

Theoretical Calculations of the Mechanism for the Catalytic Oxidation and the Shape-Selectivity in Ti-YNU-1 Zeolite

Yichen Wang, Mengzhao Li, Danhong Zhou*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning
Email: dhzhou@lnnu.edu.cn

Received: Apr. 26th, 2017; accepted: May 13th, 2017; published: Mar. 16th, 2017

Abstract

The catalytic performances and reaction mechanism of 1-hexene and cyclohexene epoxidations over active centers at the T3 and T6 sites in Ti-YNU-1/H₂O₂ system have been investigated by using density functional theory. All calculations were performed at the theoretical level of B3LYP/6-31G(d,p). The results indicated that the active center at T3 is Ti3- η^2 (OOH), and the active centers at T6 are Ti6- η^2 (OOH)-H₂O and Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN. The catalytic activity has the trend of Ti6- η^2 (OOH)-H₂O > Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN > Ti3- η^2 (OOH). The activation barriers of 1-hexene epoxidation over different active centers are higher than that of cyclohexene epoxidation. With the increasing of Ti content in Ti-YNU-1, more Ti species are inserted into the T3 site in the 10-membered ring channels, which accretes the numbers of Ti3- η^2 (OOH). Due to the distribution restrict for cyclohexene, the conversion of 1-hexene epoxidation is much higher than that of cyclohexene epoxidation.

Keywords

Density Functional Theory, Ti-YNU-1 Zeolite, Epoxidation Reaction Mechanism, Shape Selectivity, Distribution Control

Ti-YNU-1分子筛催化氧化机理及择形选择性的理论计算

王译晨, 李蒙召, 周丹红*

辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连
Email: dhzhou@lnnu.edu.cn

收稿日期: 2017年4月26日; 录用日期: 2017年5月13日; 发布日期: 2017年5月16日

*通讯作者。

摘要

采用密度泛函理论,研究了Ti-YNU-1/H₂O₂体系中T3和T6位活性中心上1-己烯和环己烯环氧化反应的催化性能和反应机理。所有计算都在B3LYP/6-31G(d,p)理论水平下进行。结果表明, Ti-YNU-1分子筛中T3位的活性中心是Ti3- η^2 (OOH), T6位活性中心为Ti6- η^2 (OOH)-H₂O 和 Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN。催化活性为Ti6- η^2 (OOH)-H₂O > Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN > Ti3- η^2 (OOH)。在各活性中心上1-己烯环氧化反应的活化能垒高于环己烯环氧化反应,随着Ti-YNU-1分子筛中Ti含量的增加,更多的Ti插入到10元环正弦孔道中的T3位,形成更多的Ti3- η^2 (OOH)活性中心位点,由于孔道对环己烯的扩散限制,导致1-己烯转化率增加程度高于环己烯。

关键词

密度泛函理论, Ti-YNU-1分子筛, 环氧化反应机理, 择形选择性, 扩散控制

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Ti-YNU-1 分子筛作为一种新型的钛硅分子筛催化剂,具有与 MWW 分子筛相似的拓扑结构,经过结构修饰,其层间形成了扩展的 12-MR (12-membered ring)孔道[1] [2] [3],不仅更有利于大分子靠近活性位点,而且提高了作为氧化剂的 H₂O₂ 水溶液的反应效率,为钛硅分子筛在大体积分子催化氧化方面的应用开辟了应用空间。Ti-YNU-1 分子筛在催化 C5~C12 的环状烯烃氧化反应中显示出比 Ti-Beta、TS-1、3D Ti-MWW 和 Ti-MOR 分子筛更高的催化活性[1] [3]。Shen 等人[4]通过实验研究了 Ti-YNU-1 对各种烯烃及其衍生物的环氧化反应的催化性能,结果表明, Ti-YNU-1 可以比 Ti-Beta 更加高效和有选择性地催化 H₂O₂ 水溶液中烯烃及其富电子取代衍生物。催化条件对 Ti-YNU-1 和 Ti-Beta 的催化性能有很大影响。Song 等人[5]在实验中发现,随着 Ti 含量的增加,1-己烯转化率的增加程度要高于环己烯。他们认为这是由于1-己烯能在内层和中间层孔道中被氧化,而环己烯只能在中间层的超笼中被氧化,合成过程中更多的 Ti 物种被插入到 10-MR(10-membered ring)正弦孔道中;还有一种可能是,层间 Ti 物种的氧化能力弱于内层空间的 Ti 物种。但是这些猜想还缺乏理论上的证明。

