

徐绍祥,郑胜骛,黄鹏鸣,等.MSE 分子筛制备和性能的研究进展 [J].江西师范大学学报(自然科学版),2023,47(5): 441-450.

XU Shaoxiang, ZHENG Shengao, HUANG Pengming, et al. The research development of MSE zeolite synthesis and performance [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2023, 47(5): 441-450.

文章编号: 1000-5862(2023) 05-0441-10

MSE 分子筛制备和性能的研究进展

徐绍祥,郑胜骛,黄鹏鸣,乔钰杰,刘娟,朱美华*,陈祥树*

(江西师范大学化学化工学院,先进材料研究院,分子筛膜材料国家地方联合工程实验室,江西 南昌 330022)

摘要: MSE 分子筛是一种具有 3 维孔道体系的新型分子筛,拥有较大的分子筛孔道且允许大分子在孔道内扩散.近年来备受人们关注.此外,含有杂原子的 MSE 分子筛具有良好的催化活性,在苯酚羟基化、烯烃环氧化等反应中表现出优异的催化性能,而且在石油加工领域中拥有长远的发展前景.近年来很多课题组展开对 MSE 分子筛合成路线优化的研究,然而 MSE 分子筛的合成一直存在着合成周期长、模板剂合成复杂等一系列问题.该文主要介绍 MSE 型分子筛的制备以及应用现状,并展望了 MSE 分子筛的发展前景.

关键词: MSE 分子筛; 杂原子 MSE 分子筛; 应用现状; 发展前景

中图分类号: O 643 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.05.01

0 引言

分子筛是由 TO_4 四面体(硅氧四面体、铝氧四面体或磷氧四面体等)基本结构单位组成的具有规则均匀的 3 维孔道的多孔材料^[1].因具有均匀规整的微孔结构、优异的水热稳定性和高比表面积,故分子筛在催化领域和绿色化学中发挥着重要作用^[2-3].迄今为止,经国际分子筛结构委员会(IZA)认证的分子筛拓扑结构有 248 种^[4],其中使用最广泛的分子筛主要是具有酸催化中心的硅铝分子筛和具有选择性氧化催化性能的钛硅分子筛^[5].

传统分子筛的微孔结构孔径较小,对大尺寸分子的扩散有明显的约束,限制了其在大分子催化反应中的应用.随着石油加工领域在大分子催化氧化方向的需求日益增加,具有 1 个或多个 12 元环以及

更大通道的多维分子筛受到广泛关注,如 Ti-MWW^[6]、Ti-MOR^[7] 和 Ti-MSE^[8-9] 等在大分子催化氧化反应中表现出更优异的催化性能,对工业应用具有重要意义.然而文献^[10]研究表明,多维大孔分子筛在制备过程中存在 2 个主要问题: 1) 需要价格昂贵的有机模板剂; 2) 易形成结构缺陷的分子筛.

MSE 型分子筛是一种具有 3 维孔道体系的大孔新型分子筛,包括直行的 12 元环孔道(0.64 nm×0.68 nm)及 2 条互相独立的 10 元环孔道(0.52 nm×0.58 nm 和 0.52 nm×0.52 nm),孔道间相互垂直,交错形成一个具有 10 元环椭圆形窗口的 18×12 元环的超笼.此外, MSE 结构分子筛还具有 3 种次级结构单元,分别是 MOR、MTW 和 BEA.近年来研究人员对 MSE 分子筛的合成路线开展相关研究并获得了一系列成果.根据在合成过程中使用的有机结构导向剂及策略的不同分别命名为 MCM-68、UZM-35、

收稿日期: 2023-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(21868012)和江西省科技厅科学技术研究课题(20171BCB24005, 2019ACB80003, 20181ACH80003, 2020BAB203011)资助项目.

通信作者: 朱美华(1985—),女,江西景德镇人,副教授.主要从事分子筛和分子筛膜制备与应用研究. E-mail: zhumeihua@jxnu.edu.cn

陈祥树(1966—),男,江西玉山人,教授,博士,博士生导师,主要从事分子筛和分子筛膜制备与应用研究. E-mail: cxs66@jxnu.edu.cn

YNU-2、YNU-3^[11]。MSE 分子筛具有独特的酸催化性能,可有效地应用到芳烃烷基化、正烷烃异构化、石油裂解等反应中^[12-44]。本文将重点阐述近年来 MSE 分子筛合成与催化性能的研究进展。

1 MSE 分子筛制备方法

MSE 分子筛首次是通过传统水热法合成的,随着研究人员对 MSE 的进一步探究,MSE 的合成方法已经从传统水热法逐渐扩展到蒸汽辅助晶化法^[15](SAC)、转晶法、晶种法等,并尝试在不添加晶种的体系中,用简单易得的二甲基二丙基氢氧化铵(DMDPAOH)替代 *N,N,N',N'*-四乙基-外-外-二环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-联四氢吡咯二碘铵盐(TEBOP(Γ^-)₂)作模板剂制备 MSE 分子筛。通过调节合成分子筛的原料比例(如硅铝比、水硅比、钾硅比等)、晶化时间、晶化温度等来考察 MSE 分子筛的合成条件,从而探究出制备 MSE 分子筛的可控技术,这在一定程度上改善了 MSE 分子筛的产率。但 MSE 分子筛仍然面临着模板剂复杂、周期化较长等问题,因此,开发 MSE 分子筛简便绿色的优化合成路线十分重要。本文主要介绍以下几种制备方法。

1.1 水热合成法

水热合成法是微孔分子筛最佳的制备方法之一,主要包括 2 个基本过程:1)生成硅铝酸盐的水合凝胶,2)水合凝胶的进一步晶化。2000 年,Mobil 公司^[16]首次通过水热法合成 MCM-68 分子筛。该方法以 TEBOP(Γ^-)₂作为模板剂,采用物质的量配比为 1.0 SiO₂:0.1TEBOP(Γ^-)₂:0.375 KOH:0.1 Al(OH)₃:30 H₂O 的合成凝胶在 160 ℃下静态晶化 16 d 得到 MCM-68 分子筛。研究表明纯相 MCM-68 的合成原料配比范围较窄,如合成溶胶 SiO₂/Al₂O₃原料配比需要控制为 9~12,而且易产生杂相分子筛。

