

# 介孔材料 HMS 的改性及在催化反应中的应用

白永燕, 陈平\*

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**六方介孔硅 HMS 介孔分子筛具有合成方法简单、条件温和、较大孔径、高比表面、水热稳定性高、很强的吸附和扩散能力和丰富的表面羟基等优良性能, 可作为载体或催化剂应用于许多有机化学反应中, 特别是应用在大分子尺寸的有机反应中。详细地综述了近 10 年来 HMS 介孔材料通过单一金属、复合金属和酸碱改性及其改性后 HMS 在催化反应中的应用, 并对其今后的研究方向进行了展望。

**关键词:** HMS; 介孔分子筛; 改性; 金属; 复合金属

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0054-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.014

## Modification of mesoporous material HMS and its application in catalytic reaction

BAI Yong-yan, CHEN Ping\*

(School of Chemistry and Material Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) has the advantages of simple synthesis process, mild reaction conditions, a larger pore size, high specific surface, high hydrothermal stability, strong adsorption and diffusing capacity. It can be applied in many organic reactions as support or catalyst, especially for large molecular compounds. The HMSs modified by single metal, complex metal, acid and base are reviewed in detail. The applications of the modified HMSs in the heterogeneous catalytic reactions are also highlighted. The research directions of HMS in the future are prospected.

**Key words:** HMS; mesoporous molecular sieve; modification; metal; composite metal

HMS 为六方介孔结构的二氧化硅, 是在室温条件下, 由中性的长碳链伯胺 ( $C_{12} \sim C_{18}$ ) 作模板剂, 与无机物正硅酸四乙酯 (TEOS) 通过氢键自组装合成。其比表面积高达  $1\ 000\ m^2/g$  以上, 孔径  $2 \sim 4\ nm$ ; 孔道尺寸短、连通性好、吸附量大、扩散性能更优越, 而且制备所用试剂廉价易得, 模板剂可通过溶剂萃取回收再利用, 故使 HMS 成为近年来研究介孔硅材料的重要方向之一<sup>[1]</sup>。

然而, 纯硅骨架的 HMS 呈中性, 无催化活性, 使其在催化领域中的应用受到限制。可通过在 HMS 骨架中引入各种活性中心进行改性, 以得到新型、高效的催化材料。例如, 可以引入金属和非金属、无机酸碱等对其骨架结构、孔道尺寸以及内外表面进行修饰与改性, 赋予其不同的催化活性<sup>[2]</sup>。本文中将近 10 年来 HMS 的改性及在催化反应中的应用做一综述。

## 1 单一金属改性及应用

根据金属的催化作用不同, 金属改性后的 HMS (M-HMS) 应用在不同的催化反应中。

### 1.1 Ti-HMS

最早对 HMS 进行改性的就是 Ti<sup>[3]</sup>。以  $Ti(iso-OC_3H_7)_4$  为活性组分制备 Ti-HMS, 应用于苯氧化生成酚及 2,6-二叔丁基酚氧化为醌的反应中, 具有良好的催化活性。由钛酸丁酯  $Ti(n-OC_4H_9)_4$  制备的 Ti-HMS 分子筛用于催化丙烯环氧化、1-丁烯环氧化及异丙苯氧化反应中。在过氧化氢异丙苯 (CHP) 的氧化下, 前两者的催化活性较高, CHP 的转化率分别为 96.5% 和 95.4%, 相应的环氧化物物的选择性则分别为 97.2% 和 98.2%。而异丙苯氧化, 其转化率只有 17.8%, CHP 的选择性为 58.2%, 催化活性明显低于前两者<sup>[4]</sup>。丁琳等<sup>[5]</sup> 分别以  $Ti(n-$

收稿日期: 2016-02-14; 修回日期: 2016-09-11

基金项目: 辽宁省自然科学基金(201202128)

作者简介: 白永燕(1991-), 女, 硕士生; 陈平(1963-), 女, 博士, 教授, 主要从事绿色有机催化、有机新材料合成研究, 通讯联系人, 024-56865092, chenping-fs@sohu.com。

