 TS-1-TE 于 550℃ 空气气氛下煅烧 5 h,得到的分子筛样品命名为 TS-1-TEX。

1.2 分子筛表征方法

用德国 ZEISS 公司生产的 ZEISS Merlin 扫描电子显微镜(SEM)观察分子筛的表面形貌;德国 Bruker 公司生产的 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)确定分子筛的晶体结构;美国麦克仪器公司生产的 Micromeritics Tristar 3000 气体吸附仪(BET)在 77 K 温度下测定分子筛的 N_2 吸附-脱附曲线; BET 法测定比表面积; t-plot 法测定微孔体积;美国安捷伦公司生产的 Agilent 725ES ICP-OES 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析分子筛的元素组成;美国安捷伦公司生产的 Cary 5000 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)分析分子筛的钛物种配位形态;美国赛默飞仪器公司生产的 Thermo Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析分子筛的骨架结构;日本岛津公司生产的 AXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析分子筛钛物种的存在样式; Varian 公司生产的 NMRS 400 MHz 型魔角自旋核磁共振仪(^{29}Si MAS NMR)测定分子筛的 Si 物种形态;日本日立公司生产的 STD Q600 型热分析仪(TG-DSC)测定分子筛原粉在空气气氛下的加热失重状况;美国安捷伦公司生产的 Agilent 7890 型气相色谱仪(GC)分析分子筛催化环氧化反应后的产物组成。

1.3 分子筛的催化性能评价

采用釜式反应器进行烯丙基氯的环氧化反应。依次加入 1 g 催化剂、10 mL 30% H_2O_2 、40 mL 丙酮和 25 mL 烯丙基氯。40℃ 水浴加热,在搅拌下反应 1 h。待反应结束,过滤出催化剂,在反应混合物中收集溶液用气相色谱进行分析。

分子筛催化剂在催化烯丙基氯环氧化反应的性能评价,以烯丙基氯转化率(X_{AC} ,%) 和环氧氯丙烷选择性(S_{ech} ,%) 为指标,如式(1)~(2)进行计算。

$$X_{\text{AC}} = \left[\frac{\text{初始烯丙基氯物质的量} - \text{反应后烯丙基氯物质的量}}{\text{初始烯丙基氯物质的量}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{ech}} = \left[\frac{\text{反应后生成的环氧氯丙烷物质的量}}{\text{反应产物中各种产物的物质量}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 分子筛形貌结构表征

由图 1 分子筛的 SEM 照片可知,碱处理前 TS-

1分子筛表面较为光滑,处理后TS-1-T表面出现了许多粗糙的结构。TPAOH的处理使分子筛表面选择性地脱硅,并诱导这些硅物种与表面富含的钛物种发生缩合。经过硅烷化处理之后,TS-1-TE分子筛表面出现了很多白色的小颗粒,可能是硅烷化试剂与表面的硅和钛物种发生了反应,生成了含甲基基团的硅物种。硅烷化处理后并经过焙烧的TS-1-TEX分子筛,在电镜下观察,其表面的颗粒缩小,这可能是硅烷化试剂所带来的甲基基团被氧化后留下的。从分子筛样品的XRD谱图可以看出,碱处理后以及硅烷化处理后,分子筛都保持MFI结构,但模板剂的处理使得TS-1的结晶度降低。分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布可见图2。传统TS-1分子筛表现为典型的I型等温线,说明样品具有丰富的微孔孔道结构;而经过碱处理后的TS-1-T分子筛表现为兼具I型和IV型等温线的状态,这说明TS-1-T具有较多的介孔孔道结构。由孔径分布图可见,TS-1分子筛初始的孔径大约在2.3 nm,随着碱处理时间达到48 h,介孔的孔径扩大到4 nm。