Y. Ikehara 等^[17]采用水热合成法直接合成(Ti, Al)-MCM-68 分子筛,采用物质的量之比为 1.0SiO₂:0.11Al(OH)₃:0.1TEBOP²⁺(Γ^-)₂:0.375KOH:30H₂O:0.010TBOT:0.088H₂O₂的合成凝胶在 160 ℃的反应釜中静态反应 16 d,产物产率高达 90%。此外,通过选择性脱铝和焙烧后处理的方法可得到纯相的 Ti-MCM-68 分子筛,该制备过程不需要考虑废酸和卤素的处理,实现了 Ti-MCM-68 分子筛的绿色和可持续制备。

总之,水热合成法可以有效发挥水的溶剂化作用,提高反应物的溶解度与反应活性,使初始凝胶发生溶解和重排,最终使成核和晶化速度提高。但水热合成法存在反应时间长、容易生成杂晶且目前对沸石的生成机理不够清楚的问题,因此为了控制与调节分子筛的定向合成,当前最重要的是研究反应条件对分子筛水热合成的影响。

1.2 蒸汽辅助晶化法

在蒸汽辅助晶化法(SAC)中,反应釜底部的水在加热后转化为蒸汽,与反应釜中间的无挥发性模板剂和干凝胶混合液发生结晶。有机结构导向剂(SDA)的稳定性在 SAC 法中相当重要,增加少量水有助于形成蒸汽气氛,保持 SDA 的稳定性。

Y. Koyama 等^[18]使用 SAC 法并采用不添加卤素成分的合成凝胶在 150 ℃下晶化 5 d,合成了具有大量缺陷位的全硅 MSE 型分子筛前驱体,通过气相或液相硅化和煅烧填充可获得骨架坚固的纯硅 MSE 型分子筛。相比传统水热合成法,该制备方法在晶化周期上有巨大提升。

分子筛结晶机理的信息与分散到水和凝胶中的物质相关,SAC 法为结晶机理的研究提供了条件,使得阐述在分子筛合成过程中所涉及的结晶机理更加清晰简捷。SAC 法不仅可以提高结晶速率,还可减少昂贵 SDA 的消耗和废水处理,可实现分子筛的绿色和连续生产。

1.3 转晶法

分子筛的合成包括将一种非晶态相转化为一种特定类型的分子筛。实际上,沸石分子筛的合成是一个逐渐转变的过程,这个现象暗示了一种结构的分子筛可以转化为另一种结构的分子筛。S. Inagaki 等^[11]通过转晶法在外加 MSE 型分子筛晶种的条件下,以 TEBOP(Γ^-)₂为模板剂,将 FAU 型分子筛在 3 d 内快速结晶转化为 SiO₂/Al₂O₃=7 的 MSE 型分子筛,并命名为 Al-YNU-3。潘煌^[19]以超稳 Y 型分子筛(USY)为原料,在无外加晶种的条件下,以商业化 DMDPAOH 为模板剂,晶化 5 d 成功合成了高结晶度的纯相 UZM-35 分子筛,有效解决了制备 MSE 分子筛在合成周期和外加晶种方面的问题,并通过对 UZM-35 分子筛进行酸洗脱铝以及气相补钛得到了 Ti-UZM-35 分子筛,采用扫描电子显微镜(SEM)和红外与紫外-可见分光光度计(UV-vis)进行表征,观察到 UZM-35 分子筛的形貌尺寸(见图 1),证明了

在 Ti-UZM-35 分子筛骨架中的钛主要以 4 配位的状态存在(见图 2)^[19]。

Reng Rusi 等^[20]以四乙基氢氧化铵(TEAOH)作为有机结构导向剂,向体系中添加 MCM-68 晶种,通过硅质 Beta 型分子筛在 24 h 内快速转晶合成 MSE 型分子筛,并分别采用 XRD、N₂吸脱附、UV-vis 和 ²⁹Si 固体核磁共振进行表征,表征结果如图 3 所示,结晶固相收率最高可达 88.3%。

然而,转晶法存在不易制备纯相分子筛的缺点。因此,了解从一种结构的分子筛转化为其他结构分

子筛的条件,对于确定合成纯相分子筛的结晶条件具有重要意义。

1.4 晶种法

晶种法制备分子筛是通过向无模板剂的硅铝凝胶中引入晶种来促进分子筛的晶化,晶种在合成过程中会解离成分子筛的次级结构单元并再晶化成分子筛。该方法可以避免使用昂贵的有机铵模板剂,降低合成周期和材料成本,提高目标分子筛的收率。

