

新型 WO_3/HMS 催化剂的制备及其对环戊烯选择氧化反应的催化性能

杨新丽, 戴维林, 徐建华, 陈浩, 曹勇, 范康年

(复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433)

摘要: 采用草酸络合方法将 WO_3 固载到六方介孔全硅分子筛 HMS 上, 制得新型 WO_3/HMS 非均相催化剂. 利用 SEM, TEM, N_2 吸附, XRD 及激光拉曼光谱等手段对催化剂进行了表征, 研究了催化剂在环戊烯选择性氧化合成戊二醛反应中的催化性能. 结果表明, 在 WO_3/HMS 催化下环戊烯和 H_2O_2 的转化率均可达 100%, 戊二醛的选择性可达 72%. WO_3 以高分散状态存在于催化剂表面. 单次反应后钨的溶脱量(5.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)很小, 对反应几乎没有影响. 催化剂具有较高的稳定性, 可以重复套用 6 次. 失活后的催化剂可通过简单焙烧的方式再生.

关键词: 氧化钨, 六方介孔全硅分子筛, 负载型催化剂, 环戊烯, 选择性氧化, 过氧化氢, 戊二醛

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of Novel WO_3/HMS Catalyst and Its Catalytic Performance for the Selective Oxidation of Cyclopentene

YANG Xinli, DAI Weilin*, XU Jianhua, CHEN Hao, CAO Yong, FAN Kangnian

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The novel heterogeneous WO_3/HMS catalyst was prepared by immobilization of tungstic acid on hexagonal mesoporous silica (HMS) by a special method using oxalic acid as the complexing agent, and was characterized by means of SEM, TEM, N_2 adsorption, XRD and laser Raman spectroscopy. The influences of Si/W molar ratio on the catalytic performance of WO_3/HMS , WO_3/SiO_2 and $\text{WO}_3/\text{MCM-41}$ for the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde under mild conditions were investigated. The as-prepared WO_3/HMS catalyst with a Si/W molar ratio of 30 showed excellent catalytic activity and selectivity. The conversions of both cyclopentene and H_2O_2 were near 100% and the selectivity for glutaraldehyde reached 72%, which are much higher than those over the WO_3/SiO_2 catalyst and even exceed those over the homogeneous tungstic acid catalyst. The WO_3/HMS catalyst remained similar morphology and hexagonal mesoporous structure as pure HMS. The highly dispersed WO_3 on the HMS surface was identified as the active phase of the catalyst. The leaching of the active species was very low and had little effect on the catalytic performance. In addition, the WO_3/HMS catalyst was very stable and could be reused for at least six times. The deactivated catalyst could be regenerated by simple calcination.

Key words: tungstic oxide, hexagonal mesoporous silica, supported catalyst, cyclopentene, selective oxidation, hydrogen peroxide, glutaraldehyde

收稿日期: 2004-07-26. 第一作者: 杨新丽, 女, 1976 年生, 博士研究生.

联系人: 戴维林. Tel: (021)65643792-6; Fax: (021)65642978; E-mail: wldai@fudan.edu.cn.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(2003CB615807)、上海市科委基础研究重点项目(02DJ14021)和上海市教委曙光计划(02SG04)联合资助项目.

1992 年美国 Mobile 公司的科学家成功地合成了 M41S 系列介孔分子筛^[1]。该类分子筛具有较高的比表面积和规整的孔道结构,自问世以来一直受到人们的关注,尤其是它在催化领域的应用已成为一个研究热点。Kozhevnikov 等^[2]以烷基胺代替传统的季铵盐为模板剂在室温下合成了介孔全硅分子筛(HMS)。这是一种六方长程有序排列的中孔分子筛,具有很大的表面积和孔隙率,孔径均匀且分布较窄,正交垂直部分的孔径大于 1.2 nm。HMS 具有较高的吸附容量、热稳定性和较短的孔道长度,特别有利于反应物分子和产物分子的扩散,因此很适合作为催化剂的载体^[3~5]。

戊二醛是一种重要的精细化学品,被广泛用于消毒、皮革、油田及造纸等领域,在我国戊二醛几乎全部依赖进口。目前戊二醛的生产均采用丙烯醛路线,工艺复杂(多步法),条件苛刻,原料昂贵,成本很高,这些极大地限制了它的大规模应用。Dai 等^[6,7]成功地开发了以环戊烯为原料,以双氧水为氧化剂,以均相钨酸为催化剂的一步法合成戊二醛的路线,其工艺简单,有效地降低了生产成本。但是由于均相催化剂的分离等问题,该工艺至今尚未工业化。尽管关于均相催化剂的固载化方法已有许多报道^[8~13],但由于成本及操作等问题,相关的工作仍在进行中。

