

• 研究论文 •

## 化学气相沉积法制备 Ti/HMS 催化剂及甲基接枝改性

李学峰<sup>a</sup> 王宏胜<sup>a</sup> 高焕新<sup>\*b</sup> 陈庆龄<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 许昌学院化学化工学院 许昌 461000)

(<sup>b</sup> 中国石化上海石油化工研究院 上海 201208)

**摘要** 用化学气相沉积法制备了 Ti/HMS 介孔分子筛催化剂, 并对其进行了甲基接枝改性. 用 XRD、N<sub>2</sub>-吸附、ICP-AES、FTIR、UV-vis 和 <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR 等手段对样品进行了表征, 考察了催化剂的丙烯环氧化性能. 结果表明: 气相沉积法载钛和接枝改性减小了 HMS 分子筛表面的孔径和比表面, 但是分子筛的介孔特征仍然保持; 随着沉积时间的增加 (0.5~2 h), 催化剂的钛含量逐渐增加, 催化活性也随之增加, 但当沉积时间超过 2 h 后, 钛含量和催化活性均保持不变; 接枝改性后催化剂的环氧化活性和选择性均显著提高; 气相沉积法合成 Ti/HMS 比水热法合成 Ti-HMS 具有更高的环氧化催化活性.

**关键词** Ti/HMS 催化剂; 化学气相沉积; 甲基接枝; 丙烯环氧化

## Ti/HMS Catalysts Prepared by the Chemical Vapor Deposition Method and Modified by Methyl-grafting

Li, Xuefeng<sup>a</sup> Wang, Hongsheng<sup>a</sup> Gao, Huanxin<sup>\*b</sup> Chen, Qingling<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering of Xuchang University, Xuchang 461000)

(<sup>b</sup> Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208)

**Abstract** Ti/HMS mesoporous sieve catalysts were prepared by a chemical vapor deposition method (CVD) and modified by methyl-grafting. The catalysts were characterized by XRD, N<sub>2</sub>-adsorption, ICP-AES, IR, UV-Vis and <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR, respectively, and evaluated by the epoxidation of propylene. It was revealed that both the mesopore size and surface area of HMS were decreased after the incorporation of titanium and methyl-grafting treatment, but the mesoporous characteristic was still maintained. Both the titanium content and epoxidation performance were increased with the deposition time (0.5~2 h), and all kept invariable after further deposition. The cumene hydroperoxide (CHP) conversion and the selectivity were all enhanced after the methyl-grafting treatment. Ti/HMS prepared by CVD displays better catalytic activity to epoxidation than Ti-HMS prepared hydrothermally.

**Keywords** Ti/HMS catalyst; chemical vapor deposition; methyl-grafting; epoxidation of propylene

Titanium silicalite-1 (TS-1)成功合成和应用于催化氧化是沸石分子筛开发和研究过程中的重要里程碑<sup>[1]</sup>. 此后, 该类材料的合成和应用研究得到了广泛关注和迅速发展. 然而, 这些沸石的孔径比较小, 对催化直径较大分子参与的反应无能为力, 而介孔分子筛的出现弥补了这一不足<sup>[2]</sup>. Hexagonal mesoporous silica (HMS)是继 Mobil

composition of matter (MCM-41)后的一类重要介孔分子筛, 具有六方规整孔道结构, 更适用于反应分子的传输; 另外, HMS可以在室温条件下合成, 热稳定性较高, 得到了广泛的应用<sup>[3]</sup>. 目前, 诸如含 Ti<sup>[3]</sup>, Co<sup>[4]</sup>, Fe<sup>[5]</sup>等杂原子的 HMS的水热合成和催化应用已有报道.

文献报道<sup>[6]</sup>, 对于水热法合成含 Ti 的分子筛时, 由

\* E-mail: ghx@sript.com.cn or snow\_mount@163.com

Received May 21, 2008; revised September 25, 2008; accepted October 21, 2008.

国家重大基础研究计划(973)项目(No. 2003CB615805)和河南省教育厅自然科学基金基础研究计划(No. 200910480014)资助项目.