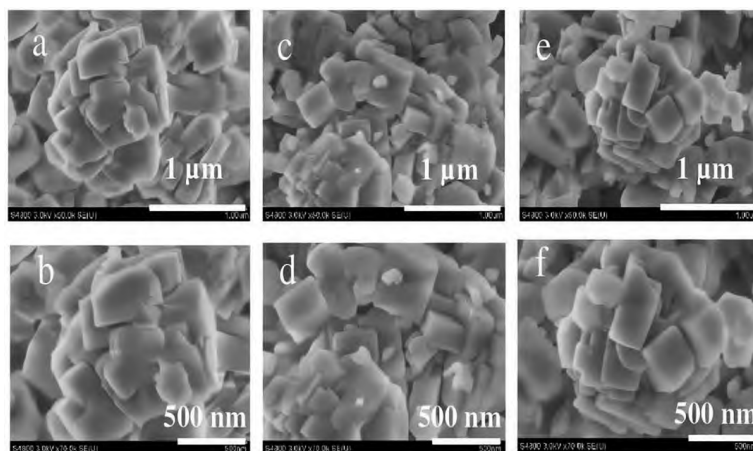


图1 UZM-35(a, b)、DeAl-UZM-35(c, d)和 Ti-UZM-35(e, f)的 SEM 照片

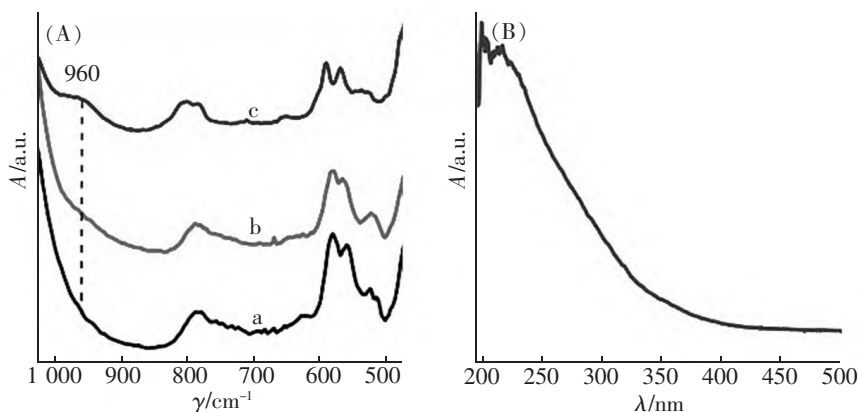


图2 UZM-35(a), DeAl-UZM-35(b)和 Ti-UZM-35(c)的骨架振动区域的红外谱图(A)及 Ti-UZM-35 的紫外可见光谱图(B)

Y.Kubota 等^[21]在无模板剂的体系中添加焙烧的 MCM-68 分子筛晶种,在 140 °C 下晶化 40~64 h,可得到纯相的 MSE 分子筛。

S.Sogukkanli 等^[22]报道了通过直接结晶来合成在骨架中含锌的中大孔沸石,以四乙基氢氧化铵为有机结构导向剂,通过晶种法和共沉淀凝胶技术,控制 Zn/(Zn+Al) 物质的量配比为 0.4,成功合成了高度结晶的锌铝硅酸盐 MSE 型分子筛,XRD 表征结果证明制备的分子筛产率达到 57.5%。

颜佳颖^[23]探究了晶化温度、晶化时间等因素对合成 MCM-68 分子筛的影响,向体系中添加焙烧后质量分数为 20%的 MCM-68 分子筛晶种,在 140 °C 下晶化 44 h 可得到纯相的 MCM-68 分子筛。

S.Sogukkanli 等^[24]以四乙基氢氧化铵(TEAOH)为模板剂,向合成体系中添加 MSE 型分子筛晶种,控制碱剂量 K₂O/(K₂O+Na₂O) 物质的量之比为 0.15~0.50,成功地通过水热二次合成法合成了 MSE 分子筛,XRD 表征结果证明制备的 MSE 分子筛产率为

54.0% 相对结晶度为 99%.

晶种辅助方法可以有效降低分子筛的合成成本、缩短合成周期和减少杂相,为分子筛的环保生

产提供了一定的可能性.向体系中添加活性晶种提供次级结构单元,创造更好的晶化条件,不仅提高了产率,而且使得合成步骤更为简便.

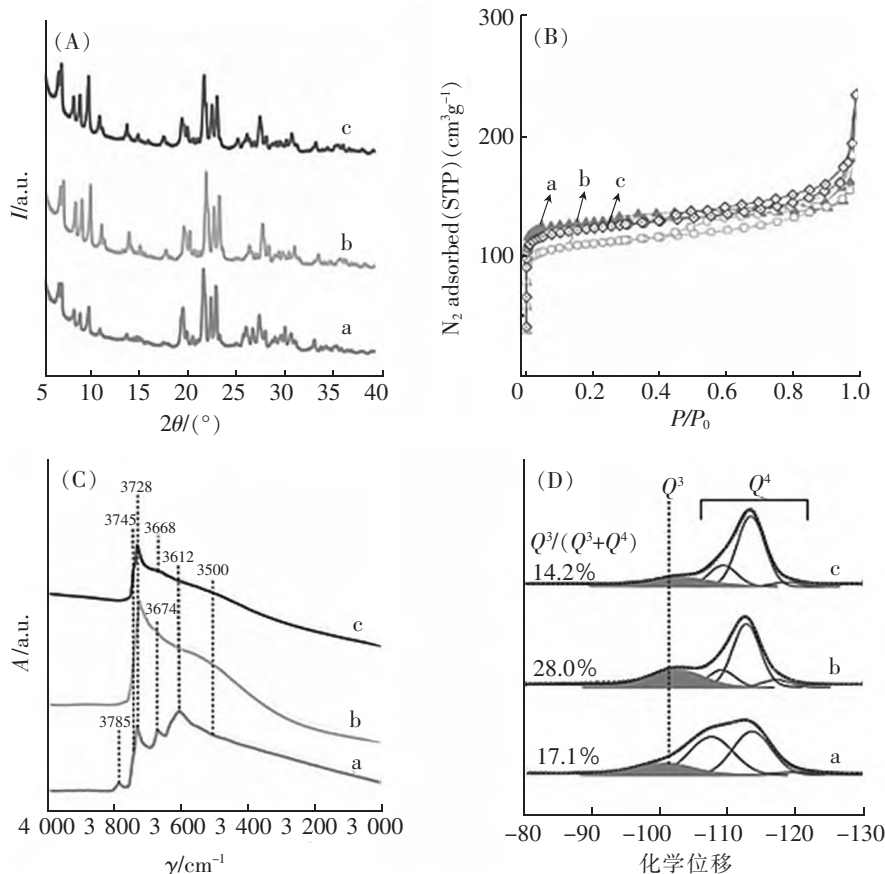


图3 MSE-trans(a)、DeAl-MSE-trans(b)和Ti-MSE-trans(c)的XRD图谱(A)、N₂吸脱附等温线(B)、羟基伸缩振动区域的红外谱图(C)和²⁹Si固体核磁共振谱图(D)

2 MSE 分子筛性能及其应用

MSE 型分子筛具有独特的大孔隙和 3 维孔道结构,在苯酚羟基化、烯烃环氧化等反应中表现出优异的催化性能,在催化领域中有巨大的发展前景.不少课题组对 MSE 型分子筛在液相氧化反应中的催化性能开展了研究.

Y.Kubato 等^[8]研究了 Ti-MCM-68 对液相氧化反应的催化性能,比较了各钛酸盐的催化性能,Ti-MCM-68 分子筛在苯酚羟基化、烯烃环氧化反应中表现出优异的催化性能.经煅烧后的 Ti-MCM-68 有效提高了分子筛的疏水性,在催化苯酚羟基化反应中产物转化率达 82.5%,反应数为 489, H₂O₂ 转化率为 97.1%;在催化己烯环氧化反应中,产物转化率为 55.7%,选择性大于 99%,转化数为 409.