$\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  和  $\text{TiCl}_4$  为钛源,采用水热和气相接枝法制备了 Ti-HMS,同时用六甲基硅氮烷对上述 Ti-HMS 进行甲基接枝改性。结果表明,制得的 Ti-HMS 具有介孔材料特征,Ti 主要以四配位存在于 HMS 骨架中,经甲基接枝的 Ti-HMS 疏水性增强。在丙烯环氧化反应中,甲基接枝的催化剂表现出较高的活性,产物的选择性高于 96%。

Ti-HMS 也具有良好的光催化活性。例如以  $\text{Ti}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$  制备的 Ti-HMS,光催化降解苯的活性高于商业的  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ ,活性和稳定性也大大增强<sup>[6]</sup>,在光催化降解方面具有潜在的应用。

## 1.2 Al-HMS

与金属 Ti 比较,铝也具有催化活性且价格便宜。由  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  制备的 Al-HMS 具有典型的介孔结构,Al 进入到 HMS 骨架中<sup>[7]</sup>,将其应用到 2-萘甲醚与乙酸酐的傅-克酰基化反应中,优化条件下,2-萘甲醚转化率可达 25.3%,2-甲氧基-1-萘乙酮的选择性达 85.8%,且催化剂可再利用;也可以利用异丙醇铝制备一系列不同 Si/Al 的 Al-HMS 固体酸催化剂,并催化甲醇脱水制二甲醚<sup>[8]</sup>。与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂相比,硅/铝比分别为 5 和 10 的 Al-HMS 表现出更高的催化活性,其中 Al-HMS-10 的催化效果最好,转化率达 89%,选择性 100%。

## 1.3 V-HMS

近年来,V-HMS 介孔分子筛的研究受到重视。Setnička 等<sup>[9]</sup>以乙酰丙酮钒  $\text{VO}(\text{acac})_2$  为 V 源,通过浸渍和原位合成法制得  $\text{VO}_x\text{-HMS}$  催化剂,并催化正丁烷氧化脱氢(ODH)制烯烃。产物以 1,3-丁二烯为主,选择性达 30% 以上,其中原位合成法生成  $\text{C}_4$  烯烃的总选择性达到 65% 以上,比浸渍法高 10%,产物的选择性随钒含量的增加而降低;由偏钒酸铵合成的六方介孔 V-HMS 在催化苯羟基化反应中也显示良好的催化活性,苯酚的收率达 18.6%,选择性达 100%<sup>[10]</sup>。

## 1.4 Fe-HMS

贾丽华等<sup>[11]</sup>以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为 Fe 源,合成具有均一孔径的 Fe-HMS。煅烧后  $\text{Fe}^{3+}$  主要以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形式存在于分子筛骨架中。该催化剂在  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化苯甲醇液相催化反应中具有良好的催化活性,适宜的条件下,苯甲醇的转化率为 65.1%,苯甲醛的选择性为 74.6%。

## 1.5 Co-HMS

Shrikant 等<sup>[12]</sup>以乙酰丙酮钴  $\text{Co}(\text{acac})_2$  为 Co 源,分别采用水热法和后合成法制备了 Co 含量不

同的 Co-HMS,该材料具有典型的蠕虫状六方介孔结构,以  $\text{Co}^{2+}$  形式存在于骨架中。将其催化乙苯的液相氧化反应,以质量分数 70% 过氧化氢叔丁醇(TBHP)为氧化剂,无溶剂的条件下,钴含量较低时仍具有较高的催化活性,产物以苯乙酮为主,副产物为苯甲醛和苯甲酸,1 g 乙苯在 1.22 g TBHP、0.05 g 催化剂作用下,于 80℃ 反应 24 h,转化率达 49.5%,苯乙酮的选择性为 60%。浸出实验表明,水热法合成的 Co-HMS 催化活性更高、更稳定,没有活性组分流失。