于Ti源(比如钛酯)的水解可能与硅源水解速度不能良好匹配,所以大量的杂原子不容易进入骨架,容易产生较多没有活性的 $TiO_x$ ,并且相当部分的Ti活性位被包埋在催化剂体相内;而若用后合成法(沉积法)制备的Ti取代分子筛,由于大部分活性位都暴露在催化剂的表面,催化性能明显比前者(水热法合成的分子筛)高.在沉积法中,气相法由于不用溶剂、与空气隔绝(可防止Ti源 $TiCl_4$ 提前水解形成 $TiO_x$ ),所以比液相法更具有优势<sup>[7]</sup>.目前,关于气相沉积法制备Ti/HMS的研究鲜有报道.

由于纯硅介孔分子筛的孔壁处于无定型,所以表面含有较多羟基,可吸附水,不利于疏水性有机分子的接近,影响了催化性能(如环氧化、苯酚羟基化).文献报道<sup>[8]</sup>,对该类材料进行有机接枝改性可以大量消除表面羟基,使催化剂表面疏水化,可以显著提高催化活性和选择性.本课题组<sup>[9]</sup>在前期的工作中曾用水热法合成了Ti-HMS催化剂,并对其进行了甲基接枝改性,结果表明,该催化剂对环己烯/过氧化异丙苯(CHP)体系具有良好的催化性能.

本文首先用水热法合成HMS纯硅介孔分子筛,采用气相沉积法制备了Ti/HMS和甲基接枝改性的Ti/HMS催化剂,考察了不同的 $TiCl_4$ 沉积温度和接枝改性对丙烯/CHP环氧化反应催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 HMS和Ti-HMS分子筛的水热合成

纯硅HMS的合成参照文献[3]的方法,具体过程如下:将63 g去离子水、32.2 g无水乙醇和7.23 g正十六胺混合,在50 °C加热,磁力搅拌,溶解,形成溶液A,将20.83 g正硅酸乙酯缓慢倒入溶液A中,搅拌18 h,过滤,洗涤,120 °C干燥24 h,在空气中550 °C焙烧10 h,得到纯硅HMS. Ti-HMS的水热合成方法与HMS相同,只是在正硅酸乙酯中加入钛酸四正丁酯0.68 g,样品记为Ti-HMS(50)其中的“50”表示投料Si/Ti=50.

### 1.2 化学气相沉积法合成Ti/HMS

化学气相沉积法合成Ti/HMS是在内径为20 mm的石英管中进行的,用程序升温控制的管式炉加热.具体过程如下:将4 g纯硅HMS(20~40目)放入石英管中,通入干燥 $N_2$ ,升温到400 °C,干燥预处理2 h,用 $N_2$ 带入饱和 $TiCl_4$ 蒸气进行载钛处理一定时间(0.5~6 h)后,然后用 $N_2$ 在150 °C下吹扫4 h,得到Ti/HMS-*n*,其中的*n*代表沉积时间.

### 1.3 甲基接枝改性

甲基接枝改性实验是在上述同一石英管中进行的.将2 g Ti/HMS或Ti-HMS(50)(20~40目)放入石英管中,

通入干燥 $N_2$ ,升温到200 °C,干燥2 h后,用 $N_2$ 带入饱和六甲基硅氮烷蒸气,接枝处理2 h,然后用 $N_2$ 吹扫4 h,得到甲基接枝的Ti/HMS,样品记为S-Ti/HMS-*n*和S-Ti-HMS(50).

### 1.4 催化剂表征

XRD测试在Philips X'Pert MPD型X射线粉末衍射仪上进行,测定条件为:Cu K $\alpha$ 射线源,管电压40 kV,管电流30 mA.  $N_2$ 吸附实验在Mirometrics ASAP 2010型吸附仪上进行,样品在200 °C预处理3 h,比表面采用BET公式计算,孔容采用BJH方法计算.钛含量测定是在Kontron的Model S-35型ICP-AES分析仪上进行,HF溶解制样. FTIR谱图在Bruker IFS88型红外仪上摄取,分别采用本体自支撑压片(Self-supported)和KBr压片扫描.  $^{29}Si$  CP/MAS NMR谱图在Bruker MSL-400WB型核磁共振仪上摄取,化学位移以四甲基硅烷为参比. DR UV-vis测试在Perkin Elmer 555双光束漫反射光谱仪上进行,  $BaSO_4$ 为参比物.