T.Shibata 等^[13]探究了 MCM-68 对联苯异丙基

化反应的催化性能,MCM-68 经酸处理脱铝后,在 SiO₂/Al₂O₃ 物质的量之比为 70 条件下,转化率为 90%;反应温度在 250~300 °C 范围内,4,4'-二异丙基联苯选择性为 75%~80%.

S.Inagaki 等^[25]对己烷裂解生成丙烯的选择性进行了研究,MCM-68 分子筛在 450 °C 下催化反应初始选择性较低(22%),随着温度升高,选择性在 600 °C 时增加到 39%;脱铝的 MCM-68 催化反应温度为 450~600 °C,丙烯选择性都可达 45%,研究表明 MSE 分子筛可作为丙烯生产流化床催化裂解(FCC)工业应用的高选择性催化剂.

邱俊等^[26]研究了 MCM-68 对联苯异丙基化反应的催化性能.脱铝 MCM-68(硅铝物质的量之比为 120)在联苯异丙基化反应中表现出较高的催化活性,联苯转化率为 81.2%,4,4'-二异丙基联苯选择性为 70.5%,最佳收率为 57.25%.

Li Jintao 等^[27]成功合成了含铁的 HMCM-68,并

且在控制反应温度为 110 ℃ 和转化率为 100% 的条件下,经 Fe_2O_3 、 FeCl_3 和 Fe 改性后的 HMCM-68 在甲苯苯基化反应中都表现出优异的催化性能,其中 FeCl_3 /HMCM-68 和 Fe_2O_3 /HMCM-68 的催化活性比 Fe-HMCM-68 高 4.5 倍以上,实验证明了具有高度配位不饱和的氧化铁和氯化铁引入的大量低酸和中酸位点具有促进苯基化反应的作用。

李金涛^[28] 探究了脱铝 MCM-68 对苯酚叔丁基化反应的催化性能,研究表明酸处理脱铝的催化效果优于水蒸气脱铝,且经 8 h 酸处理脱铝的 MCM-68 (记为 CAZ8) 催化效果最好,在温度为 100 ℃ 时,苯酚转化率为 56.4%,4-叔丁基苯酚(4-TBP) 的选择性为 90.3%。其次考察了 FeCl_3 /MCM-68 对甲苯苯基化

反应的催化性能,在保持较高选择性的同时,调整甲苯/氯化苯物质的量之比为 13,转化率可达到 85%。

M.Sasaki 等^[9] 针对 YNU-2 分子筛的缺陷结构,通过蒸汽和气相 TiCl_4 处理,将 Ti 高效引入骨架中,得到了钛硅酸盐 Ti-YNU-2,并开展 TS-1、Ti-MCM-68 和 Ti-YNU-2 催化苯酚羟基化反应的催化性能研究(见表 1),其中 Ti-MSE 表现出优异的催化性能和高选择性。Ti-YNU-2 存在大量特殊的缺陷 T 位点促进苯酚过渡态的形成,选择在蒸汽温度和压力值分别为 250 ℃ 和 10 kPa 的条件下,发现 Ti-YNU-2 分子筛催化苯酚羟基化转化量为 923,总收率为 74.3%,对位选择性为 92%。

表 1 不同钛硅分子筛对 H_2O_2 氧化苯酚的催化性能研究

组别	催化剂	Ti 含量/(g 催 化剂 · mmol ⁻¹)	转化 量	产率/%				对位选	H ₂ O ₂	
				总量	对苯二酚	邻苯二酚	对苯醌	择性/%	转化率/%	利用效率/%
1	Ti-YNU-2(250 ,10)	0.18	923	74.3	58.4	6.1	9.8	92	88.4	83.2
2	Ti-YNU-2(250 ,30)	0.16	786	59.2	45.2	7.4	6.7	88	82.9	71.5
3	Ti-YNU-2(250 ,50)	0.16	704	53.0	38.4	6.5	8.1	88	90.3	58.7
4	Ti-YNU-2(300 ,10)	0.20	444	42.2	27.5	4.6	10.1	89	67.8	62.2
5	Ti-YNU-2(300 ,30)	0.10	127	5.7	2.6	1.4	1.7	76	20.1	28.2
6	Ti-YNU-2(300 ,50)	0.07	118	4.1	1.5	1.0	1.7	76	14.2	29.1
7	Ti-MCM-68-cal	0.25	272	32.3	22.2	8.3	1.8	74	63.3	51.1
8	Ti-MCM-68	0.25	150	17.1	11.1	5.5	0.5	58	34.0	50.1
9	TS-1	0.36	50	8.4	4.7	3.7	0.0	56	25.2	33.4

注:反应条件是苯酚 21.05~21.85 mmol、催化剂 20 mg、 H_2O_2 4.12~4.55 mmol、温度 100 ℃、时间 10 min。在第 2 列括号中的第 1 个和第 2 个值分别是蒸汽温度 t /℃ 和蒸汽压强 p /kPa。Ti 含量由发射光谱仪法测定。转化量=(对苯二酚+邻苯二酚+对苯醌)与 Ti 的物质的量之比。在产物与过量的 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ - K_2CO_3 充分乙酰化后,加入过氧化氢得到产物,衍生产物采用气相色谱法(0.25 mm×30 m×1.00 μm DB-1 柱;内标:苯甲酸;检测器:氢火焰离子化检测器)。对位选择性=(对苯二酚+对苯醌)与(对苯二酚+邻苯二酚+对苯醌)的物质的量之比。过氧化氢的利用效率为(对苯二酚+邻苯二酚+对苯醌)与消耗 H_2O_2 的物质的量之比。

K.Lee 等^[29] 证明了 UZM-35 优于任何早期在 ETP(ethene to propene) 反应中测试的沸石催化剂,研究发现:UZM-35 的初始乙烯转化率(86%)略低于 SSZ-13 的初始乙烯转化率(95%),但随着反应时间增加,UZM-35 分子筛催化的 ETP 反应达到更高的产率。