## 1.6 Zn-HMS

Zn-HMS 也可以应用在氧化反应中。分别以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  为 Zn 源合成不同 Zn 含量的 Zn-HMS 并应用到噻吩氧化反应中。适量的 Zn 引入到 HMS 骨架中,使之具有很高的催化活性,大量的 Zn 将破坏其介孔结构。其中,以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  作为 Zn 源合成的 Zn-HMS 催化活性最好<sup>[13]</sup>。

## 1.7 W-HMS

以  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为钨源,通过直接法合成了 W-HMS<sup>[14]</sup>,结果表明,钨高度地分散于催化剂的骨架中,提供了较多的酸中心,有利于环戊烯的催化氧化。在优化的条件下,环戊烯的转化率可达 100%,戊二醛收率为 76.3%。

## 1.8 Cu-HMS

利用铜的还原性,可以制备铜改性的 HMS 催化材料。Yin 等<sup>[15]</sup>采用离子交换法,利用氨水调节溶液的  $\text{pH}=9$ ,分别以  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{AC})_2$  和  $\text{CuCl}_2$  为前驱体制备了 Cu-HMS,并应用于草酸二甲酯加氢制乙二醇反应中。前驱体种类对 Cu-HMS 的结构和  $\text{Cu}^{2+}$  的负载量有很大的影响。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  的交换量最大,接近理论值,而  $\text{CuCl}_2$  的交换量最小。交换量体现了载体和前驱体间的分子作用力,分子作用力越大,活性组分越不易流失,交换量就越大,催化活性就越高。其中  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  为前驱体制备的 Cu-HMS 催化活性最高,在优化条件下乙二醇的产率达 98%。

## 1.9 稀土和贵金属改性 HMS

除上述常用的金属改性外,还有稀土金属、金、银等贵金属改性 HMS,应用在催化反应中,也取得了较好的效果。

Saladino 等<sup>[16]</sup>以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为 Ce 源,采用湿浸渍法,在酸性条件下制备了 Ce/Si 比为 0.02~0.30 的 Ce-HMS。Ce-HMS 仍保持 HMS 的六方介孔结构,但比表面积及孔容有所减小。Ce 的

负载量较少时, Ce 位于介孔孔道内, Ce 的负载量较多时, 部分 Ce 在 HMS 的孔道外, 覆盖在其表面, 阻塞了部分孔道尺寸。该催化剂催化乙醇部分氧化制乙醛, 同时有脱水产物烯烃的生成。乙醇的转化率受反应温度的影响最大, 低负载量的 Ce-HMS 催化活性较高; 以  $\text{HAuCl}_4$  为 Au 源, 采用浸渍法和直接法制备的 Au-HMS 催化苯甲醇选择性氧化制苯甲醛, 浸渍法制备的 Au-HMS 活性最好<sup>[17]</sup>; Zhang 等<sup>[18]</sup>以  $\text{AgNO}_3$  为 Ag 源, HCHO 为还原剂, 采用后组装和原位合成制备了 Ag-HMS 催化剂。HCHO 不仅作为还原剂, 也是“结构调节剂”, 对 Ag 在 HMS 上形成的纳米颗粒大小有很大的影响。该催化剂催化 CO 与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{CO}_2$ , 催化活性主要与材料的粒径大小和结构性质有关, 催化效果最好的是 Ag 颗粒尺寸为 4.5 nm 的催化剂。