催化剂的亲水性实验程序如下:将放有样品的称量瓶恒重,把瓶浸在饱和的NaCl水溶液中,将此系统置于恒温箱内,20 °C下平衡吸附72 h后称重.亲水性定义为:

$$H = (W_{ad} - W_0) / W_0 \times 100\%$$

其中, $W_{ad}$ 是催化剂吸水后的重量(g), $W_0$ 为催化剂吸水前的重量(g).

### 1.5 催化性能测试

催化活性评价在300 mL的不锈钢高压釜内进行,以质量浓度为10%异丙苯过氧化氢(CHP)的异丙苯溶液为氧化剂,反应液总量为70 mL;丙烯的初始压力为0.8 MPa,反应温度为70 °C,反应时间为2 h,催化剂用量为0.3 g.环氧丙烷(PO)的生成量用Hewlett Packard 5890-Plus气相色谱仪测定,配备HP-WAX毛细管柱和FID检测器,用正辛烷作内标. CHP的含量用碘量法测定. CHP的转化率和PO的选择性定义如下:

$$X_{CHP} = ([CHP]_0 - [CHP]) / [CHP]_0 \times 100\%$$

$$S_{PO} = [PO] / ([CHP]_0 - [CHP]) \times 100\%$$

其中, $[CHP]_0$ 和 $[CHP]$ 分别代表反应初始和结束时的CHP量, $[PO]$ 代表生成PO的量.所有量均以物质的量(mol)计.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $TiCl_4$ 沉积时间

图1给出了Ti/HMS的钛含量和比表面与不同沉积时间的关系.可以看出,在开始0.5~2 h的范围内引入的钛含量随沉积时间延长而逐渐增加,与之相对应的是

Ti/HMS 的比表面随之逐渐下降, 这是因为  $\text{TiCl}_4$  与 HMS 分子筛表面硅羟基键合后使介孔孔径减小, 比表面相应降低(后面表征数据也可说明这一点). 而在沉积时间超过 2 h 后, 钛含量基本不再改变, 与之对应的 Ti/HMS 的比表面也基本恒定, 说明钛引入量达到极限, 这可能是因为钛的引入量与 HMS 表面的硅羟基数量直接的对应关系. Li<sup>[10]</sup>在气相沉积法制备 Ti/SiO<sub>2</sub> 和 Wu<sup>[7]</sup>在用同法制备 Ti/MCM-41 时均发现了类似的规律.

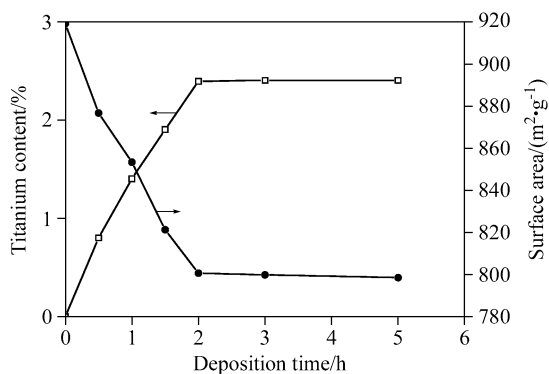


图1 Ti 含量和比表面与沉积时间的关系

Figure 1 Titanium content (left) and surface area (right) as a function of deposition time

从图2的 UV-vis 图谱中可以看出, 所有的谱线均在 222, 268 和 354 nm 附近处出现明显的吸收峰, 分别对应于骨架四配位、六至八配位状态 and anatase 型 TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>. 随着沉积时间增加, 峰强度均随之增加, 沉积时间超过 2 h 后, 峰形和峰强度基本不再变化, 说明开始阶段钛含量随沉积时间增加而增加, 2 h 后基本保持不变, 同时钛的配位状态也不再变化. 因此, 沉积时间为 2 h 已经可以完全满足制备要求(因此下面的表征以 Ti/HMS-2 为代表).