Y.Ikehara 等^[17] 探究了 Ti-MCM-68 对苯酚羟基化的催化性能,在水热条件下制备的(Ti,Al)-MCM-68 经过 650 ℃ 脱铝煅烧合成 Ti-MCM-68-cal,在 H_2O_2 氧化苯酚反应体系中加入乙醇辅助试剂,收率为

20.8%,对位选择性为 82.7%,转化数为 229。

Q.Hani 等^[12] 将氧化镧外表面改性后的质量分数为 10% 的 La/MCM-68 应用于环己烷催化裂化反应中,产物产率超过 80%,丙烯选择性超过 45%,且明显抑制了结焦量。其次,又考察了磷酸盐改性后的 P/MCM-68 和铈改性后的 Ce/MCM-68 对二甲醚-轻烯烃(DTO)反应的催化性能,磷酸盐浸渍降低了与芳烃和乙烯形成相关的活性位点,有效改变了 DTO 反应的产物分布,产物总收率达到 96.7%,其中丙烯的选择性达到 43.4%;经 800 ℃ 焙烧后的 Ce/MCM-

68 催化反应,丙烯产率可达 46%,表现出高活性、高选择性和优异的稳定性。

颜佳颖^[23]研究了 Ti-MCM-68 对烯烃环氧化和环己酮氨肟化反应的催化性能,将 Ti-MCM-68 应用于碳原子数目为 5~8 的支链烯烃环氧化反应,这些都表现出优异的催化性能。在温度为 343 K、催化剂用量为 100 mg 的叔丁醇/水体系下催化环己酮氨肟化反应,测得转化率为 53.6%,选择性为 89.8%,但相比 Ti-MWW 和 Ti-MOR 分子筛的催化性能有一定差距。

N. H. Ahn 等^[30]探讨了铜改性 UZM-35 (Cu-UZM-35) 对 NH_3 选择性还原为 NO_x 反应(NH_3 -SCR)的催化性能,对新制和老化 Cu-UZM-35 中的铜活性位点(Cu1~Cu4)开展研究,其中 Cu3 和 Cu4 位点已被证实为 NH_3 -SCR 的主要活性位点,实验表明 Cu3 位点上的 Cu^{2+} 具有良好的稳定性,证明 Cu3 位点是 Cu-UZM-35 在 NH_3 -SCR 反应中表现出宽温度窗口的主要原因。

T. Ryu 等^[31]研究了铁改性沸石对 NH_3 -SCR 反应的催化性能,在低温条件(<573 K)下,Fe-UZM-35

表现出的催化性能优于 Fe-beta、Fe-LTA 和 Fe-SSZ-13 的催化性能,其优异的低温活性是因为在沸石中存在大量框架外活性 Fe^{3+} 。其次,在 1 173 K 下水热老化后,Fe-UZM-35 表现出的催化活性明显降低,实验证明其主要原因是支撑结构的瓦解,而不是 SCR 活性铁种的失活。

Yin Jiangyong 等^[32]研究了 Ti-UZM-35 分子筛对苯酚羟基化反应的催化性能,实验证明 Ti-UZM-35 在苯酚羟基化中发挥着稳定可再生催化剂的作用。在以乙醇为溶剂、反应温度为 343 K、苯酚与过氧化氢物质的量之比为 5 的反应条件下,测得最佳总收率为 48.9%,对位选择性为 92.7%, H_2O_2 利用率为 71%(见表 2)。

其次,殷剑雍^[33]又在 Ti-UZM-35 的合成基础上,对 Ti-UZM-35 分子筛进行氟改性研究,在氟硅物质的量之比为 0.02、氟改性温度为 423 K 的条件下,测得 F-Ti-UZM-35 催化环己酮氨肟化的转化率提高到 Ti-UZM-35 催化该反应的 2 倍,环己酮肟的选择性高达 95%。

表 2 比较各种钛硅分子筛对苯酚羟基化的催化性能

催化剂	结构类型代码	孔隙系统	晶粒大小/ μm	Si/Ti	产率/%				对位选择性/ %	H_2O_2	
					对苯二酚	对苯醌	邻苯二酚	总量		转化率/%	利用效率/%
Ti-UZM-35	MSE	12×10×10-R	0.40~0.50	70	44.8	0.5	3.6	48.9	92.7	97.5	51.3
Ti-MCM-68	MSE	12×10×10-R	0.05~0.10	74	39.7	1.5	2.6	43.8	94.0	79.4	58.9
TS-1	MFI	10×10×10-R	0.20~0.30	35	6.8	0.3	1.9	9.0	79.1	71.9	13.4
Ti-MWW	MWW	10×10-R	0.6×0.6×0.1	45	0.2	0.0	0.2	0.4	91.1		
Ti-MOR	MOR	12×8-R	0.20~0.40	56	0.2	0.1	2.7	0.4	92.6		

注:反应条件是催化剂 0.02 g、苯酚 21.25 mmol、溶剂乙醇 4.0 g、 H_2O_2 (质量分数为 31.0%) 4.25 mmol、温度 343 K、时间 60 min。晶粒大小由扫描电镜评估。Si/Ti 的值由发射光谱仪法测定。产量取决于添加 H_2O_2 的量。对位选择性=(对苯二酚+对苯醌)与(对苯二酚+邻苯二酚+对苯醌)的物质的量之比。 H_2O_2 效率=(对苯二酚+邻苯二酚+3×对苯醌)与 H_2O_2 转换的物质的量之比×100%。

Xu Hao 等^[34]合成并考察了 Ti-MCM-68、Ti-MOR、Ti-MWW 和 TS-1 各钛硅分子筛对烯烃环氧化和氨肟化反应的催化性能,各钛硅分子筛 SEM 表征照片如图 4 所示。Ti-MCM-68 在烯烃环氧化反应中表现出优异的催化性能(见表 3),选择性>99%;在环己酮氨肟化反应中,通过优化反应条件,转化率达到 98.6%,选择性达到 98.3%,这表明 Ti-MCM-68 是一种很有前景的催化剂。

表 3 Ti-MCM-68 对各种酮类和醛类氨氧化反应的催化性能

组别	反应底物	转化率/%	肟类选择性/%
1	丙酮	97.7	99.3
2	丁酮	98.7	99.0
3	环戊酮	98.1	99.3
4	环己酮	98.9	99.1
5	环庚酮	97.8	99.0
6	呋喃甲醛	98.6	98.3