## 2 复合金属的改性及应用

复合金属能改善单一金属催化作用的不足, 提高催化活性。王广建等<sup>[19]</sup>以  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为 Cu 源, 利用浸渍法, 将 Cu 负载在 Ti-HMS, 制备了 Cu/Ti-HMS 催化剂并应用在催化苯并噻吩氧化脱硫反应中。其中, Cu 以 CuO 的形式分散于分子筛的表面, CuO 的  $\pi$  键复合配位吸附作用将苯并噻吩更好地吸附到分子筛表面, 保证在 Ti 活性中心上的催化氧化反应顺利完成。Ti、Cu 的协同作用是导致脱硫率提高的因素之一。再生实验表明, 由于表面负载 CuO 的流失和分子筛结构的坍塌, 再生次数越多, 催化剂的催化效果越差; 同样的方法, 将  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  负载到 Ti-HMS 上, 制得 Ga/Ti-HMS 催化剂, 其中 Ga 很好地分散在 Ti-HMS 的外表面, 大大地提高了催化剂的酸性。该催化剂催化邻二甲苯加氢异构化为间二甲苯和对二甲苯, 但并未有芳环的加氢产物生成, 证明该催化过程是分子内的反应。Ga/Ti-HMS 的酸性对邻二甲苯转化时的选择性有很大的影响, Bronsted 酸的增加可以增加对二甲苯的产率<sup>[20]</sup>; 此外, 同样的方法, 以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为活性组分, 分别制备了 Co/HSM、Fe/HSM 和 Co-Fe/HMS 催化剂并应用于费-托 (Fischer-Tropsch) 合成中。结果表明, 与单一金属比较, Co-Fe/HMS 具有最高的催化活性和  $\text{C}_3$  烃与乙醇的选择性, 而  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  烃的含量却较低, 其中  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  组分中, 烯烃的含量也比较高, 表明复合金属改性的 Co-Fe/HMS 具有较高的链增长能力<sup>[21]</sup>;

与负载方法比较, 直接合成法制得的催化剂更稳定。以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  活性组分, 利用直接合成法制得 Cu 含量不同的 Fe/Cu-HMS 催化剂。结果表明, Fe、Cu 能很好地分散在分子筛骨架中而不改变其介孔结构。以 Fe 与 Cu 摩尔比为 50 的 Fe/Cu-HMS 为催化剂, 催化苯甲醇液相氧化, 当  $n(\text{苯甲醇}):n(\text{过氧化氢})$  为 1:2,  $80^\circ\text{C}$  下反应 4 h, 苯甲醇转化率可达 69.9%, 苯甲醛选择性达到 90.0%<sup>[22]</sup>, 高于单一组分的催化效果<sup>[11]</sup>。催化剂具有良好的催化活性及重复使用性; 通过共合成法制备的一系列 Cu 含量不同 Cu-V-HMS 催化剂, 用于催化苯的羟基化反应, 与 V-HMS 相比, Cu 的添加提高了吸附苯的能力和催化剂中钒的氧化还原能力, 其中,  $\text{Cu}_{0.90}\text{-V-HMS}$  的催化活性最好, 且该催化剂表现出很好的重复利用性<sup>[23]</sup>。Testa 等<sup>[24]</sup>以  $\text{PdCl}_2$  为 Pd 源,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为 Au 源,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  为 Re 源, HMS 或 Ti/HMS 为载体, 制备了 Pd-HMS、Pd/Re-HMS、Pd/Au/Ti-HMS 等不同单金属和双金属的催化剂。将所制备的催化剂应用于  $\gamma$ -戊酮酸加氢制  $\gamma$ -戊内酯反应中, 反应进行 1 h,  $\gamma$ -戊酮酸的转化率和  $\gamma$ -戊内酯的选择性都可达到 100%。通过不同催化剂的催化活性的对比, 证明了 Pd 和 Ti 含量不同的金属间化合物  $\text{Pd}_x\text{Ti}_y$  在  $\gamma$ -戊酮酸加氢反应中可提高催化剂的活性。由于特殊的反应条件与 Au 和 Ti 在 Pd 上的协同效应, 有利于  $\text{Pd}_x\text{Ti}_y$  合金的形成。

多组分复合将有利于发挥更好的催化活性, 以  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$  为复合组分, 制备了 NiMoS/HMS-Al 和硫化 NiMo/P/Al-HMS 催化剂, 用于催化二苯并噻吩的加氢脱硫 (HDS) 和喏唑的加氢脱氮 (HDN) 反应<sup>[25]</sup>。结果表明, HDS 和 HDN 是竞争反应, 所有含 P 催化剂的活性高于不含 P 的催化剂, 当 HDS 和 HDN 同时进行, 催化剂中含 1% 的 P 对 HDS 表现出很好的催化活性, 而对 HDN 却有较好的抑制作用。