对于钛硅分子筛催化性能的研究,实验上一般是从溶剂效应、分子筛的亲/疏水性等来分析,但只是停留在现象描述,对其本质还不清楚。而分子筛活性差异的本质还可能是活性中心微观结构的不同。实验研究表明,在 Ti-YNU-1 分子筛合成过程中, Ti(IV)主要落位在柱撑的 T6 位[2],大部分另外添加的 Ti 物种被插入到了 10-MR 正弦孔道中[5]。这主要是由于 T6 位处于层间柱撑位点, Ti (IV)插入过多,会导致分子筛骨架的塌陷。因此,只能有少量的 T6 位被 Ti(IV)取代。但是,目前现有的实验技术无法考察活性中心的微观结构,而理论计算能够从原子水平上确定分子筛不同孔道体系内骨架 Ti (IV)的落位和微观结构,考察活性中心结构及稳定性,分析催化氧化机理等[6] [7] [8]。根据文献和我们前期的研究结果[7] [8],在 Ti-MWW 分子筛上 Ti 最可能落位在超笼边缘的 T1 和 10-MR 正弦孔道中的 T3 位。作为活性中心的钛氧活性中间体存在不同的结构,而吸附溶剂的六配位活性中心比五配位的活性中心更加稳定[9] [10]。活

性中心的结构和落位对于反应物的选择性和催化活性有可能呈现不同的结果。

本文采用密度泛函理论计算方法, 考察 Ti-YNU-1 分子筛上不同活性中心对 1-己烯和环己烯的催化氧化性能, 从微观上揭示立体选择性的本质, 为实验现象提供理论解释。

2. 模型的选取和计算方法

2.1. 模型的选取

本文主要研究 Ti-YNU-1 分子筛中 T3 和 T6 位的 Ti 物种所形成的钛氧活性中间体的催化作用。为了模拟 Ti-YNU-1 分子筛中 10-MR 正弦孔道中的 T3 活性位点, 从 MWW 晶体结构中截取 36T 簇模型, 用 Ti 同晶取代 T3 位的 Si, 构建 $\text{Ti3-}\eta^2(\text{OOH})$ 活性中间体结构。尽管五配位的 $\text{Ti3-}\eta^2(\text{OOH})$ 可吸附一个水分子得到更稳定的六配位的活性中间体结构[10], 但是由于空间障碍所限, 活性氧的位置不利于烯烃分子的进攻, 因此 $\text{Ti3-}\eta^2(\text{OOH})\text{-H}_2\text{O}$ 不可能是实际的活性中心, 因此不予考虑。为了模拟 Ti-YNU-1 分子筛 12-MR 层间孔道的 T6 活性位点, 从 MWW 晶体结构中截取 24T 簇模型, 分别构建了六配位的 $\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-CH}_3\text{CN}$ 的活性中间体结构。所有簇模型均包含 7 层骨架原子, 优化时最外三层骨架原子的坐标固定, 只松弛优化内部四层骨架原子, 具体方法可参考相关文献[7] [11]。几个活性中间体优化后的簇模型结构示于图 1。

2.2. 计算方法

结构优化和过渡态的计算都在 Gaussian 09 [12] 程序中完成, 采用 B3LYP [13] [14] 杂化泛函和 6-31G(d,p) 基组。实验上已经证明催化剂对 H_2O_2 的吸附为强的化学吸附并占主导, 对底物的吸附为弱的物理吸附, 烯烃并不直接参与催化剂活性中心的竞争吸附[15] [16] [17]。因此, 烯烃吸附能可以忽略不计。过渡态活化能的计算是用过渡态模型的总能量减去钛氧活性中心模型和烯烃分子总能量的差值, 过渡态的判断标准是在活性中心反应方向上只有一个虚频。