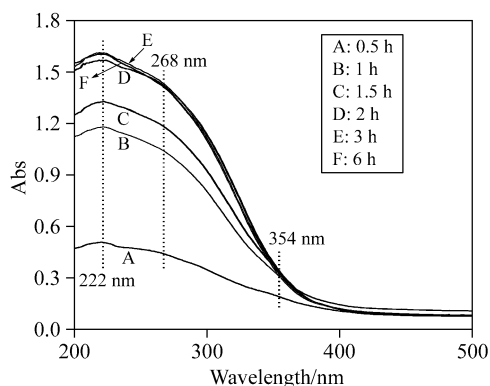


图2 不同沉积时间的 Ti/HMS 的 UV-vis 谱

Figure 2 UV-vis spectra of Ti/HMS samples prepared with different deposition time

## 2.2 样品的物相(XRD)

图 3 给出了纯硅 HMS 和  $\text{TiCl}_4$  接枝法制备的 Ti/HMS-2 以及甲基接枝样品的小角 XRD 图谱. 所有的样品都在  $2\theta=2^\circ$  附近出现一个较强的衍射峰, 在更高角度没有衍射峰, 这是介孔材料的典型衍射特征(100 晶面), 结合下文中  $\text{N}_2$  吸附等温线中在  $p/p_0=0.25\sim 0.5$  范围有一明显的突跃, 说明它们是介孔分子筛<sup>[3]</sup>. Ti/HMS-2 的 100 晶面峰的  $2\theta$  比 HMS 要高一点, 这是因为  $\text{TiCl}_4$  接枝过程使 HMS 晶胞参数减少所致<sup>[7]</sup>(如表 1). 虽然由于钛的表面接枝(grafting)在一定程度上破坏了介孔的表面结构而使 Ti/HMS-2 的 100 晶面峰强度比 HMS 低许多, 但是 100 晶面峰仍然清晰可见, 说明介孔骨架结构仍然保持. 从 XRD 图还看出, 甲基接枝后样品的 100 晶面衍射峰的  $2\theta$  比接枝前稍有增加, 说明甲基接枝后晶胞参数有所减小(如表 1). Lin 等<sup>[12]</sup>在对水热法合成的 Ti-MCM-41 进行接枝甲基法改性的研究中也得到了类似的结果.

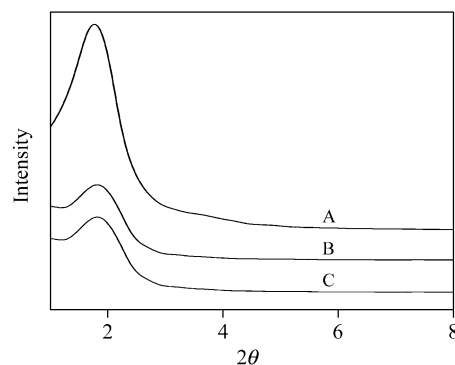


图3 样品的 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of HMS (A), Ti/HMS-2 (B) and S-Ti/HMS-2 (C)

## 2.3 样品的吸附性质

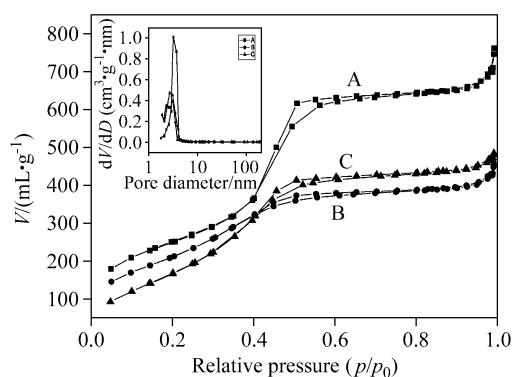
图 4 和表 1 给出了催化剂的  $\text{N}_2$  吸附等温线、孔径分布和催化剂结构数据. 所有样品表现出典型的 IV 类等温线, 结合 XRD 结果可以认为合成的催化剂是介孔材料, 并且在引入钛和甲基接枝改性后介孔结构仍然保持. 气相沉积法载钛后 HMS 的吸附量、比表面和孔径均减小, 这可能是因为表面锚定了  $\text{TiCl}_3$  所致. 然而, 甲基接枝后情况则有所不同. 首先, 接枝样品的比表面有所降低, 这主要是因为催化剂表面键合了  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  基团而降低了孔径所致. 然而, 孔容却比 Ti-HMS-2 有所增大. 这主要从以下两个方面考虑: 首先, 在等温线的低压段, 甲基接枝后的吸附量比 Ti/HMS 的吸附量小, 这是因为微孔被充填, 导致孔容和比表面均下降; 其次, 在等温线的高压段则相反, 接枝改性后的吸附量比 Ti/HMS-2 的吸附量大, 这应该归因于在 Ti/HMS-2 催化