本文采用草酸络合法将 WO_3 均匀地固载到 HMS 分子筛上,合成了新型 WO_3/HMS 催化剂,避免了以钨酸铵或钨酸钠为前驱物所必须经过的烧铵或除钠等过程,既减少了活性物种的损失,又最大限度地保持了介孔材料原有的特殊结构。 WO_3/HMS 催化剂在环戊烯选择性氧化反应中表现出优异的催化性能。采用 N_2 吸附, XRD, SEM, TEM 及激光拉曼光谱等手段对固载后的多相催化剂进行了表征,并将催化剂的结构参数与反应性能进行了关联,探讨了其实际应用的可能性。

1 实验部分

1.1 HMS 的合成及 WO_3/HMS 催化剂的制备

实验中所用的 50% H_2O_2 水溶液、环戊烯(CPE, Fluka 产品, > 99.9%)、正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、草酸和叔丁醇均为市售分析纯试剂。十二胺(DDA)和钨酸($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)为化学纯试剂。

HMS 分子筛的合成详见文献^[14]。原料配比 DDA : EtOH : H_2O : TEOS 摩尔比为 0.27 : 9.09 : 29.6

: 1.0。室温下将 DDA, EtOH 和 H_2O 混合,搅拌使之成为澄清的溶液,在剧烈电动搅拌下将 TEOS 滴加至溶液中,得到白色胶状混合物,待 TEOS 加完后继续搅拌 24 h,然后过滤出白色固体,于 120 °C 烘干,再在 600 °C 空气中加热 2 h 以除去模板剂 DDA, 即得 HMS 分子筛。

采用钨酸的草酸配合物浸渍法制备 WO_3/HMS 催化剂。按 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 5 的比例将钨酸溶于 90 °C 的草酸水溶液中,然后将一定量的 HMS 载体分散到此溶液中,在电磁搅拌下将体系中的大部分水缓慢蒸干,然后于 120 °C 进一步蒸干水分,最后在空气中 600 °C 焙烧 2 h, 即得 WO_3/HMS 负载型催化剂。

1.2 催化剂的表征

采用美国 Micromeritics TriStar ASAP 2000 型自动吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布,样品于 250 °C 进行预处理, -196 °C 进行 N_2 吸附。用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相结构, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA。用荷兰 Philips XL 30 型扫描电镜和日本 JOEL JEM 2010 型透射电镜观测样品的微观结构。采用 Jarrell-Ash Atom Scan 2000 型等离子体光谱仪测定样品中钨的含量和反应后溶液中钨的溶脱量,正向功率 1000 W,冷却气、辅助气和载气均为 Ar ,流速分别为 160, 0.4 和 0.71 ml/min,溶液提升量为 2.6 ml/min,观察高度为 16 mm。采用法国 Super-Labram Raman 光谱仪测定样品的拉曼光谱,分辨率小于 2 cm^{-1} ,激光能量为 15 mW, He-Ne 激光器,激光波长为 632.817 nm。

1.3 催化剂的活性评价

环戊烯催化氧化反应在密封的圆底烧瓶中进行。向 100 ml 圆底烧瓶中加入一定量的催化剂、50 ml 叔丁醇、5 ml (56 mmol) 环戊烯和 7 ml (112 mmol) 的 50% H_2O_2 水溶液, 35 °C 下搅拌反应 24 h。用上海分析仪器厂 GC-102 型气相色谱仪分析环戊烯的含量,不锈钢色谱柱 (4 m × o. d 3 mm), 填充 102 白色硅烷化担体 (60 ~ 80 目) 负载的 10% 聚乙二醇 20M, TCD 检测器, H_2 为载气,环戊烷为内标。采用上海分析仪器厂 GC-122 型气相色谱仪分析产物的分布,不锈钢色谱柱 (2 m × o. d 3 mm), 填充 101 白色硅烷化担体 (60 ~ 80 目) 负载的 SE-30 (10%) + PEG-20M (7%), FID 检测器,用外标法测定各组分的含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 催化剂的形貌

图1示出了 WO_3/HMS 催化剂的电镜照片. SEM 结果表明, WO_3/HMS 催化剂呈现出与纯 HMS 相似的形貌. 在 WO_3 负载量较低时未观察到 WO_3 的团簇, 表明 WO_3 均匀地分散在 HMS 载体的表面. TEM 照片清楚地显示出 HMS 的特征六方孔道结构, 说明在一定的负载量范围内, HMS 上的 WO_3 没有破坏 HMS 的特征六方中孔结构.