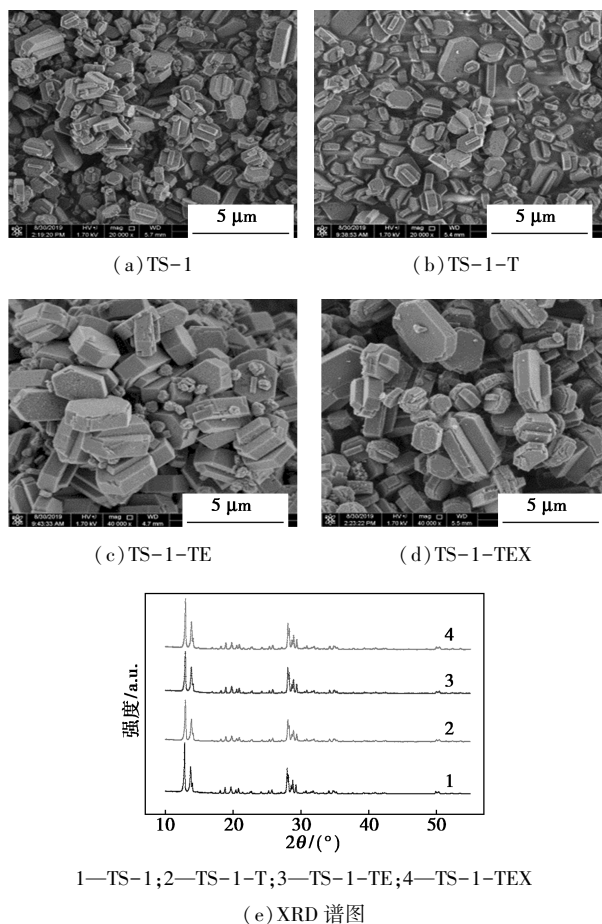
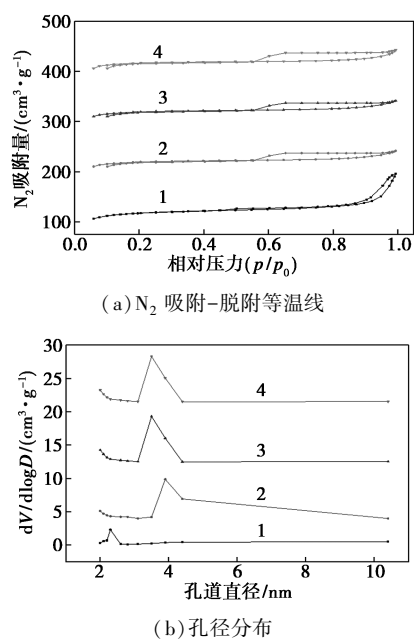


图1 分子筛样品的SEM照片和XRD谱图



1—TS-1; 2—TS-1-T; 3—TS-1-TE; 4—TS-1-TEX

图2 分子筛样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

表1为分子筛样品的比表面积、孔体积和元素组成。经过模板剂碱处理48 h之后,分子筛的比表面积变小、孔体积增加。孔体积数据的变化描述了TS-1在模板剂碱处理中,介孔数量逐渐增加的过程。经过硅烷化处理后TS-1分子筛的比表面积和孔体积没有发生明显的变化。

表1 分子筛样品的比表面积、孔体积和元素组成

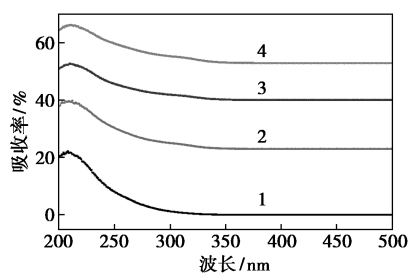
样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)			孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)			Si/Ti 摩尔比	
	S_{BET}	S_{micro}	S_{MESO}	V_{total}	V_{micro}	V_{meso}	ICP	XPS
TS-1	400.8	340.1	60.7	0.18	0.13	0.05	30.92	8.91
TS-1-T	397.8	311.6	86.2	0.21	0.14	0.07	28.03	33.20
TS-1-TE	395.4	312.4	83.0	0.21	0.14	0.07	28.10	33.17
TS-1-TEX	396.5	311.4	85.7	0.22	0.15	0.07	28.09	33.46

在模板剂碱处理改性前,分子筛样品表面的 SiO_2/TiO_2 小于ICP测定值,说明分子筛表面富含钛物种。经过模板剂碱处理,XPS结果反映了分子筛表面的 SiO_2/TiO_2 摩尔比从8.91升高至33.20,而ICP测定的 SiO_2/TiO_2 摩尔比数值从30.92下降至28.03。这说明被TPAOH溶解的硅物种又在表面重新沉积,形成了新的硅物种。