3. 结果与讨论

3.1. 过渡态几何结构分析

$\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-CH}_3\text{CN}$ 和 $\text{Ti3-}\eta^2(\text{OOH})$ 活性中心与 1-己烯、环己烯发生环氧化反应的过渡态结构模型分别列于图 2 和图 3。为了清楚起见, 每个过渡态结构都给出了活性中心和烯烃分子反应的局部结构。从过渡态的模型可以看出, 活性中心与烯烃分子反应后, 六配位活性中心呈现扭曲的八面体构型, 而五配位的 $\text{Ti3-}\eta^2(\text{OOH})$ 活性中心为三角双锥构型。各活性中心上 1-己烯、环己烯环氧化反应过渡态的部分几何结构参数分别列于表 1 和表 2。

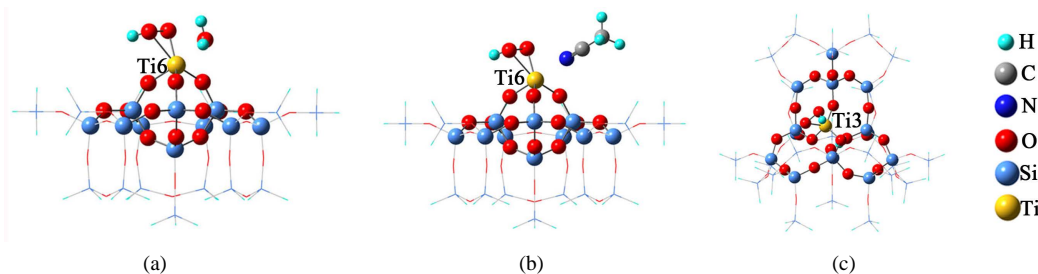


Figure 1. Cluster models of the Ti-hydroperoxo intermediates at the T6 and T3 sites in Ti-YNU-1 zeolite. (a) $\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-CH}_3\text{CN}$; (c) $\text{Ti3-}\eta^2(\text{OOH})$

图 1. Ti-YNU-1 分子筛中 T6 和 T3 位钛氧活性中间体簇模型。(a) $\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-H}_2\text{O}$; (b) $\text{Ti6-}\eta^2(\text{OOH})\text{-CH}_3\text{CN}$; (c) $\text{Ti3-}\eta^2(\text{OOH})$