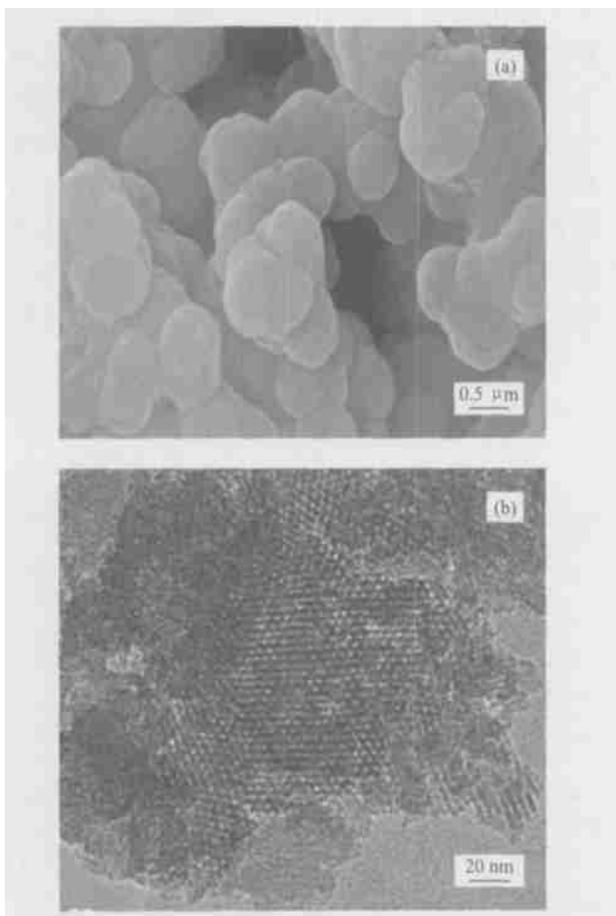


图1 WO_3/HMS 催化剂的 SEM(a) 和 TEM(b) 照片

Fig 1 SEM (a) and TEM (b) images of WO_3/HMS ($n(\text{Si})/n(\text{W})=30$) catalyst (HMS—Hexagonal mesoporous silica)

2.1.2 催化剂的物相

图2(a)是 HMS 载体及不同 WO_3 负载量的 WO_3/HMS 催化剂样品的小角 XRD 谱. 可以看出, HMS 在 $2\theta=2.3^\circ$ 处有一个非常强的衍射峰, 这与文献[15]的报道相一致. 将 WO_3 负载到 HMS 上后, 随着 WO_3 负载量的增加, HMS(100)晶面的衍

射峰强度降低, 表明 WO_3 含量较高时样品中孔结构的规整性遭到一定程度的破坏. 在 Si/W 比为 20 时, HMS 分子筛的(100)特征峰已变得不太明显, 更高的钨含量会导致 HMS 特征结构的完全崩塌. 在样品的大角 XRD 谱(图2(b))中, 当 Si/W 比大于 20 时未发现有 WO_3 晶相生成, 说明 WO_3 是高度分散在 HMS 载体表面的. 这一方面是由于 HMS 的比表面积比较大, 另一方面是由于 HMS 的孔径较大, 为 WO_3 分子的有效进入提供了一个畅通的孔道. 负载 WO_3 前后 HMS 的孔径几乎没有发生变化(均为 2.6 nm), 表明大部分 WO_3 分散于载体的孔外表面, 只有少部分进入内表面.