注:反应条件是 Ti-MCM-68 0.25 g、叔丁醇 10 g、醛或酮 10 mmol、过氧化氢 15 mmol、氨水(质量分数为 25%) 17.5 mmol、温度 343 K、反应时间 2 h、 H_2O_2 在 1 h 内按恒定速率滴加。

S.Inagaki 等^[35] 在室温下利用 Ti^{4+} 的水溶液 ($\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$) 改性制备出 Ti-MCM-68, 这种在常温条件下的新型后合成工艺, 在持续制备具有多级沸石结构的高效催化剂上有一定适用性. 将 Ti-MCM-68_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ 应用到苯酚羟基化反应中, 收率可达 8.7%, 对位选择性可达 51.7%; 经过 650 °C 热处理后得到的 Ti-MCM-68_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}_{\text{cal}}$ 在 25 °C 温度下催化苯酚羟基化, 总收率达到 44.4%, 转化量达到 478, 对位选择性达到 81.5%, 催化活性远高于 TS-1. 张阳^[36] 研究了多级孔 MSE 型钛硅分子筛的合成, MSE 分子筛经过 NH_4OH 碱处理脱硅和浓 HNO_3 酸处理脱铝后, 采用气固同晶取代引入骨架钛, 制备出 Meso-Ti-MSE 和 Micro-Ti-MSE 分子筛, 并考察了其 对苯酚羟基化的催化性能, 在反应温度为 343K 条件下, 采用质量分数为 30% 的 H_2O_2 氧化苯酚 1 h, Meso-Ti-MSE 催化反应转化率为 93.0%, 对位选择性为 95.6%, Micro-Ti-MSE 催化反应转化率为 72.2%, 对位选择性为 94.5%. 其次采用锡蒸气对脱铝 MSE 型分子筛后处理补锡, 并考察了锡硅分子筛对 Baeyer-Villiger (B-V) 氧化反应的催化性能, 分别选择质量分数为 30% 的 H_2O_2 和氯苯为氧化剂和溶剂, Sn-MSE 表现出最高的催化活性和选择性, 转化率达到 78.1%, 选择性大于 99%, 转化频率值达到 147 h^{-1} , 研究表明 Sn-MSE 分子筛对 B-V 反应有一

定适用性.

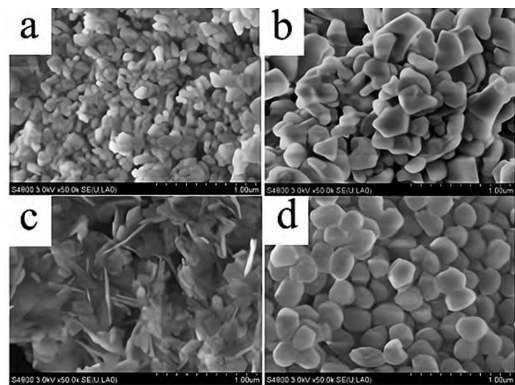


图 4 Ti-MCM-68(a) ,Ti-MOR(b) ,Ti-MWW(c) 和 TS-1 (d) 的 SEM 照片

2022 年, 潘煌^[19] 将 Ti-UZM-35 分子筛应用于催化正己烯环氧化反应中, 在乙腈溶剂中控制过氧化氢与正己烯物质的量之比为 1, 在 60 °C 下进行反应, 测得己烯转化率为 19.5%, 转化率为 98%.

Peng Rusi 等^[20] 将 Ti-MSE-trans 应用于催化苯甲醚羟基化反应中, 在对 Ti-MSE-trans 脱铝和 TiCl_4 蒸汽气相处理后, 选择甲醇作为最佳试剂, 测得对甲氧基酚收率最高为 52.8%, 对位选择性可达到 96.2%(见表 4), 该研究为 Ti-MSE/ H_2O_2 体系运用于芳烃羟基化反应提供了可能.

表 4 比较各种硅酸钛的结构性质和对苯甲醚羟基化反应的催化性能

催化剂	孔隙系统	Si/Ti	Si/Al	晶粒大小/ μm	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		产率 /%			转化量	对位选择 性 / %	H_2O_2 / %		碳平 衡 /%
					$S_{\text{总}}$	$S_{\text{外}}$	对羟基 苯甲醚	邻羟基 苯甲醚	总量			转化 率	利用 效率	
Ti-MSE-trans	12×10×10 , 12×18cage	90	140	0.20~0.50	433	91	52.8	2.1	54.9	606	96.2	98.2	55.5	82.5
Ti-MCM-68	12×10×10 , 12×18cage	85	324	0.05~0.10	472	132	52.9	2.9	55.8	582	94.8	95.9	58.2	90.2
TS-1	10×10	38		0.20~0.30	454	140	9.7	0.6	10.3	49	94.2	53.3	21.0	92.1
Ti-Beta	12×12×12	30		0.05~0.20	529	109	2.6	0.2	2.8	14	96.6	30.4	9.2	87.0
Ti-MWW	10-10 , 12×18cage	40		0.6×0.6×0.1	499	140	1.5	1.0	2.5	12	60.0	21.5	11.6	93.4

注: 反应条件是催化剂 0.05 g、苯甲醚 20 mmol、溶剂 4.0 g(甲醇用于 Ti-MSE-trans 和 Ti-MCM-68 ,乙醇用于 TS-1 和 Ti-Beta ,乙腈用于 Ti-MWW)、过氧化氢(质量分数 31.0%) 4 mmol、温度 343 K、时间 2 h.Si/Ti 和 Si/Al 的值由发射光谱仪法测定.晶粒大小由扫描电镜评估.BET 比表面积检测法测定在 77 K 时 N_2 吸附等温线.产量取决于添加 H_2O_2 的量.转化量=(对羟基苯甲醚+邻羟基苯甲醚) 与 Ti 的物质的量之比.对位选择性=对羟基苯甲醚与(邻羟基苯甲醚+对羟基苯甲醚) 的物质的量之比×100%. H_2O_2 利用率=(邻羟基苯甲醚+对羟基苯甲醚) / 转换的 H_2O_2 物质的量之比×100%.