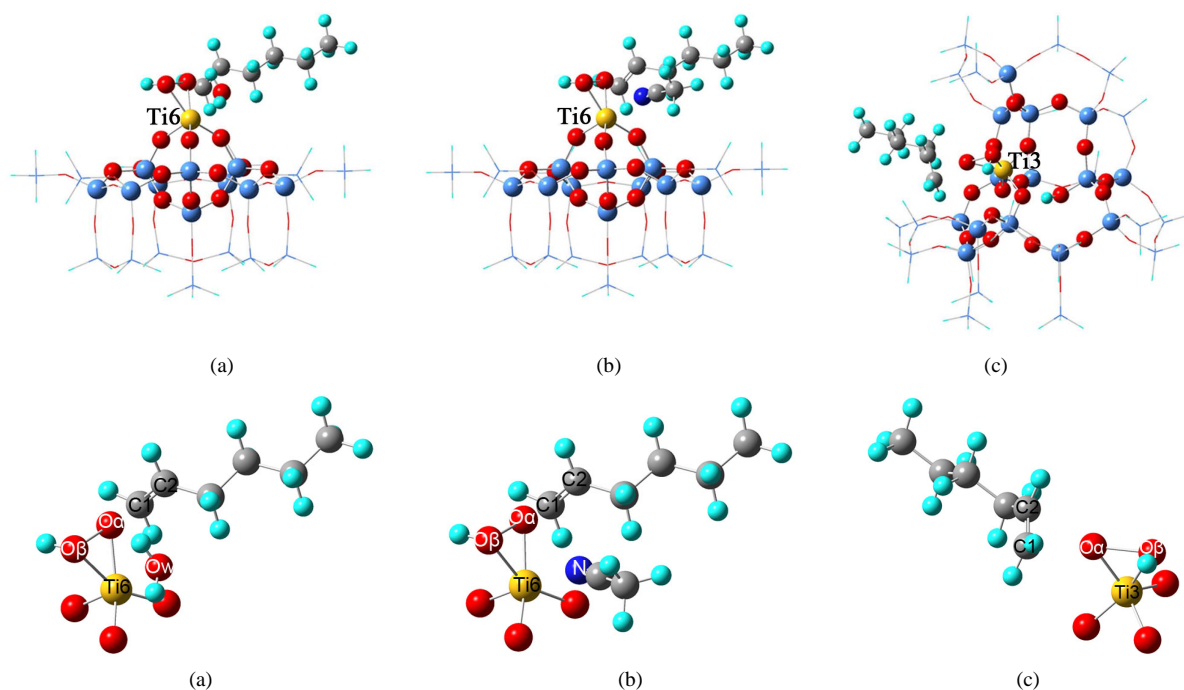


Figure 2. Optimized models for transition state of 1-hexene epoxidation on different active centers in Ti-YNU-1 zeolite. (a) Ti6- η^2 (OOH)-H₂O-TS; (b) Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN-TS; (c) Ti3- η^2 (OOH)-TS

图 2. Ti-YNU-1 分子筛中各活性中心上 1-己烯环氧化过渡态优化后的模型。(a) Ti6- η^2 (OOH)-H₂O-TS; (b) Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN-TS; (c) Ti3- η^2 (OOH)-TS

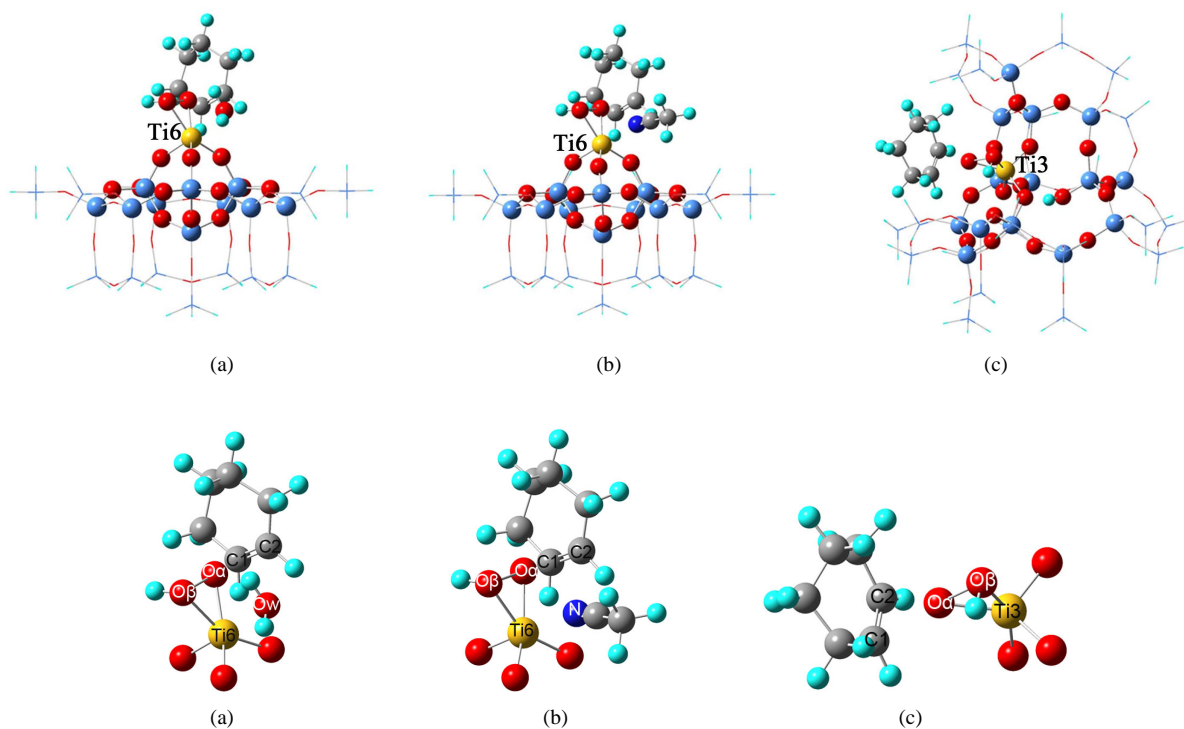


Figure 3. Optimized models for transition state of cyclohexene epoxidation on different active centers in Ti-YNU-1 zeolite. (a) Ti6- η^2 (OOH)-H₂O-TS; (b) Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN-TS; (c) Ti3- η^2 (OOH)-TS