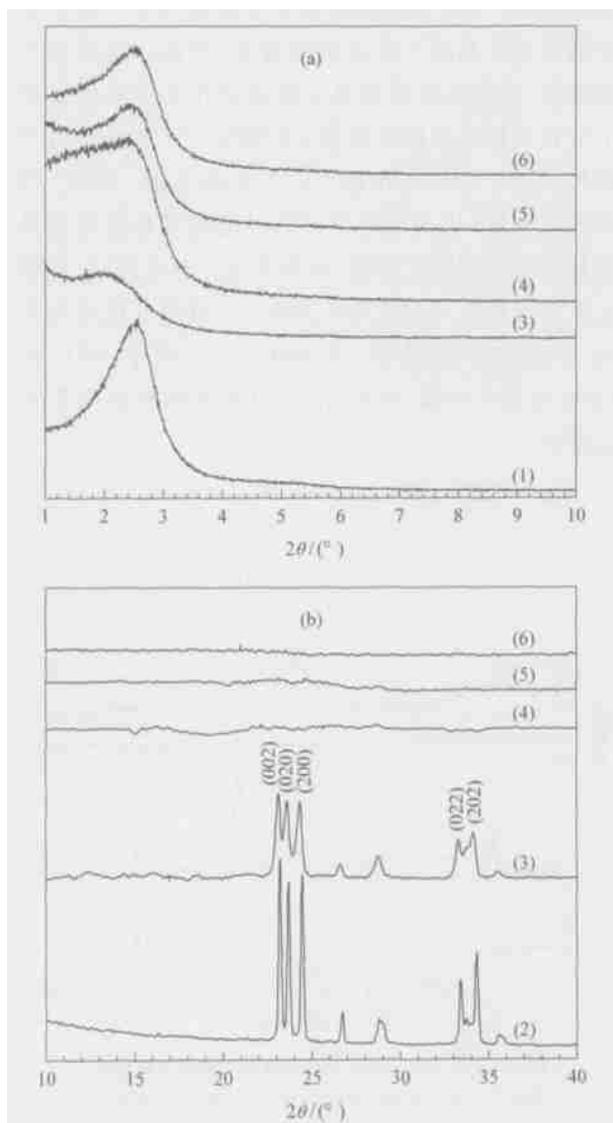


图2 不同 Si/W 比的 WO_3/HMS 催化剂样品的 XRD 谱

Fig 2 Small angle (a) and high angle (b) XRD patterns of different WO_3/HMS catalyst samples

(1) HMS ; (2) Crystalline WO_3 ; (3)~(6) WO_3/HMS with $n(\text{Si})/n(\text{W})=20, 30, 40$ and 50 , respectively

2.1.3 催化剂的激光拉曼光谱

图 3 是不同 WO_3/HMS 催化剂样品的激光拉曼光谱。可以看出, 在反应前的样品上未检测到晶态 WO_3 的拉曼峰, 表明 WO_3 高度分散在 HMS 的表面, 未形成明显的晶态 WO_3 颗粒。反应若干次(6 次以上)后, 催化剂活性明显下降, 此时催化剂表面有较大的晶态 WO_3 颗粒生成。这可能是由于在反应过程中催化剂表面的 WO_3 与过氧化氢形成过氧钨酸活性物种, 该物种随反应时间的延长会发生迁移和聚集, 并最终导致晶态 WO_3 的生成。失活的催化剂在空气中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后, WO_3 又以无定形态重新分散在 HMS 表面, 而且催化剂的活性又得到恢复。这种聚集的物种在焙烧条件下可以重新分散的现象文献上有过很多报道, 即在一定温度下焙烧时, 聚集态的金属氧化物或盐在大比表面载体上有自发形成单层分散状态的倾向^[16, 17], 这是由于这种单层分散状态在热力学上是稳定的。因此, 钨物种在 HMS 表面的高度分散可能是导致催化剂具有较高活性的主要因素, 这些高度分散的 WO_3 可能正是该选择氧化反应的活性中心。由图 3 还可以看出, 过高的焙烧温度(如 $700\text{ }^\circ\text{C}$)不利于 WO_3 在 HMS 表面的分散, 此时 WO_3 以较大颗粒的聚集状态存在。