3 MSE 分子筛缺陷

MSE 型分子筛因其独特的孔道结构而被备受人们关注,在苯酚羟基化反应中被作为高活性和选择性的催化剂,在烯烃液态环氧化中也表现出了优异的催化性能。采用传统水热合成法制备 MSE 分子筛,合成周期较长、使用的模板剂合成过程复杂,导致其应用十分受限,因此大量合成 MSE 分子筛仍然存在巨大的挑战。

后续通过简而易得的 DWDPAOH 替代了老模板剂的使用,这在一定程度上改善了上述的问题,但是经过优化的合成策略一般都需要额外添加传统方法合成的 MSE 晶种,导致问题没有得到根本解决。因此在不加晶种的情况下,快速合成纯相 MSE 分子筛仍然具有重要的研究意义。殷剑雍^[33]采用模板剂 DWDPAOH 来优化 UZM-35 分子筛的合成方法,将合成周期缩短至原来的 1/4,并且明显增宽了制备纯相分子筛的原料投料范围。潘煌^[20]以 DMDPAOH 为模板剂,在无外加晶种的条件下,把超稳 USY 分子筛合成为 UZM-35 分子筛,再经过酸洗脱铝和气相补钛得到 Ti-UZM-35 分子筛,这在一定程度上有效地优化了合成路线。

近年来,相继开展了一系列优化合成路线,但同样存在亟待解决的问题。

Y. Kubota 等^[21]在无模板剂体系中,通过晶种法合成 MSE 分子筛,命名为 MSE_{OSDAF},晶种法成功克服了模板剂复杂且昂贵的缺点,但晶种法在合成过程中容易产生杂相,产率不高,仅为 20% 左右。

S. Inagaki 等^[11]利用水热转化成功合成 Si/Al 物质的量之比约为 7 的 MSE 分子筛(YNU-3),缩短了晶化周期(仅为 3 d),这在一定程度上克服了反应周期长和结构导向剂合成复杂的问题,但利用这种方法合成 MSE 分子筛只适用于铝硅酸盐,对于钛硅酸盐直接结晶合成 Ti-MSE 分子筛仍然较为困难。

Ti-MSE 分子筛的直接水热合成十分困难,可以通过在水热条件下一步合成(Ti,Al)-MCM-68,再脱铝得到 Ti-MCM-68,但这种方法合成的 Ti-MCM-68 在苯酚羟基化反应中表现出的催化性能不具备优势。要合成高催化活性的 Ti-MSE,需要先对 MSE 分子筛脱铝,然后同晶取代进行补钛,因此 MSE 型分子筛快速、绿色的优化合成路线成为研究热点,引起人们的广泛关注。

4 MSE 分子筛的发展前景

对苯二酚(HQ)通过 H₂O₂ 氧化苯酚制得,是一种重要的有机化学中间体,广泛应用于香料、染料、医药等精细化学品的生产中;烯烃环氧化物是重要的精细化学品和有机合成中间体,广泛应用于石油化工、有机合成及高分子合成材料等领域中。催化氧化是将碳氢化合物转化为工业上重要的含氧衍生物的最重要技术。

钛酸盐在催化液相氧化中具有显著的选择性氧化能力,其中 TS-1 作为运用到工业中的优异催化剂,在苯酚羟基化、丙烯环氧化和环己酮氨肟化反应中都表现出优异的催化活性和高选择性,但 TS-1 的 10 元环的空间位阻和扩散速率对大尺寸分子的扩散具有明显的抑制作用,虽然已经开发出孔隙比 TS-1 更大的钛硅分子筛,但其催化性能难以达到 TS-1 的水平。

MSE 分子筛具有独特的 3 维孔道结构和大孔隙,被研究者广泛应用在液相氧化反应中,表现出比 TS-1 催化剂更加优异的催化性能,受到人们广泛关注,成为分子筛催化领域的研究热点。

随着研究的进一步开展,MSE 分子筛被逐渐应用到石油加工领域中,在芳烃烷基化、正构烷烃异构化、催化脱蜡和催化裂解等反应中都被作为良好的酸催化剂。

5 结束语

目前,对 MSE 分子筛优化合成路线的研究非常活跃,但简便、绿色的合成路线仍没有被开发出来,MSE 分子筛在合成过程中依然存在着一系列亟待解决的问题。随着科学的不断发展和科技的不断进步,人们对 MSE 分子筛的合成路线也会进一步优化。相信在不远的将来 MSE 分子筛的合成以及工业化会得以实现。