图 3. Ti-YNU-1 分子筛中各活性中心上环己烯环氧化过渡态优化后的模型。(a) Ti6- η^2 (OOH)-H₂O-TS; (b) Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN-TS; (c) Ti3- η^2 (OOH)-TS

Table 1. Geometric parameters of transition state for 1-hexene epoxidation on different active centers in Ti-YNU-1/H₂O₂ system (Å)**表 1.** Ti-YNU-1/H₂O₂ 体系不同活性中心上 1-己烯环氧化反应过渡态的几何结构参数(Å)

Ti-complexes	$L(\text{Ti}-\text{O}_\alpha)$	$L(\text{Ti}-\text{O}_\beta)$	$L(\text{O}_\alpha-\text{O}_\beta)$	$L(\text{O}_\alpha-\text{C}_1)$	$L(\text{O}_\alpha-\text{C}_2)$
Ti3- η^2 (OOH)-TS	1.941 (+0.069) ^a	1.977 (-0.217)	1.847 (+0.379)	2.015	2.348
Ti6- η^2 (OOH)-H ₂ O-TS	1.940 (+0.041)	2.050 (-0.175)	1.780 (+0.311)	2.191	2.252
Ti6- η^2 (OOH)-CH ₃ CN-TS	1.939 (+0.057)	2.015 (-0.211)	1.788 (+0.324)	2.179	2.208

a 括号内的数据表示形成过渡态后键长的变化。

Table 2. Geometric parameters of transition state for cyclohexene epoxidation on different active centers in Ti-YNU-1/H₂O₂ system (Å)**表 2.** Ti-YNU-1/H₂O₂ 体系不同活性中心上环己烯环氧化反应过渡态的几何结构参数(Å)

Ti-complexes	$L(\text{Ti}-\text{O}_\alpha)$	$L(\text{Ti}-\text{O}_\beta)$	$L(\text{O}_\alpha-\text{O}_\beta)$	$L(\text{O}_\alpha-\text{C}_1)$	$L(\text{O}_\alpha-\text{C}_2)$
Ti3- η^2 (OOH)-TS	1.921 (+0.049) ^a	1.994 (-0.200)	1.803 (+0.335)	2.205	2.211
Ti6- η^2 (OOH)-H ₂ O-TS	1.919 (+0.020)	2.070 (-0.155)	1.756 (+0.287)	2.295	2.252
Ti6- η^2 (OOH)-CH ₃ CN-TS	1.916 (+0.034)	2.036 (-0.190)	1.761 (+0.297)	2.288	2.206

a 括号内的数据表示形成过渡态后键长的变化。

从表 1 中可以看出, 在 1-己烯环氧化反应的过渡态结构中, Ti3- η^2 (OOH)活性中心的 Ti-O_α 键长增加了 0.069 Å, Ti-O_β 距离减小了 0.217 Å, O_α-O_β 键长增加了 0.379 Å, 活性 O_α 原子与 C=C 双键上两个 C 原子的距离分别为 2.015 和 2.348 Å。Ti6- η^2 (OOH)-H₂O 和 Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN 活性中心结构具有相似的变化趋势, 但变化范围更小, 说明五配位的活性中心确实不如六配位的活性中心稳定, 与文献[10] [18] [19] [20]研究相一致。在过渡态结构中活性 O_α 原子与 1-己烯 C=C 双键末端 C 原子的距离更近, 考虑这主要是由于直链烯烃尾部与分子筛骨架存在一定的排斥作用。而在环己烯环氧化反应的过渡态结构中(表 2), 虽然各活性中心的键长变化均小于 1-己烯环氧化反应, 但是活性中心的键长变化趋势与 1-己烯环氧化反应相同, 并且同样是 Ti3- η^2 (OOH)活性中心的键长变化最大。不同的是, 其过渡态结构中活性 O_α 原子与环己烯 C=C 双键原子的距离几乎相同。结果表明, 在 Ti-YNU-1 分子筛各活性中心上不论是发生 1-己烯还是环己烯的环氧化反应都遵循相同的反应机理, 即烯烃 C=C 双键与从 O_α 方向进攻活性中心, O_α 原子逐渐转移到 C=C 双键上, 形成过渡态后 Ti-O_α 和 O_α-O_β 键长增加, Ti-O_β 距离减小, 且 Ti-O_α 和 Ti-O_β 的键长大小相近, 活性中心有恢复到 TiOH 物种的趋势, 这与 Ti-MWW 和 TS-1 分子筛上液相烯烃环氧化的机理相一致[10] [15] [20]。