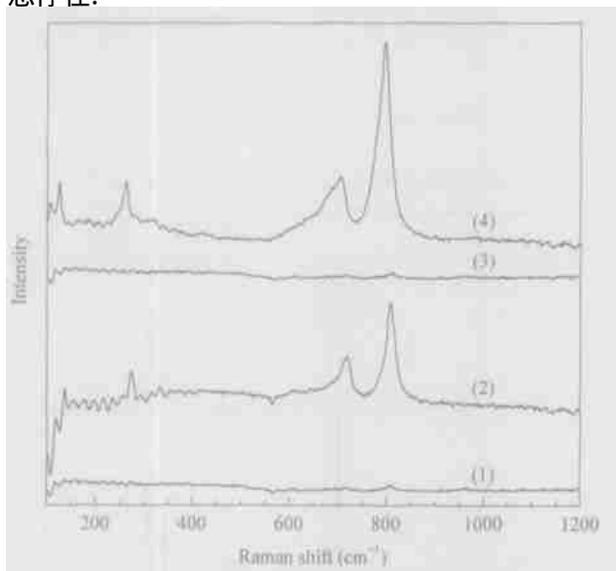


图 3 不同 WO_3/HMS 催化剂样品的激光拉曼光谱

Fig 3 Laser Raman spectra of different WO_3/HMS

($n(\text{Si})/n(\text{W})=30$) catalyst samples

(1) Before reaction, (2) After reaction 6 times, (3) After regeneration by calcination in air at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h,

(4) Calcination in air at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

2.2 催化剂的催化性能

2.2.1 不同催化剂的催化活性

不同催化剂样品的物化参数及其对环戊烯氧化反应的催化性能列于表 1。可以看出, 纯的中孔 SiO_2 没有催化活性, 晶态的 WO_3 也没有催化活性, 而水合 WO_3 (钨酸)却有很高的催化活性。烯烃选择性氧化用 TS-2 催化剂对环戊烯的氧化具有一定的催化活性, 但是环戊烯的转化率非常低, 这可能是由于 TS-2 孔径较小, 不利于环戊烯分子在孔道中扩散的缘故^[18, 19]。由表 1 还可以看出, WO_3/HMS 的催化性能比 $\text{WO}_3/\text{MCM-41}$ 好, 其戊二醛的产率较高, 这可从 HMS 和 MCM-41 载体不同的内部结构来解释。MCM-41 的合成遵循液晶模板机理^[20], 其结构有序性好, 孔道的长度(100~200 nm)较长^[14], 使较大的反应物分子(如环戊烯)和较大的溶剂分子(如叔丁醇)不易在孔道中扩散。因此, 尽管 MCM-41 的比表面积比干凝胶法制备的 SiO_2 的比表面积大得多, 孔径也相应较大且分布更窄, 但戊二醛的产率并没有很大的提高。HMS 的合成机理与 MCM-41 相

表 1 不同催化剂样品的物化参数及其对环戊烯氧化反应的催化性能

Table 1 Physico-chemical parameters of different catalyst samples and their catalytic performance for oxidation of cyclopentene (CPE)

Sample	A m^2/g	Pore size (nm)	$X/\%$		$S/\%$	
			CPE	H_2O_2	GA	CPO
SiO_2	634	2.4	0	0	0	0
TS-2	487	0.5	4.0	8.6	2.5	81
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^a$	—	—	100	100	62	0.7
WO_3^b	—	—	1.5	0.1	0	0
MCM-41	1050	2.5	0	0	0	0
HMS	950	2.6	0	0	0	0
WO_3/HMS^c	880	2.6	100	100	72	0.6
$\text{WO}_3/\text{MCM-41}^c$	957	2.4	100	100	66	0.9
$\text{WO}_3/\text{SiO}_2^d$	522	1.5	100	100	60	1.6
$\text{WO}_3/\text{SiO}_2^e$	495	1.3	1.1	0	0	0

Reaction conditions: 1.6 g catalyst (the WO_3 content (12.8%) is the same for all the W-containing catalysts), 5 ml CPE, 7 ml 50% H_2O_2 , 30 ml *t*-BuOH, $\theta=33\text{ }^\circ\text{C}$, $t=24\text{ h}$.

GA — Glutaraldehyde, CPO — Cyclopentene epoxide.

^a Homogeneous catalyst.

^b Crystalline WO_3 obtained from $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h.

^c $n(\text{Si})/n(\text{W})=30$.

^d Prepared by xerogel method.

^e Crystalline WO_3 dispersed on SiO_2 by calcining WO_3/SiO_2 at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h.

似,但 HMS 所用的表面活性剂是 $C_8 \sim C_{18}$ 的中性胺,胶束通过氢键与硅酸盐作用^[14],所形成的孔道排列比较“杂乱”,并且孔道的长度也比 MCM-41 短得多,一般只有 $50 \sim 90 \text{ nm}$ ^[14],这样更有利于大的溶剂分子及反应物或反应中间体分子的扩散,所以 HMS 比 MCM-41 更适合作液相反应催化剂的载体^[21].由表 1 还可以看出,孔径大的催化剂上戊二醛的产率相对较高,这可能是由于大的孔道有利于反应物分子在催化剂活性中心上吸附,以及产物分子从活性中心上脱附并扩散.在经过优化的催化剂上,戊二醛的产率达到了 72%,该产率甚至超过了相同的条件下传统的均相钨酸催化剂上的产率,因此催化剂具有较好的工业应用前景.