表1 样品的物化性能

Table 1 Physicochemical properties of samples

Sample	$d_{100}/\text{nm}$	$a_0/\text{nm}$	$d_p^b/\text{nm}$	$t^c/\text{nm}$	$V^d/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}^e/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$H^f/\%$
HMS	4.46	5.15	3.71	1.63	1.18	919	74.1
Ti/HMS-2	4.34	5.01	3.10	2.10	0.70	801	78.0
S-Ti/HMS-2	4.33	5.00	2.48	2.64	0.75	686	0.41

<sup>a</sup> Unit cell parameter calculated using the formula  $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$ , <sup>b</sup> Pore diameter, <sup>c</sup> Wall thickness of pores calculated from  $t=a_0-0.95d_p$ , <sup>d</sup> Pore volume, <sup>e</sup> Surface area, <sup>f</sup> The hydrophilicity value.

图4 样品的N<sub>2</sub>吸附等温线和孔径分布Figure 4 N<sub>2</sub>-adsorption isotherms and pore size distributions of HMS (A), Ti/HMS-2 (B) and S-Ti/HMS-2 (C)

剂的外表面形成由甲基硅基和缺陷位共同形成的大孔(二次孔), 而大孔对比表面贡献小但对孔容贡献大, 由于有大量的大孔存在, 所以综合的结果是甲基接枝改性后样品的比表面下降, 而孔容增加. Gerstberger 等<sup>[13]</sup>在用沉积法合成 Yb/MCM-41 并进行甲基接枝改性的研究中也发现了同样的现象.

## 2.4 样品的红外光谱

图 5a 给出了样品的本体 FTIR 谱图. 可以看出, 甲基接枝样品均在 2970 和 2914  $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的吸收峰, 可以归属为 C—H 的伸缩振动<sup>[7]</sup>. 从图 5b 的常规 FTIR 谱可以看出, 在低波数区也出现明显的甲基硅基特征振动, 它们可以归属如下<sup>[14]</sup>: 760  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—C 伸缩振动, 848 和 867  $\text{cm}^{-1}$  处为 CH<sub>3</sub> 摇摆振动和 1258  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—CH<sub>3</sub> 伸缩振动. 根据这些结果可以认为, 改性后甲基硅基已经接枝到 Ti/HMS-2 表面而形成了 Si—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团. 另一方面, 在羟基区, 接枝后, 3300~3740  $\text{cm}^{-1}$  范围的大包峰和 1642  $\text{cm}^{-1}$  处峰强度都明显降低, 这是因为催化剂表面 Si—OH 数量减少从而吸水量降低的缘故<sup>[7]</sup>. 同时, 还可以看到, 接枝改性后样品的 3749  $\text{cm}^{-1}$  (归属为孤立的 Si—OH) 已经基本消失, 说明接枝后消除了大部分的表面 Si—OH<sup>[7]</sup>. 969  $\text{cm}^{-1}$  处的峰被归属为 Si—OH 在 980  $\text{cm}^{-1}$  处峰和 Si—O—Ti 在 950  $\text{cm}^{-1}$  处峰的叠加结果<sup>[15]</sup>. 甲基接枝以后, 969  $\text{cm}^{-1}$  处峰低移至 953  $\text{cm}^{-1}$ , 表明该峰已经消除了 Si—OH 的影响[已经形成 Si—O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团].