3.2. 过渡态能量分析

某种烯烃分子环氧化反应的转化率高可能有两种原因, 一种是各活性中心的活性相同, 能够催化该烯烃分子的活性中心数量多导致其转化率高; 另一种是活性中心数量一定, 活性中心活性高导致其转化率高。本文以 1-己烯、环己烯为底物分子, 考察了 Ti-YNU-1/H₂O₂ 体系中不同活性中心上烯烃环氧化反应的活化能, 计算结果列于图 4。

首先, 通过比较相同活性中心上 1-己烯和环己烯环氧化反应的活化能发现: 各活性位点上 1-己烯环氧化反应的活化能垒要高于环己烯, 这是由于相同碳原子数的环状烯烃和链状烯烃相比, 环状烯烃的 C=C 双键是更加富电子的, 有利于 C=C 双键到 $\sigma_{\text{O-O}}$ 过氧反键的电子转移, 从而完成环氧化过程。其中, Ti6- η^2 (OOH)-H₂O 和 Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN 活性中心上 1-己烯环氧化反应的活化能分别为 35.00 和 43.92 kJ/mol, 而 Xu 等人[21]通过阿伦尼乌兹公式得出 Ti-MWW/H₂O₂/CH₃CN 体系中 1-己烯环氧化反应的表现活化能

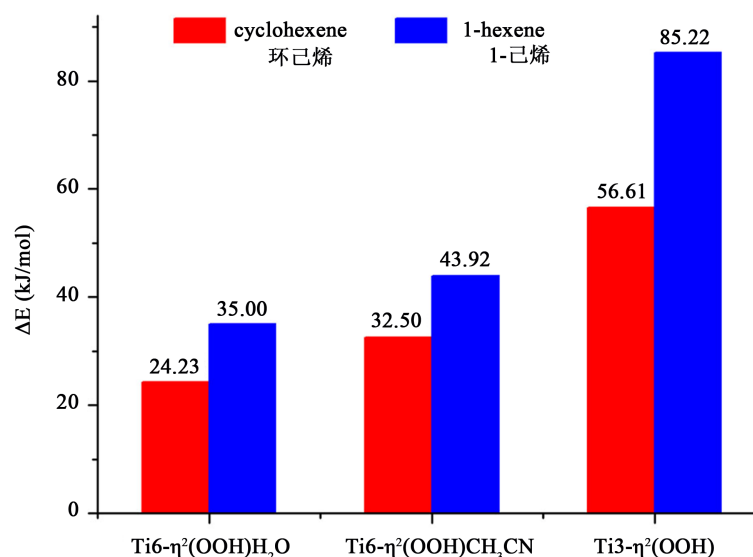


Figure 4. The activation energies of 1-hexene and cyclohexene epoxidations over different active centers in Ti-YNU-1
图 4. Ti-YNU-1 中不同活性中心上 1-己烯和环己烯环氧化反应的活化能