高度分散的 WO_3 物种是催化剂对过氧化氢选择性氧化环戊烯反应具有较高活性的必要条件.晶态的 WO_3 之所以对反应没有催化活性,是因为 WO_3 晶体颗粒不能很好地与 H_2O_2 作用,也不能把 H_2O_2 中的活性氧传递给环戊烯.要使 WO_3 具有催化活性,必须将 WO_3 高度分散在 SiO_2 载体上.高度分散的 WO_3 易于和过氧化氢形成过氧钨物种,后者与烯烃中的碳碳双键发生作用.如果 WO_3 未在载体上高度分散,而是以较大的晶态颗粒状态存在,如经过高温 ($700 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上)处理后, WO_3 在 SiO_2 载体表面全部聚集形成晶态,则催化剂的活性几乎完全丧失.

2.2.2 Si/W 比对 WO_3/HMS 催化性能的影响

由表 2 可知,随着 Si/W 摩尔比的增加, WO_3/HMS 催化剂单位活性中心上反应物的转化数增大,表明 WO_3 物种的高度分散有利于催化剂活性的提高.最佳的 Si/W 摩尔比是 30,即 WO_3 的负载量为 12.8%,此时不仅环戊烯 100% 转化,而且戊二醛的

表 2 Si/W 比对 WO_3/HMS 催化性能的影响

Table 2 Influence of Si/W molar ratio on the performance of WO_3/HMS catalyst

$n(Si)$ $n(W)$	TOF ($10^{-3}/s$)	X/%		S(GA) %	Y(GA) %
		CPE	H_2O_2		
20	0.59	100	100	71	71
30	0.83	100	100	72	72
40	1.04	96	98	62	61
50	1.18	89	95	61	58

The reaction conditions are the same as in Table 1.

TOF — Mols of CPE converted on per mol WO_3 per second.

产率达到最高值(72%).更高的 WO_3 负载量将导致介孔催化剂的特征结构消失,催化剂不能再标记为 WO_3/HMS ,而且活性也显著下降.当 Si/W 比较高时,反应物的转化率偏低,导致戊二醛的产率较低,戊二醛的选择性也下降.这可能是由于部分载体表面未被活性物种覆盖,或者是由于低负载量时催化剂表面活性相发生了改变.

2.2.3 催化剂的套用及再生

表 3 列出了 WO_3/HMS (Si/W 摩尔比为 30) 催化剂的重复使用情况.催化剂可重复使用 4 次,当第 5 次使用时,其活性明显下降,必须进行再生.将失活的催化剂在空气中于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧,可使晶化的 WO_3 以无定形态重新分散在载体上,也可除去覆盖在催化剂上的有机物,从而恢复其部分催化性能.但再生后的催化剂只能再使用 2 次,第 3 次使用时活性显著下降.因此, WO_3/HMS 催化剂可以套用 6 次.虽然该结果离实际工业化还有一定的距离,但与不能回收利用的均相钨酸催化剂相比已经是一个不小的进步,至少催化剂的成本得到了明显的降低.

表 3 WO_3/HMS 催化剂的套用与再生

Table 3 The life-time and regeneration of WO_3/HMS catalyst

Recycle times	X/%		S(GA)/%	Y(GA)/%
	CPE	H_2O_2		
1	100	100	72	72
2	100	100	71	71
3	96	98	68	65
4	90	92	63	57
5	81	85	55	45
1 ^a	95	98	70	67
2 ^a	88	94	67	59
3 ^a	74	77	56	42

The reaction conditions are the same as in Table 1.

^a Catalyst sample after regeneration.

2.2.4 非均相催化反应的验证

环戊烯选择性氧化反应进行 4 h 后,停止搅拌,经离心过滤掉催化剂,此时环戊烯的转化率为 50% 左右.让滤液继续在相同条件下反应 20 h,未发现在滤液中有进一步的反应发生^[22],这说明 WO_3/HMS 是非均相催化剂.我们还发现反应结束后溶液中 WO_3 的溶脱量约为 $5.5 \mu\text{g}/\text{ml}$,这表明 WO_3/HMS 催化剂结构十分稳定, WO_3 与载体 HMS 具有较强的相互作用,这可能就是催化剂具有较高活性的一个重要原因.