2.2 Ti物种存在方式的表征

由图3的UV-Vis光谱显示,经过模板剂碱处理改性,分子筛在210 nm的吸收峰强度降低,表明模板剂碱处理改性使四价钛物种减少。260 nm的

吸收峰强度在模板剂碱处理改性后增加,说明在碱处理过程中产生了六配位骨架外钛物种。FT-IR 图谱中, $2\ 970\ \text{cm}^{-1}$ 的透射率峰值可能是经过硅烷化处理后 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 存在的证据。经过有机相硅烷化处理的 TS-1-TE 样品在 $2\ 970\ \text{cm}^{-1}$ 附近有弱峰存在,这说明经过有机相硅烷化处理后,分子筛表面确实有少量 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团。而 TS-1、TS-1-T 和 TS-1-TEX 在 $2\ 970\ \text{cm}^{-1}$ 附近都没有类似的峰。经过焙烧后,分子筛表面保留的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基团会被空气氧化分解。



(a) 紫外-可见光吸收光谱图

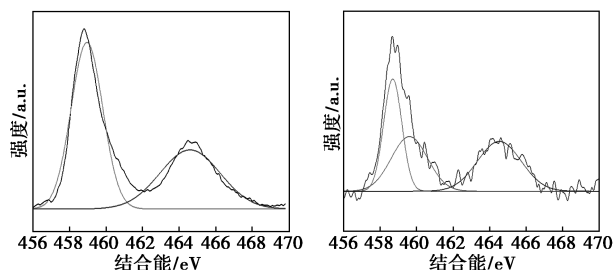


(b) 傅里叶红外光谱图

1—TS-1; 2—TS-1-T; 3—TS-1-TE; 4—TS-1-TEX

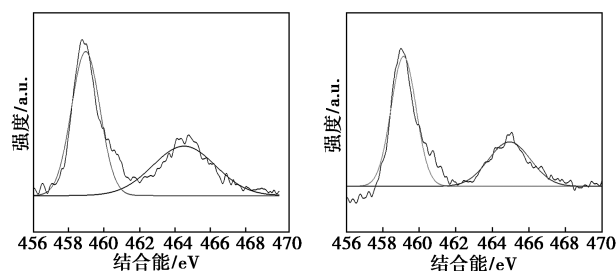
图 3 分子筛样品的紫外-可见光吸收光谱图和傅里叶红外光谱图

X 射线电子能谱(图 4)显示,TS-1-T 的 Ti_{2p} 的光电子能谱图相较于 TS-1 在 $471\sim 456\ \text{eV}$ 的最高峰向 $460\ \text{eV}$ 偏移,表明分子筛表面与硅物种形成的钛物种成分变得复杂,而 $(\text{SiO})_3\text{Ti}-\text{OH}$ 物种成分减少。经过硅烷化处理之后,TS-1-T 的 Ti_{2p} 的能谱图在 $460\ \text{eV}$ 的肩峰消失,说明 $(\text{SiO})_3\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 物种增加使得钛物种的成分趋于简单。



(a) TS-1

(b) TS-1-T



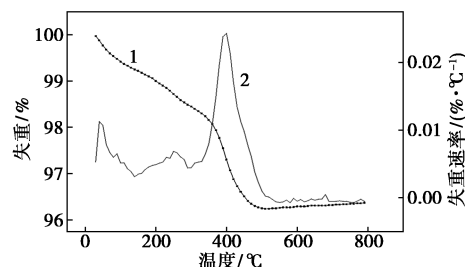
(c) TS-1-TE

(d) TS-1-TEX

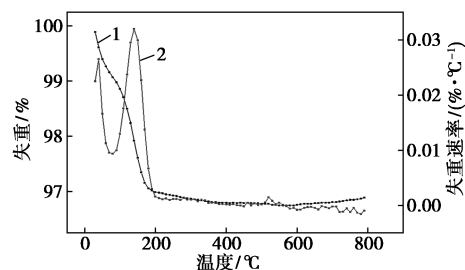
图 4 分子筛样品的 X 射线光 Ti_{2p} 电子能谱图

2.3 TS-1-T、TS-1-TE 和 TS-1-TEX 表面 Ti 物种的变化规律

由图 5 所示的 TG-DSC 图谱可以看出,TS-1 样品在 100℃ 以下的失重峰为分子筛表面吸附的水蒸发引起的,在 400℃ 的失重峰为模板剂分解产生。TS-1-EX 在 100℃ 左右的较大峰为分子筛表面有机溶剂挥发产生的失重,在 260℃ 为溶剂热分解峰,而在 530℃ 左右较小的失重是 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 氧化分解造成的。