为 21.03 kJ/mol, 明显低于我们计算的活化能垒。其次, 通过比较不同活性中心上相同烯烃分子的活化能发现, Ti3- η^2 (OOH)活性中心的催化活性要低于 Ti6- η^2 (OOH)-H₂O 和 Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN 活性中心, 这主要是由于 T3 位属于内层空间的活性位点, 存在较大的空间障碍, 不利于形成稳定的过渡态结构。Ti6- η^2 (OOH)-H₂O 和 Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN 活性中心上环己烯环氧化反应的活化能分别为 24.23 和 32.50 kJ/mol, 而 Ti3- η^2 (OOH)活性中心与环己烯反应的活化能为 56.61 kJ/mol。计算结果可以与 Kwon 等人[16]通过实验和阿伦尼乌兹公式计算得到的 TS-1 分子筛上气相环己烯环氧化反应的表现活化能相比较(40 ± 2 kJ/mol)。此外, Vandichel 等人[22]以叔丁基过氧化氢做氧化剂, 在 VO(acac)₂ 催化剂上进行的环己烯环氧化反应的表现活化能为 48.60 kJ/mol。可以看出 Ti-YNU-1 分子筛上 T6 位活性中心的催化活性更高, 并且计算结果在合理范围内。

此外, 我们必须提到, 虽然在 Ti3- η^2 (OOH)活性中心上环己烯环氧化反应的活化能低于 1-己烯的活化能, 但是由于 T3 位存在于 10-MR 正弦孔道内, 体积较大的环己烯比 1-己烯更难扩散到 T3 位的活性中心。Clerici 等人[23]曾提出, 扩散效应是 1-己烯反应速率远远大于环己烯的决定因素。因此, 我们可以推测, 1-己烯环氧化可以在层间的 T6 位和内层的 T3 位活性中心上进行, 而环己烯的环氧化只能在 T6 位的活性中心进行。随着 Ti 含量增加, 更多的 Ti 插入到了 10-MR 正弦孔道中的 T3 位, 使 1-己烯转化率增加程度高于环己烯, 因此可以为实验现象提出合理解释[5]。

4. 结论

本文应用密度泛函理论计算, 对 Ti-YNU-1 分子筛中 1-己烯和环己烯环氧化反应进行了研究。确定了 Ti3- η^2 (OOH)、Ti6- η^2 (OOH)-H₂O 和 Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN 活性中间体模型结构, 计算了各活性中心上两种烯烃环氧化反应的过渡态和活化能。结果表明, 在各种活性中心上, 1-己烯反应的活化能大于环己烯反应活化能, 活性中间体的催化活性为 Ti6- η^2 (OOH)-H₂O > Ti6- η^2 (OOH)-CH₃CN > Ti3- η^2 (OOH)。Ti-YNU-1 分子筛中随着 Ti 含量的增加, 更多的 Ti 插入到 T3 位, 导致 Ti3- η^2 (OOH)活性中心位点增多, 但是由于孔道空间障碍, 限制了较大体积的环己烯的扩散, 只有 1-己烯能够在该活性中心发生环氧化反应。因此, 随着 Ti 含量的增加, 1-己烯转化率增加程度高于环己烯。

致 谢

感谢国家自然科学基金(21343010)项目的资助。

参考文献 (References)