3 结论

采用特殊的草酸络合方法将 WO_3 固载到六方介孔全硅分子筛 HMS 上, 制得新型 WO_3/HMS 非均相催化剂. 该催化剂对环戊烯选择性氧化制备戊二醛的反应具有优异的催化性能, 超过了国内外的相关研究结果. 在 Si/W 摩尔比 ≥ 30 时, WO_3/HMS 催化剂均能保持完好的 HMS 介孔结构, 并且钨以高度分散的状态存在于催化剂表面. 当 Si/W 摩尔比为 30 时, 催化剂的催化性能达到最佳, 环戊烯和 H_2O_2 的转化率均达到 100%, 戊二醛的选择性高达 72%; 当钨含量增大到 Si/W 摩尔比为 20 时, 不仅导致 HMS 介孔结构部分塌陷, 而且出现了晶态 WO_3 , 降低了催化剂的催化活性. 催化剂可以重复套用 6 次, 表现出较高的稳定性, 但离实际工业化还有一定距离, 需要对催化剂失活的影响因素进行详细研究, 以延长催化剂的寿命. 有关该催化剂作用过程的微观机理仍在研究之中.

参 考 文 献

- Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, **359**(6397): 710
- Kozhevnikov I V, Sinnema A, Jansen R J J, Pamin K, Van Bekkum H. *Catal Lett*, 1995, **30**(1-4): 241
- Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, **267**(5199): 865
- Tuel A. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **27**(2-3): 151
- 银董红, 李文怀, 钟炳, 彭少逸. 催化学报(Yin D H, Li W H, Zhong B, Peng Sh Y. *Chin J Catal*), 2000, **21**(3): 221
- Dai W L, Huang X J, Chen H Y, Deng J F. *Indian J Chem, Sect B*, 1997, **36B**(7): 583
- 戴维林, 俞宏坤, 邓景发, 蒋安仁. 化学学报(Dai W L, Yu H K, Deng J F, Jiang A R. *Acta Chim Sin*), 1995, **53**(2): 188
- Jin R H, Xia X, Xue D, Deng J F. *Chem Lett*, 1999, **28**(5): 371
- Jin R H, Xia X, Dai W L, Deng J F, Li H X. *Catal Lett*, 1999, **62**(2-4): 201
- Chen H, Dai W L, Deng J F, Fan K N. *Catal Lett*, 2002, **81**(1-2): 131
- Jin R H, Li H X, Deng J F. *J Catal*, 2001, **203**(1): 75
- Dai W L, Chen H, Cao Y, Li H X, Xie S H, Fan K N. *Chem Commun*, 2003 (7): 892
- 郭昌文, 戴维林, 曹勇, 范康年. 高等学校化学学报(Guo Ch W, Dai W L, Cao Y, Fan K N. *Chen J Chin Univ*), 2003, **24**(6): 1097
- Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia J. *Nature*, 1994, **368**(6469): 321
- Gontier S, Tuel A. *Zeolites*, 1995, **15**(7): 601
- 谢有畅, 杨乃芳, 刘英骏, 唐有祺. 中国科学(B 辑)(Xie Y Ch, Yang N F, Liu Y J, Tang Y Q. *Sci China (Ser B)*), 1982, (8): 673
- Xie Y Ch, Gui L L, Liu Y J. In: Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Vol I. Berlin (West): Verlag Chemie, Weinheim, 1984. 147
- Hutter R, Mallat T, Baiker A. *J Catal*, 1995, **153**(1): 177
- Corma A, Cambor M A, Esteve P, Martinez A, Perez Pariente J. *J Catal*, 1994, **145**(1): 151
- Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, Leonowicz M E, Kresge C T, Schmitt K D, Chu C T-W, Olson D H, Sheppard E W, McCullen S B, Higgins J B, Schlenker J L. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**(27): 10834
- Wiberg K B, Saegbarth K A. *J Am Chem Soc*, 1957, **79**(11): 2822
- Sheldon R A, Wallau M, Arends I W C E, Schuchardt U. *Acc Chem Res*, 1998, **31**(8): 485

(Ed YP)