## 3 酸、碱改性 HMS 及其应用

上述金属改性的 HMS 催化材料随着金属成分不同, 应用于不同的催化反应中。其中应用于酸催化反应中的金属改性 HMS 主要形成的是路易斯酸, 但对某些需要强催化活性和酸性中心的反应来说, 经上述改性的催化剂活性仍显不够。为此, 人们尝试着利用一些功能强、酸性高的活性组分对 HMS 进

行改性,以实现其高催化活性的目的,杂多酸就具备这一特点。

Benadji 等<sup>[26]</sup>将一系列  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  杂多酸负载在 HMS 纯硅介孔分子筛,表征结果显示,杂多酸能够很好地分散在 HMS 介孔材料中,而且完整地保留了杂多酸最初的 Keggin 结构,比自由酸更加稳定。将其应用到丙烯氧化反应中,可以提高杂多酸的催化活性(包括活性和选择性等)。而磷钨酸( $PW_{12}$ )负载 HMS 分子筛催化模拟柴油中苯并噻吩的氧化脱硫性能结果显示, $PW_{12}/HMS$  催化剂用于氧化脱硫反应时表现出较高的催化活性, $PW_{12}$  负载量为 30% 的催化剂用量 0.15 g、乙腈为萃取剂,预氧化时间 6 min、 $n(H_2O_2):n(S)$  为 8、模拟柴油 10 mL、60℃ 下反应 60 min,脱硫率达 97.81%。该催化剂将分子筛与杂多酸的优势结合起来,既具 HMS 的骨架特性又有  $PW_{12}$  的催化性能<sup>[27]</sup>。

以上杂多酸负载 HMS 虽可提高催化效率,但活性组分易从载体上溶脱,导致其催化性能下降,催化剂寿命缩短。

为避免上述问题,可通过原位合成(也称一步法合成)直接将杂多酸加入合成体系中,得到经杂多酸改性的分子筛或介孔材料。周晓等<sup>[28]</sup>利用一步法合成了 HPW 改性 HMS(HPW-HMS),同时利用微波辅助有机溶剂萃取的方法,在较低温度下脱出模板剂。该催化剂应用于苯甲醚的酰化反应中,取得了良好的效果,活性组分 HPW 没有溶脱现象,催化剂可重复再利用;上述催化剂催化油品氧化脱硫也取得了良好的效果。Li 等<sup>[29]</sup>以这种原位法合成的 HPW-HMS 为催化剂,加入二苯并噻吩制成模拟油,进行氧化脱硫反应研究,产率可达到 99% 以上。其中,原位法合成的 HPW-HMS 催化活性高于浸渍法制备的催化剂。

与酸改性 HMS 比较,碱改性的 HMS 催化材料的研究比较少。Pineda 等<sup>[30]</sup>以氨丙基三甲基硅烷为氨源,制备了氨负载量为 5% ~ 30% 的  $NH_2$ -HMS,通过微波辅助,催化环己酮与氰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应,探究了该催化剂的最佳用量及最优化微波参数。结果表明,通过微波辐射碱催化,较短的时间内便实现了缩合产物的高选择性;低负载量 HMS-5%  $NH_2$  的活性最好,原因是氨的负载量高于 10%,HMS 材料的孔径、孔容和比表面有很大程度的降低。在微波辅助条件下, $NH_2$ -HMS 催化 2-环己烯-1-酮与硝基甲烷的 Michael 加成反应,反应物的转化率和目标产物的选择性都很高。