(a) TS-1



(b) TS-1-TEX

1—失重; 2—失重速率

图 5 分子筛样品的热重谱图

^{29}Si MAS NMR 谱图在 $\delta = 5.1\ \text{ppm}$ 处产生的峰归因于 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi}(\text{OSi})_3$ 的新型钛物种。由图 6 可见,TS-1-TE 在 $\delta = 5.1\ \text{ppm}$ 处有微弱的峰,而 TS-1-TEX 则不存在这样的峰。这说明了有机硅烷化处理使得 TS-1-TE 表面的钛与硅烷化试剂发生了缩合,分子筛表面保留有 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi}(\text{OSi})_3$ 的物种。钛的化合状态从 $(\text{SiO})_3\text{Ti}-\text{OH}$ 转变为 $(\text{SiO})_3\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。焙烧使得硅烷化带来的甲

基被氧化,由 $(\text{SiO})_3\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 变为 $(\text{SiO})_4\text{Ti}$ 。

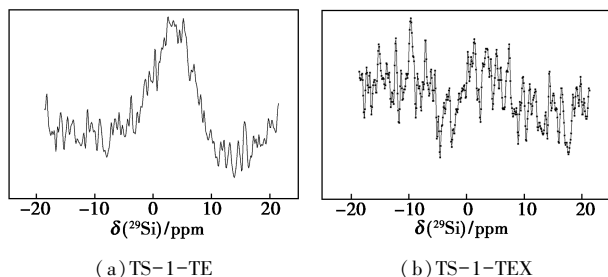
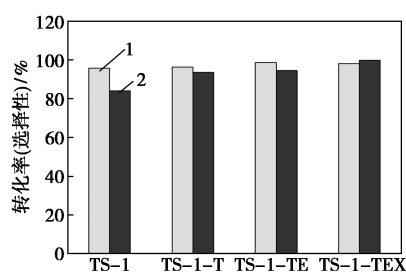


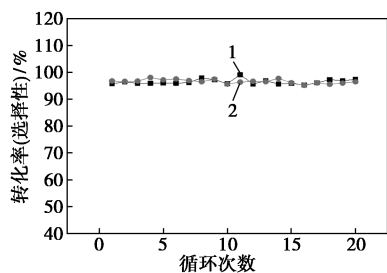
图6 分子筛样品的 ^{29}Si 核磁共振谱图

2.4 分子筛催化烯丙基氯环氧化反应性能

使用上述催化剂样品评价烯丙基氯环氧化反应结果如图7所示。模板剂碱处理使得TS-1分子筛表面物种溶解,介孔的产生使得反应的传质环境得到了改善,使用TS-1-T催化反应所获得的烯丙基氯转化率和环氧丙烷选择性提高。经过硅烷化处理, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi}(\text{OSi})_3$ 物种引起的分子筛表面的疏水性有利于烯丙基氯环氧化反应的进行,TS-1-TE催化反应所得的烯丙基氯转化率和环氧丙烷选择性分别达到了94.58%和98.68%。硅烷化的分子筛样品经过焙烧,其表面的甲基被氧化,更多的钛物种以 $(\text{SiO})_4\text{Ti}$ 的形式出现,这意味着活性中心的增加,所以TS-1-TEX催化反应所得的烯丙基氯转化率上升至99.71%。在釜式反应器中,经过了20次的重复使用,TS-1-TEX催化剂的性能都没有出现明显的衰减,说明催化剂具有较高的稳定性。



(a) 烯丙基氯的转化率和环氧丙烷的选择性



(b) TS-1-TEX催化循环试验结果(20 h)