- [1] Fan, W.B., Wu, P., Namba, S., *et al.* (2004) A Titanosilicate That Is Structurally Analogous to an MWW-Type Lamellar Precursor. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 236-240. <https://doi.org/10.1002/anie.200352723>
- [2] Ruan, J.F., Wu, P., Slater, B., *et al.* (2005) Structure Elucidation of the Highly Active Titanosilicate Catalyst Ti-YNU-1. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 6719-6723. <https://doi.org/10.1002/anie.200501939>
- [3] Fan, W.B., Wu, P., Namba, S., *et al.* (2006) Synthesis and Catalytic Properties of a New Titanosilicate Molecular Sieve with the Structure Analogous to MWW-Type Lamellar Precursor. *Journal of Catalysis*, **243**, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.003>
- [4] Shen, X.H., Fan, W.B., He, Y., *et al.* (2011) Epoxidation of Alkenes and their Derivatives over Ti-YNU-1. *Applied Catalysis A-general*, **401**, 37-45. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.044>
- [5] Song, S.S., Wang, P.F., He, Y., *et al.* (2012) Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Ti-Rich Ti-YNU-1. *Microporous and Mesoporous Materials*, **159**, 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.009>
- [6] Yang, G., Zhou, L.J., Liu, X.C., *et al.* (2011) Density Functional Calculations on the Distribution, Acidity, and Catalysis of TiIV and TiIII Ions in MCM-22 Zeolite. *Chemistry—A European Journal*, **17**, 1614-1621. <https://doi.org/10.1002/chem.201002241>
- [7] Zhou, D.H., Zhang, H.J., Zhang, J.J., *et al.* (2014) Density Functional Theory Investigations into the Structure and Spectroscopic Properties of the Ti⁴⁺ Species in Ti-MWW Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **195**, 216-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.04.037>
- [8] 李娜, 蒋艳娇, 乔溢铭, 等. Ti-MWW 分子筛正弦孔道内骨架钛物种的结构和红外振动光谱的理论计算[J]. 无机化学学报, 2015, 31(5): 901-907.
- [9] 李娜. Ti-MWW/H₂O₂ 催化剂中钛氧活性中心的结构及电子光谱的理论计算[D]: [硕士学位论文]. 大连: 辽宁师范大学, 2015.
- [10] 邹晶, 范志琳, 姜丽莎, 等. Ti-MWW 分子筛钛氧活性中心与溶剂分子吸附作用的理论研究[J]. 物理化学学报, 2016, 32(4): 935-942.
- [11] Qiao, Y.M., Fan, Z.L., Jiang, Y.J., *et al.* (2015) Structures and Vibrational Spectra of Ti-MWW Zeolite upon Adsorption of H₂O and NH₃: A Density Functional Theory Study. *Chinese Journal of Catalysis*, **36**, 1733-1741. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60900-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60900-7)
- [12] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., *et al.* (2010) Gaussian 09 revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford, CT.
- [13] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, **37**, 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [14] Becke, A.D. (1988) Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, **38**, 3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [15] Fang, X.Q., Wang, Y.N., Deng, X.J., *et al.* (2011) Reaction Dynamics Behavior of Epoxidation of Allyl Chloride with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Ti-MWW. *Chinese Journal of Catalysis*, **32**, 333-339. <https://doi.org/10.3724/sp.j.1088.2011.00820>
- [16] Kwon, S., Schweitzer, N.M., Park, S., *et al.* (2015) A Kinetic Study of Vapor-Phase Cyclohexene Epoxidation by H₂O₂ over Mesoporous TS-1. *Journal of Catalysis*, **326**, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.005>
- [17] 高焕新, 卢文奎, 陈庆龄. 钛硅分子筛 TS-1 催化氯丙烯环氧化反应动力学研究[J]. 催化学报, 2002, 23(1): 3-8.
- [18] Wang, L.L., Xiong, G., Su, J., *et al.* (2012) *In Situ* UV Raman Spectroscopic Study on the Reaction Intermediates for Propylene Epoxidation on TS-1. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 9122-9131. <https://doi.org/10.1021/jp3017425>
- [19] Xiong, G., Cao, Y.Y., Guo, Z.D., *et al.* (2016) The Roles of Different Titanium Species in TS-1 Zeolite in Propylene Epoxidation Studied by *In Situ* UV Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 190-196. <https://doi.org/10.1039/C5CP05268H>
- [20] 周丹红, 姜丽莎, 范志琳, 等. TS-1/H₂O₂ 催化活性中心结构及活性预测[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2016, 39(1): 70-76.
- [21] Xu, L., Huang, D.-D., Li, C.G., *et al.* (2015) Construction of Unique Six-Coordinated Titanium Species with an Or-

-
- ganic Amine Ligand in Titanosilicate and Their Unprecedented High Efficiency for Alkene Epoxidation. *Chemical Communications*, **51**, 9010-9013. <https://doi.org/10.1039/C5CC02321A>
- [22] Vandichel, M., Leus, K., Van Der Voort, P., *et al.* (2012) Mechanistic Insight into the Cyclohexene Epoxidation with VO(acac)₂ and Tert-Butyl Hydroperoxide. *Journal of Catalysis*, **294**, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.002>
- [23] Clerici, M.G. and Ingallina, P. (1993) Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite. *Journal of Catalysis*, **140**, 71-83. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1069>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org