## 4 结语和展望

介孔 HMS 具有较大孔径、高比表面、高热稳定性、很强的吸附能力和丰富的表面羟基等优良性能,已引起国内外相关领域的高度关注。为进一步提高其催化活性,使之应用范围更广,就需对其进行更深入地研究。目前利用碱对 HMS 改性的报道不多,可进行该领域的研究;多金属多组分改性研究,如贵金属与普通过渡金属复合改性,既节省成本,又提高催化活性;可考虑将酸性较强的杂多酸与金属复合,将杂多酸的强酸性与某些金属的特殊性质结合,同时降低杂多酸的酸性,降低催化剂的失活;另外,具有较强催化作用的微孔分子筛与其复合制备微孔-介孔分子筛应用在择型催化反应中,也是其未来改性的方向之一。预计在不久的将来,改性 HMS 分子筛在多个领域将充分发挥其高效的催化性能,不断涌现新的研究成果。

## 参考文献

- [1] Martínez-González S, Gómez-Avilés A, Martynyuk O, et al. Selective oxidation of 1-octanol over gold supported on mesoporous metal-modified HMS: The effect of the support [J]. *Catalysis Today*, 2014, 227: 65 - 70.
- [2] 雷晓菊,王君,郝红,等.介孔材料的制备及应用研究[J].*硅酸盐通报*,2014,33(10):2534-2540.
- [3] Tanev P T, Chlbwe M, Pinnavaia T J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds[J]. *Nature*, 1994, 368(6469): 321 - 323.
- [4] 陈玮娜,吴美玲,周灵杰. Ti/HMS 和 Ti/MSU 催化剂制备、表征及催化性能研究[J]. *精细石油化工*, 2015, 32(2): 1 - 4.
- [5] 丁琳,金国杰,高焕新,等.含 Ti 的 HMS 介孔材料催化剂及其对丙烯环氧化催化性能的研究[J]. *分子催化*, 2014, 28(4): 303 - 311.
- [6] Zhuang Y, Song H Y, Li G, et al. Ti-HMS as a single-site photocatalyst for the gas-phase degradation of benzene[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(22): 2491 - 2493.
- [7] Chen P, Wang W, Zhai Y. Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene with acetic anhydride over Al-HMS[J]. *Journal of Porous Materials*, 2014, 21(4): 441 - 448.
- [8] Sabour B, Peyrovi M H, Hamoule T, et al. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(1): 222 - 227.
- [9] Setnička M, Bulánek R, Čapek L, et al. n-Butane oxidative dehydrogenation over  $VO_x$ -HMS catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 344(1): 1 - 10.
- [10] 尹计深,贾丽华,郭祥峰,等.钒改性六方介孔硅分子筛催化苯羟基化制苯酚[J]. *应用化学*, 2012, 29(1): 57 - 62.
- [11] 贾丽华,张森,宋贺,等.铁改性 HMS 催化氧化苯甲醇合成苯甲