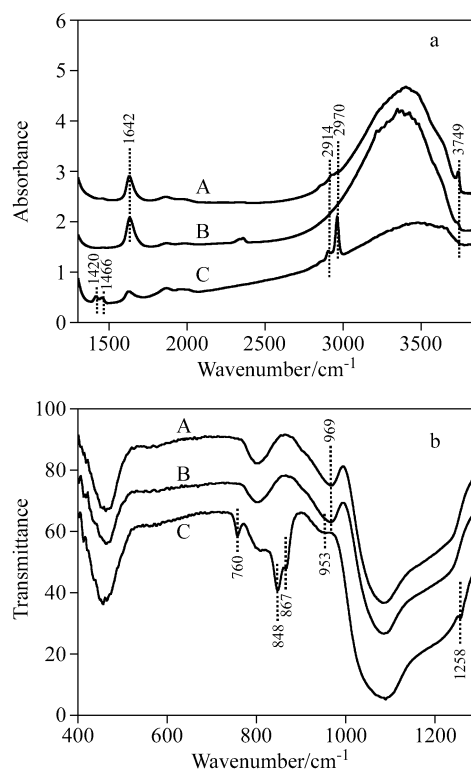


图5 样品的本体 IR 谱图(a)和常规 IR 谱图(b)

Figure 5 IR spectra recorded from the self-supported wafers (a) and KBr wafers (b) of (A) HMS, (B) Ti/HMS-2, and (C) S-Ti/HMS-2

## 2.5 样品的核磁共振谱

图 6 给出了样品的 <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR 谱. 从中可以看出, 每个样品的谱图中都出现了  $\delta=-91$ ,  $-100$  和  $-108\sim-110$  三个峰, 它们分别归属于以下三种处于不同化学环境的硅原子:  $Q^2[(\text{SiO})_2\text{Si}^*-(\text{OH})_2]$ ,  $Q^3[(\text{SiO})_3\text{Si}^*-\text{OH}]$  和  $Q^4[(\text{SiO})_4\text{Si}^*]$ <sup>[12,16]</sup>. 另外, 从图中可以看出, Ti/HMS 的  $Q^4$  的相对含量要比 Si—HMS 明显多, 这是因为 TiCl<sub>4</sub> 与 HMS 表面的 Si—OH 键合后形成的 Si—O—Ti 基团也在  $\delta=-110$  处出峰而对  $Q^4$  产生的贡献, 此现象可以说明 Ti 进入 HMS 分子筛骨架<sup>[7]</sup>. Wu 等<sup>[7]</sup>在 TiCl<sub>4</sub> 接枝法制备 Ti-MCM-41 中也发现了同样的结果. 甲基接枝后, S-Ti/HMS-2 在  $\delta=14.4$  处均出现一个新的尖锐峰, 应该归属于  $(\text{SiO})_3\text{Si}-\text{OSi}^*(\text{CH}_3)_3$ , 进一步说明三甲基硅基已经接枝到催化剂表面, 形成了 Si—

O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团<sup>[12,16]</sup>. 这也是甲基接枝改性后催化剂表面疏水性提高的根本原因(如表 1 中显示亲水性显著降低).

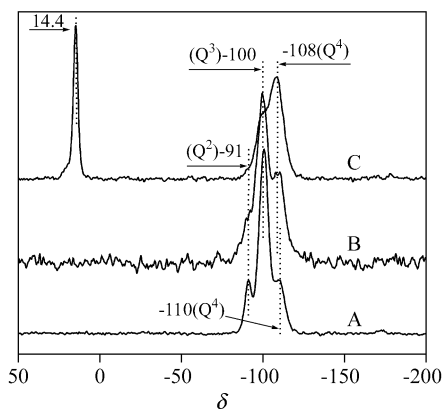


图 6 样品的本体 <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR 谱图

Figure 6 <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR spectra of HMS (A), and Ti/HMS-2 (B), and S-Ti/HMS-2 (C)

## 2.6 样品的紫外-可见光谱

图 7 给出了 Ti/HMS-2 和 S-Ti/HMS-2 的 DR UV-vis 图谱. 两个样品均在 222 nm 附近出现较强的吸收峰, 说明 Ti/HMS-2 中大部分 Ti 以骨架四配位状态存在, 而 270 nm 处出现的弱峰则说明该催化剂中有少部分 Ti 形成了六至八配位 Ti 物种存在<sup>[11]</sup>. 经过接枝改性后, 这两个峰的位置基本没有变化, 说明改性对 Ti 的配位状态没有产生影响; 但是谱带的强度有少许降低, 这可能是由于引入了三甲基硅基降低了 Ti 含量所致.