1—转化率;2—选择性

图7 分子筛样品催化烯丙基氯环氧化反应结果

3 结论

经过碱处理,TS-1分子筛表面的硅物种发生溶解,在模板剂TPAOH的诱导下与表面的钛物种发生缩合形成了新的硅物种,并形成了介孔结构。经过硅烷化处理,TS-1分子筛的表面引入了 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi}(\text{OSi})_3$ 物种,分子筛催化烯丙基氯环氧化反应的转化率和选择性均提高。硅烷化处理之后的样品经过焙烧,分子筛表面的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi}(\text{OSi})_3$ 物种被空气氧化,转变为 $(\text{SiO})_4\text{Ti}$ 物种,这使得催化剂所催化的环氧化反应中烯丙基氯的转化率进一步提高,并且催化剂具有较高的稳定性。

参考文献

- [1] 毛憬博,刘民,李鹏,等.TPAOH改性的微米TS-1表征及其催化性能[J].燃料化学学报,2008,36(4):484-488.
- [2] 肖昱,刘湛,余申,等.具有高活性六配位Ti物种的多级孔TS-1分子筛的合成及应用[J].石油学报(石油加工),2024,40(5):1157-1167.
- [3] Masaru O, Shin-ya S, Junko T, et al. Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution [J]. Chemistry Letters, 2000, 29(8): 882-883.
- [4] Groen J C, Peffer L A A, Moulijn J A, et al. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 69(1): 29-34.
- [5] Johan C Groen, Tsuneji Sano, Jacob A Moulijn, et al. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions [J]. Journal of Catalysis, 2007, 251(1): 21-27.
- [6] Sonia Abello, Adriana Bonilla, Javier Perez-Ramirez. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 364(1-2): 191-198.
- [7] Wavier Perez-Ramirez, Danny Verboekend, Adriana Bonilla, et al. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators [J]. Adv Funct Mater, 2009, 19(24): 3972-3979.
- [8] Robert R Sever, Rafael Alcala, James A Dumesic, et al. Vapor-phase silylation of MCM-41 and Ti-MCM-41 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 66(1): 53-67.
- [9] Markus Widenmeyer, Stefan Grasser, Klaus Kohler, et al. TiOx overlayers on MCM-48 silica by consecutive grafting [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 44: 327-336.
- [10] Maria Virginia Cagnoli, Sandra Graciela Casuscelli, Ana Maria Alvarez, et al. Ti-MCM-41 silylation: Development of a simple methodology for its estimation Silylation effect on the activity and selectivity in the limonene oxidation with H_2O_2 [J]. Catalysis Today, 2005, 107: 397-403.
- [11] Capel-Sanchez M C, Campos-Martin J M, Fierro J L G. Silylation of titanium-containing amorphous silica catalyst: Effect on the alkenes

- epoxidation with H_2O_2 [J]. *Catalysis Today*, 2010, 158 (1): 103–108.
- [12] Yang B T, Cui T X, Zhou Y Y. Preparation of an extra-large pore titanate with 14×12 -ring channels and its catalytic performance in epoxidation [J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28: 171–181.
- [13] Yang Q H, Wang S L, Lu J Q, *et al.* Epoxidation of styrene on Si/Ti/SiO₂ catalysts prepared by chemical grafting [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 194: 507–514.
- [14] 李学峰, 张立科, 高焕新, 等. 不同硅烷对 HMS 介孔分子筛甲基接枝的对比研究 [J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(2): 173–178.
- [15] Wai Phyu Thin, Jiang Pingping, Shen Yirui, *et al.* Entrapment of peroxophosphotungstate in SBA-15 by silylation and its catalytic efficiency in the epoxidation of soybean oil [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2020, 596: 117537.
- [16] Matteo Guidotti, Rinaldo Psaro, Isabelle Batonneau-Gener, *et al.* Heterogeneous catalytic epoxidation: High limonene oxide yields by surface silylation of Ti-MCM-41 [J]. *Chem Eng Technol*, 2011, 34 (11): 1924–1927.
- [17] Yuan Qingchun, Hagen Anke, Roessner Frank. An investigation into the Ti-grafting structure on MCM-41 and epoxidation catalysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 303(1): 81–87.
- [18] Peña M L, Dellarocca V, Rey F, *et al.* Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: A comparison between silylated and calcined catalysts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44: 345–356.
- [19] Lin Kaifeng, Wang Lifeng, Meng Fanyan, *et al.* Formation of better catalytically active titanium species in Ti-MCM-41 by vapor-phase silylation [J]. *J Catalysis*, 2005, 235(2): 423–427.
- [20] 倪晓磊, 刘靖, 王安杰, 等. 改性 Ti-MCM-41 催化剂对过氧化氢异丙苯环氧化丙烯反应的影响 [J]. *石油化工*, 2016, 45(9): 1050–1054.
- [21] 李惠云, 华伟明, 王绍梅, 等. 介孔分子筛的表面硅烷化与疏水性 [J]. *应用化学*, 2006, 23(10): 1124–1128. ■