6 参考文献

- [1] CUNDY C S, COX P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to

- the present time [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 103(3): 663-663.
- [2] LANZAFAME P, PERATHONER S, ABATE S, et al. Disruptive catalysis by zeolites [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(8): 2485-2501.
- [3] CEJKA J, MORRIS R E, SERRANO D P. Catalysis on zeolites-catalysis science & technology [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(8): 2465-2466.
- [4] 徐如人, 庞文琴, 霍启升. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [5] MOLINER M, CORMA A. Advances in the synthesis of titanosilicates: from the medium pore TS-1 zeolite to highly-accessible ordered materials [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 189: 31-40.
- [6] WU Peng, TATSUMI T, KOMATSU T, et al. A novel titanosilicate with MWW structure. I. hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(15): 2897-2905.
- [7] WU Peng, KOMATSU T, YASHIMA T. Characterization of titanium species incorporated into dealuminated mordenites by means of IR spectroscopy and 18O-exchange technique [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(24): 10316-10322.
- [8] KUBOTA Y, KOYAMA Y, YAMADA T, et al. Synthesis and catalytic performance of Ti-MCM-68 for effective oxidation reactions [J]. *Chemical Communications*, 2008(46): 6224-6226.
- [9] SASAKI M, SATO Y, TSUBOI Y, et al. Ti-YNU-2: a microporous titanosilicate with enhanced catalytic performance for phenol oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(8): 2653-2657.
- [10] LIN Qingfang, GAO Zihao, REI LIN Cong, et al. A stable aluminosilicate zeolite with intersecting three-dimensional extra-large pores [J]. *Science*, 2021, 374(6575): 1605-1608.
- [11] INAGAKI S, TSUBOI Y, NISHITA Y, et al. Rapid synthesis of an aluminum-rich MSE-type zeolite by the hydrothermal conversion of an FAU-type zeolite [J]. *Chemistry*, 2013, 19(24): 7780-7786.
- [12] HANI Q, PARK S, INAGAKI S, et al. Selective production of light olefins over MSE-type zeolite catalyst [J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2017, 60(6): 288-300.
- [13] SHIBATA T, SUZUKI S, KAWAGOE H, et al. Synthetic investigation on MCM-68 zeolite with MSE topology and its application for shape-selective alkylation of biphenyl [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116(1/2/3): 216-226.
- [14] SHIBATA T, KAWAGOE H, NAIKI H, et al. The alkylation of naphthalene over MCM-68 with MSE topology [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 297(2): 80-85.
- [15] MATSUKATA M, OGURA M, OSAKI T, et al. Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase [J]. *Topics in Catalysis*, 1999, 9(1): 77-92.
- [16] CALABRO D C, CHENG J C, CRANE R A, et al. Synthetic porous crystalline MCM-68, its synthesis and use: US6049018 [P]. 2000-04-11.
- [17] IKEHARA Y, OHNO Y, INAGAKI S, et al. Preparation of MSE-type titanosilicate via crystallization of titanoaluminosilicate and its catalytic use for selective oxidation of phenol using H₂O₂ [J]. *Chemistry Letters*, 2017, 46(12): 1842-1845.
- [18] KOYAMA Y, IKEDA T, TATSUMI T, et al. A multi-dimensional microporous silicate that is isomorphous to zeolite MCM-68 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(6): 1042-1046.
- [19] 潘煌. 钛硅分子筛的合成与后处理修饰及环氧化性能研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2022.
- [20] PENG Rusi, PAN Huang, LI Xintong, et al. Post-synthesis of MSE-type titanosilicates by interzeolite transformation for selective anisole hydroxylation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(20): 6098-6111.
- [21] KUBOTA Y, ITABASHI K, INAGAKI S, et al. Effective fabrication of catalysts from large-pore, multidimensional zeolites synthesized without using organic structure-directing agents [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(2): 1250-1259.
- [22] SOGUKKANLI S, LYOKI K, ELANGO VAN S P, et al. Seed-directed synthesis of zincaluminosilicate MSE-type zeolites using co-precipitated gels with tetraethylammonium hydroxide as a simple organic structure directing agent [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 257: 272-280.
- [23] 颜佳颖. MWW 和 MSE 结构钛硅分子筛的后处理合成及催化性能 [D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
- [24] SOGUKKANLI S, LYOKI K, ELANGO VAN S P, et al.

- Rational seed-directed synthesis of MSE-type zeolites using a simple organic structure-directing agent by extending the composite building unit hypothesis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2017 245: 1-7.
- [25] INAGAKI S ,TAKECHI K ,KUBOTA Y.Selective formation of propylene by hexane cracking over MCM-68 zeolite catalyst [J]. *Chemical Communications* ,2010 ,46(15) : 2662-2664.
- [26] 邱俊 ,王建刚 ,孙杰.H-MCM-68 分子筛的合成及其对联苯异丙基化反应的催化性能 [J].*石油学报(石油加工)* 2010 26(6) : 865-870.
- [27] LI Jintao ,XU Chenlu ,LOU Lanlan ,et al. Synthesis , characterization and catalytic properties of Fe-containing HMCM-68 for the benzylation of toluene [J]. *Catalysis Communications* 2013 38: 59-62.
- [28] 李金涛.MSE 型分子筛的制备及其在烷基化反应中的应用 [D].天津: 南开大学 2014.
- [29] LEE K ,CHA S H ,HONG S B. MSE-type zeolites: a promising catalyst for the conversion of ethene to propene [J].*ACS Catalysis* 2016 6(6) : 3870-3874.
- [30] AHN N H ,SHIN J ,RYU T ,et al. Extraframework cation locations in Cu-UZM-35 NH_3 -SCR catalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry C* ,2018 ,122 (51) : 29330-29337.
- [31] RYU T ,HONG S B.Iron-exchanged UZM-35: an active NH_3 -SCR catalyst at low temperatures [J]. *Applied Catalysis , B. Environmental: an International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications* ,2020 , 266: 118622.
- [32] YIN Jianyong ,LU Xinqing ,YAN Jiaying ,et al.Postsynthesis of Ti-UZM-35 titanosilicate as efficient catalyst for phenol hydroxylation reaction [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2020 ,305: 110321.
- [33] 殷剑雍.Ti-MSE 分子筛的制备、化学改性及其催化性能研究 [D].上海: 华东师范大学 2019.
- [34] WU Peng XU Hao ,YAN Jiaying ,et al. Comparison of titanosilicates with different topologies as liquid-phase oxidation catalysts [J].*Catalysis Today* 2020 347: 48-55.
- [35] INAGAKI S ,ISHIZUKA R ,IKEHARA Y ,et al. Highly efficient titanosilicate catalyst Ti-MCM-68 prepared using a liquid-phase titanium source for the phenol oxidation [J].*RSC Advances* ,2021 11(6) : 3681-3684.
- [36] 张阳.MSE 型杂原子分子筛的设计合成及其催化性能研究 [D].浙江: 浙江师范大学 2021.

The Research Development of MSE Zeolite Synthesis and Performance

XU Shaoxiang ZHENG Shengao HUANG Pengming QIAO Yujie ,LIU Juan ZHU Meihua* ,CHEN Xiangshu*

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Institute of Advanced Materials ,State-Province Joint Engineering Laboratory of Zeolite Membrane Materials ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: MSE zeolite is a new type of zeolite with three-dimensional pore systems and large channel system , which have attracted much attention in recent. Besides ,heteroatomic MSE zeolites have good catalytic activity , which exhibit excellent catalytic performance in phenol hydroxylation ,olefin epoxidation ,and have a long-term development prospect in the field of petroleum processing.However ,there have been a series of problems in the synthesis of MSE zeolites ,such as long-term synthesis time and and complex organic template.Recently ,many research groups have launched research on the optimization of the synthesis route of MSE zeolite.This study mainly summarizes the preparation , application and development prospects of MSE zeolites.

Key words: MSE zeolites; heteroatomic MSE zeolites; research status; development perspective

(责任编辑: 刘显亮)