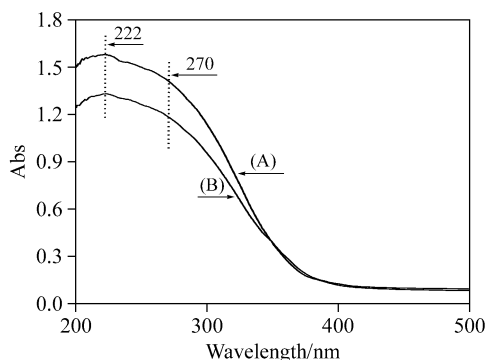


图 7 甲基接枝前后 Ti/HMS 的 UV-vis 谱

Figure 7 UV-vis spectra of Ti/HMS-2 (A) and S-Ti/HMS-2 (B)

## 2.7 样品的催化性能

图 8 给出了不同沉积时间制备的 Ti/HMS 对丙烯环氧化反应的活性数据. 可以看出, CHP 的转化率随着沉积时间的增加而逐渐从 0.5 h 的 40.8% 增加至 2 h 的 62.9%, 以后基本不变. 根据上述钛含量和 UV-vis 表征结果可以得出, 这是因为在开始阶段, 随着沉积时间增加, 钛含量增加, Ti/HMS 表面活性位数目逐渐增加, 从

而使 CHP 的转化率也随之增加; 钛含量在沉积 2 h 以后已经达到极限, 并且随后钛的配位状态也保持不变, 所以 Ti/HMS 表面的活性位数量也保持恒定, 从而使 CHP 的转化率也不再改变. 从图 8 还可看出, 随着接枝时间的延长, Ti/HMS 的 PO 选择性稍微降低, 接枝 2 h 后, 选择性基本维持在 71% 左右. 这主要是因为, 首先, Ti/HMS 由于亲水性较强, 易吸附水, 所以导致生成 PO 的开环反应而形成丙二醇, 从而降低了选择性; 另一方面, Ti/HMS 的表面存在一定量的非骨架 Ti 和 TiO<sub>2</sub>, 易导致 CHP 的无效分解, 从而降低 CHP 对 PO 的选择性. 随着接枝时间增加, Ti 接枝量增加, 非骨架 Ti 和 TiO<sub>2</sub> 的相对含量也增加, 从而使 PO 的选择性有所降低, 当接枝时间超过 2 h 后, PO 的选择性则会随着 Ti 含量的基本恒定而保持不变.

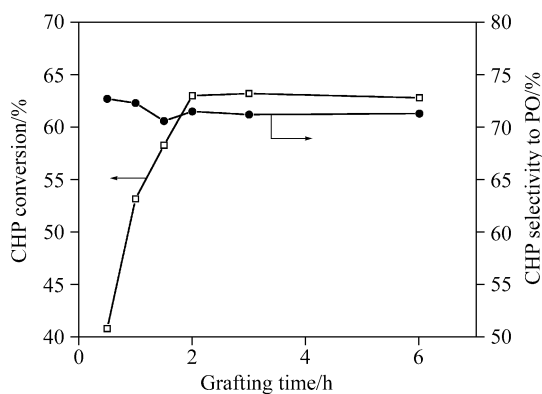


图 8 不同沉积时间的 Ti/HMS-*n* 的 CHP 转化率和 PO 选择性  
Figure 8 CHP conversion and selectivity to PO as a function of deposition time for Ti/HMS-*n*

从图 9 可以看出, 甲基接枝后 Ti/HMS 的 CHP 转化率的变化趋势与接枝前一致, 这显然是由于钛活性位数目先增加后保持不变的缘故. 同时接枝后 CHP 的转化率和 PO 选择性大幅度增加, 这是因为接枝后催化剂表面形成 Si—OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Ti—OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团, 减少了羟基和 B 酸位的数量, 增加了催化剂的表面疏水性, 减少了环氧化产物的开环反应(生成副产物丙二醇), 同时, 避免了丙二醇对 Ti 活性位的毒化, 因此延缓了催化剂的失活速率, 从而提高了催化剂的活性和选择性<sup>[16]</sup>.