- 醛[J]. 化工学报, 2009, 60(9): 2210-2214.
- [12] Shrikant S, Bhoware, Shylesh S, *et al.* Singh Cobalt-containing hexagonal mesoporous molecular sieves (Co-HMS): Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 255(1/2): 123-130.
- [13] Wang G J, Zeng N. Preparation and Catalytic Properties of Zn-HMS Molecular Sieves [J]. Advanced Materials Research, 2012, 560: 300-304.
- [14] 杨新丽, 戴维林, 范康年. 新型 W-HMS 催化剂的直接合成、表征及催化性能[J]. 石油化工, 2011, 40(1): 23-28.
- [15] Yin A, Guo X, Fan K, *et al.* Influence of copper precursors on the structure evolution and catalytic performance of Cu/HMS catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 377(1): 128-133.
- [16] Saladino M L, Martino D F C, Kraleva E, *et al.* Effect of the cerium loading on the HMS structure. Preparation, characterization and catalytic properties[J]. Catalysis Communications, 2013, 36: 10-15.
- [17] Ma C Y, Cheng J, Wang H L, *et al.* Characteristics of Au/HMS catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. Catalysis Today, 2010, 158(3): 246-251.
- [18] Zhang X, Qu Z, Jia J, *et al.* Ag nanoparticles supported on wormhole HMS material as catalysts for CO oxidation: Effects of preparation methods[J]. Powder Technology, 2012, 230: 212-218.
- [19] 王广建, 张金龙, 杨志坚, 等. Cu/Ti-MCM-41, Cu/Ti-HMS 的制备表征与脱硫性能[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(3): 578-584.
- [20] Zepeda T A, Infantes-Molina A, de Leon J N D, *et al.* Synthesis and characterization of Ga-modified Ti-HMS oxide materials with varying Ga content[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 397: 26-35.
- [21] Braganca L, Ojeda M, Fierro J L G, *et al.* Bimetallic Co-Fe nano-crystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 423: 146-153.
- [22] 乔广伟, 徐丹, 贾丽华, 等. Fe/Cu-HMS 分子筛选择性催化氧化苯甲醇的研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(5): 655-659.
- [23] Hu L, Yue B, Chen X, *et al.* Direct hydroxylation of benzene to phenol on Cu-V bimetal modified HMS catalysts[J]. Catalysis Communications, 2014, 43: 179-183.
- [24] Testa M L, Corbel-Demilly L, La Parola V, *et al.* Effect of Au on Pd supported over HMS and Ti doped HMS as catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone [J]. Catalysis Today, 2015, (257): 291-296.
- [25] Zepeda T A, Pawelec B, Obeso-Estrella R, *et al.* Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 569-579.
- [26] Benadji S, Eloy P, Leonard A, *et al.* Characterization of  $H_{3+x}PMO_{12-x}V_xO_{40}$  heteropolyacids supported on HMS mesoporous molecular sieve and their catalytic performance in propene oxidation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 154: 153-163.
- [27] 王广建, 韩亚飞, 褚衍佩, 等. HMS 分子筛负载磷钨酸催化剂的制备及其脱硫性能[J]. 石油化工, 2015, 44(3): 319-325.
- [28] 周晓, 张亚洲, 王伟, 等. 磷钨酸原位改性 HMS 催化苯甲醚乙酰化反应[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2013, 33(2): 1-5.
- [29] Li B, Ma W, Liu J, *et al.* Synthesis of the well-ordered hexagonal mesoporous silicate incorporated with phosphotungstic acid through a novel method and its catalytic performance on the oxidative desulfurization reaction [J]. Catalysis Communications, 2011, 13(1): 101-105.
- [30] Pineda A, Balu A M, Campelo J M, *et al.* Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions[J]. Catalysis Communications, 2013, 33: 1-6. ■

## 朗盛宣布计划收购美国科聚亚公司

朗盛 (FRA: LXS) 宣布计划收购美国科聚亚公司 (NYSE: CHMT), 全球优质阻燃剂和润滑油添加剂的主要供应商之一。凭借这一朗盛历史上最大的收购项目, 公司将建立自己的添加剂产品组合, 成为该新兴市场中的世界领先者之一。

目前双方已签订最终收购协议。在此协议下, 科聚亚公司的股东将获得已发行普通股每股 33.5 美元的现金, 较 2016 年 9 月 23 日的股市收盘价 28.18 美元溢价 18.9%。此次交易的公司值约 24 亿欧元, 交易将由朗盛主要通过优先和混合债券融资, 以及现有的流动资产实现。此次交易预计将于 2017 年年中完成, 在此前需通过科聚亚股东批准, 必要的管理审批和其他若干常规融资完成条件。

科聚亚公司总部位于宾夕法尼亚州费城, 在全球 11 个国家拥有 20 个生产基地, 大约 2 500 名员工。公司报告显示前 4 个季度销售总额约 15 亿欧元, 息税折旧及摊销前利润为 2.45 亿欧元 (EBITAD 息税折旧及摊销前利润率约 16%)。科聚亚公司的收入约有 45% 来自北美地区。除了添加剂, 科聚亚的产品组合还包括聚氨酯橡胶和有机金属化合物。

对朗盛而言, 收购科聚亚后第一个财年的每股收益将有所提高, 到 2020 年, 年度协同收益预计将达到约 1 亿欧元。此次收购, 朗盛支出 7 倍于目前的企业价值, 其中包括此次收购的协同效益, 达到了包含协同效益在内 7~9 倍的目标。(赖怡蓉)