(上接第 233 页)

- [7] Marzieh G, Somboon C, Zhou K, *et al.* One-step synthesis of stereopure L,L-lactide from L-lactic acid [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 114: 33–36.
- [8] Wang L, Wang Y, Liu S, *et al.* Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol over binary zinc-yttrium oxides [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 9(4): 45–49.
- [9] 易华燕, 尚书勇, 梅丽, 等. 碳酸二甲酯生产工艺综述 [J]. *广东化工*, 2010, 37(9): 63–65.
- [10] Jagtap S R, Bhor M D, Bhanage B M. Synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol using poly-4-vinyl pyridine as a novel base catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(9): 1928–1931.
- [11] 潘鹤林, 于水. 酯交换法合成碳酸二甲酯研究 [J]. *化学工业与工程*, 1998, 15(2): 17–21.
- [12] 王福君, 郭世卓. 碳酸二甲酯的生产和应用 [J]. *石油化工技术经济*, 2003, 19(2): 40–44.
- [13] 常雁红, 杨彩虹, 李文彬, 等. 非均相酯交换法合成碳酸二甲酯的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(6): 566–569.
- [14] 汪艳飞, 黄宝华, 方岩雄, 等. 醇酸酯化反应催化剂研究进展 [J]. *广东化工*, 2007, 34(7): 62–66.
- [15] 张立庆, 朱仙良, 朱鸣航. 碳酸二甲酯—甲醇二元体系汽液平衡数据的推算与关联 [J]. *计算机与应用化学*, 2001, (3): 285–286.
- [16] 焦子华, 周传光, 赵文. 稳态反应精馏过程的数学模型及算法研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2004, 21(4): 308–312.
- [17] 孙兰义. 化工流程模拟实训 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [18] 魏静, 解新安, 丁年平, 等. UNIFAC 基团贡献法研究及应用进展 [J]. *当代化工*, 2008, 37(6): 659–665. ■

(上接第 238 页)

- [13] Ahad Hanifpour, Naeimeh Bahri Laleh, Ali Mohebbi, *et al.* Oligomerization of higher α olefins to poly(α olefins) [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31: 107–126.
- [14] 马跃峰, 许健, 蒋海珍, 等. 茂金属催化体系下煤制 α -烯烃制备低黏度 PAO 基础油的工艺研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 6(6): 32–36.
- [15] 王秀绘. 聚 α -烯烃润滑油基础油现状分析 [J]. *精细石油化工进展*, 2019, 20(5): 26–29.
- [16] 金树余, 丁洪生, 张冬梅, 等. α -烯烃齐聚制 PAO 催化剂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2011, 40(11): 2012–2014.
- [17] 孙进贺, 贾永忠. 类离子液体及其应用 [J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46(12): 1317–1329.
- [18] Hu P C, Wang Y D, Meng X H, *et al.* Isobutane alkylation with 2-butene catalyzed by amide-AlCl₃-based ionic liquid analogues [J]. *Fuel*, 2017, 189: 203–209.
- [19] Prabhu S R, Dutt G B. How does the alkyl chain length of an ionic liquid influence solute rotation in the presence of an electrolyte? [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(51): 13118–13124.
- [20] 韩金玉, 黄鑫, 王华, 等. 绿色溶剂离子液体的性质和应用研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2005, 22(1): 5–8. ■