表 2 给出了化学气相沉积法合成 Ti/HMS-2 与水热直接法合成 Ti-HMS(50) 的 Ti 含量和催化性能. 从表中可以看出, 气相沉积法合成的 Ti/HMS-2 具有稍高的 Ti 含量, 其环氧化催化性能也高于水热法 Ti-HMS(50), 尤其是经过甲基接枝改性后, Ti/HMS-2 的 CHP 转化率显著提高, 而 Ti-HMS(50) 则提高幅度较小. 这主要可能是因为气相沉积法合成 Ti/HMS-2 的 Ti 活性位主要分布在表面, 而 Ti-HMS(50) 的 Ti 则大多被包埋在分子筛体内, 不能起到催化作用<sup>[6]</sup>.

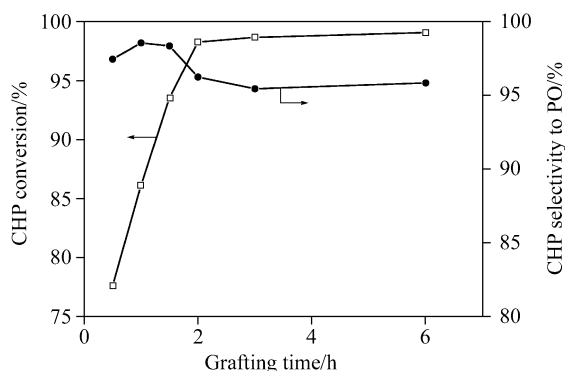


图9 甲基接枝后 Ti/HMS-*n* 的 CHP 转化率和 PO 选择性

Figure 9 CHP conversion and selectivity to PO as a function of deposition time for silylated Ti/HMS-*n*

表2 样品的催化性能比较

Table 2 Comparison of catalytic performance of samples

Sample	Ti content/%	CHP conversion/%	Selectivity to PO/%
Ti/HMS-2	2.4	63.1	71.1
S-Ti/HMS-2	1.4	98.5	95.4
Ti-HMS(50)	2.0	52.3	63.8
S-Ti-HMS(50)	1.0	75.3	95.8

## References

- Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *US 4410501*, **1983** [*Chem. Abstr.* **1983**, 96, p37802w].
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.
- Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1994**, 368, 321.
- Yang, W.-S.; Yin, D.-H.; Chang, J.; Xiang, H.-W.; Xu, Y.-Y.; Li, Y.-W. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 681 (in Chinese).  
(杨文书, 银董红, 常杰, 相宏伟, 徐元源, 李永旺, 化学学报, **2003**, 61, 681.)
- Cao, J.-M.; Dong, J.-L.; Xu, Q.-H. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 75 (in Chinese).  
(曹洁明, 董家禄, 须沁华, 化学学报, **2000**, 58, 75.)
- Marchese, L.; Maschmeyer, T.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Thomas, J. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8836.
- Wu, P.; Iwamoto, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2871.
- Sever, R. R.; Alcala, R.; Dumesic, J. A.; Root, T. W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 66, 53.
- Li, X.-F.; Gao, H.-X.; Jin, G.-J.; Ding, L.; Chen, Q.-L. *Petrochem. Technol.* **2007**, 36, 442 (in Chinese).  
(李学峰, 高焕新, 金国杰, 丁琳, 陈庆龄, 石油化工, **2007**, 36, 442.)
- Li, K.-T.; Lin, C.-C. *Catal. Today* **2004**, 97, 257.
- Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
- Lin, K.-F.; Wang, L.-F.; Meng, F.-Y.; Sun, Z.-H.; Yang, Q.; Cui, Y.-M.; Jiang, D.-Z.; Xiao, F.-S. **2005**, 235, 423.
- Gerstberger, G.; Anwender, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44~45, 303.
- Cagnoli, M. V.; Casuscelli, S. G.; Alvarez, A. M.; Bengoa, J. F.; Gallegos, N. G.; Crivello, E. R.; Marchetti, S. G. *Catal. Today* **2005**, 107~108, 397.
- Müller, C. A.; Maciejewski, M.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Catal.* **1999**, 184, 280.
- Peña, M. L.; Dellarocca, V.; Rey, F.; Corma, A.; Coluccia, S.; Marchese, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44~45, 345.

(A0805214 Sun, H.; Zheng, G.)