



杂原子分子筛催化绿色选择性氧化: 从基础认识到工业应用

于佳元, 杨婷, 卢诗晨, 陈亚, 杨焯, 林民*, 夏长久*

中石化石油化工科学研究院有限公司, 石油化工分子转化与反应工程全国重点实验室, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: linmin.ripp@sinopec.com; xiachangjiu.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2025-07-17; 接受日期: 2025-08-21; 网络版发表日期: 2025-11-05

国家重点研发计划(编号: 2024YFA1510003)和国家自然科学基金(编号: 22278441, 22378438)资助项目

摘要 氧化反应是化学工业中重要的转化过程, 但传统氧化工艺面临原子利用率低、环境污染和腐蚀设备等挑战. 杂原子分子筛骨架金属(如Ti、Sn等)具有核外空轨道, 能够接受富电子官能团的孤对电子, 使反应底物或氧化剂定向活化, 实现温和条件下高效氧化. 本文基于中国石油化工集团有限公司(简称中国石化)在杂原子分子筛合成与催化应用领域的实践, 系统论述了金属原子取代位置、配位状态、酸性质及转化, 以及不同定向催化活化机理等关键科学问题, 并在此基础上介绍了环己酮氨肟化和丙烯环氧化等绿色氧化工艺工业化进程与展望, 旨在为“双碳”目标下催化材料高效研发和化工产业绿色转型提供参考.

关键词 杂原子分子筛, 催化氧化, 配位状态, 反应机理, 绿色化学

1 引言

氧化反应作为化学工业的核心转化过程, 其生产规模仅次于聚合反应, 在全球化学品生产过程中占据重要地位. 据统计, 超过50%的大宗有机化学品生产流程涉及氧化反应步骤, 在制药、精细化工等高附加值产业中氧化反应占比甚至高达85%. 含氧化品不仅支撑着人类基础生活需求, 广泛应用于食品添加剂、医药农药、服装纺织、日化用品等产业, 更是在航空航天、电子化学品、新能源电池等战略性新兴产业的关键领域发挥了不可替代的作用^[1,2]. 特别是, 随着人类生产和生活水平的不断提升, 通过氧化反应制得的产品种类和数量均将大幅增加. 然而, 传统的氧化

过程通常使用硝酸、氯气、臭氧和重铬酸钾等氧化剂, 存在原子利用率低、污染环境和腐蚀设备等弊端. 对此, 人们开发了氧气直接氧化制备含氧化品的反应路线, 尽管可避免有害试剂的使用, 但活化后的单线态氧物种活性较高、难以控制, 因此为了保持相对较高的产物选择性, 有机底物的单程转化率通常非常低. 例如, 环己烷氧气氧化制备环己醇和环己酮(KA油)过程, 在环己烷单程转化率约为2.8%的情况下, KA油选择性仅为90%左右, 其余焦油等重质组分需焙烧处理, 造成技术经济性下降. 随着环保法规的不断推进, 传统的氧化路线更加受到制约, 在此严峻背景下, 开发符合绿色化学和可持续发展原则的高效清洁氧化反应工艺具有重要意义.

引用格式: Yu J, Yang T, Lu S, Chen Y, Yang C, Lin M, Xia C. Heteroatom-incorporated zeolite catalysis for green selective oxidation: from fundamental understanding to industrial applications. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 73–93, doi: [10.1360/SSC-2025-0208](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0208)

与前述氧化剂相比, 过氧化物(主要包括有机过氧化物、有机过氧酸和双氧水)能够在相对温和反应条件下, 将活性氧原子高效嵌入到特定有机官能团, 从而制备出高附加值含氧化学品。其核心在于将氧气分子高效嵌入到含叔碳、仲碳或醛羰基等供氢体的高活性C-H键或氢气的H-H键中, 生成RC-O-O-H或H-O-O-H物质。常用的有机供氢体主要包括叔丁烷、异丙苯、乙苯和乙醛, 可通过氧气氧化反应对应产生叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、乙苯过氧化氢和过氧乙酸。有机过氧化物可以将烯烃氧化为环氧化物, 再分别产生叔丁醇、苯乙醇、苄醇和乙酸。其中, 叔丁醇可与甲醇醚化产生甲基叔丁基醚, 苯乙醇可脱水制备苯乙烯, 两种产品可分别用于燃料油添加剂和聚合单体, 受市场规模制约大; 苄醇则需要经脱水和加氢再生成异丙苯, 重新用于反应, 流程较长; 而乙酸价格较低, 经济效益亦受影响, 造成上述有机过氧化物氧化路线仍存在一定的挑战。相比而言, 双氧水(H_2O_2)因其清洁高效、原子利用率高及副产物仅为水等显著优势, 成为绿色氧化反应的理想氧化剂。然而, 低浓度双氧水溶液存在亲核进攻能力不足和氧化活性较弱等缺陷, 因此开发高活性催化剂具有重要意义。

杂原子分子筛限域孔道内的骨架金属(如Ti、Sn等)因其具有未占据的核外空轨道, 能够作为Lewis酸位点接受双氧水分子中氧原子或富电子底物官能团的孤对电子, 形成稳定的配位活化中间体。这种独特的电子相互作用可显著增强双氧水的亲核进攻能力, 同时促进氧原子的定向转移, 从而大幅提升氧化反应活性。与均相催化剂相比, 杂原子分子筛具有骨架结构稳定、容易回收, 及可重复使用等优势, 因此自1983年意大利EniChem公司首次报到钛硅分子筛(TS-1)以来, 杂原子分子筛成为学术界和工业界的研究热点。与传统硅铝分子筛三价Al原子形成的 $[AlO_4]$ 需引入氢质子(H^+)等阳离子平衡电荷(可展示出Brønsted酸性质)不同, Ti或Sn等四价金属原子嵌入分子筛骨架不需额外阳离子平衡, 理论上不会产生Brønsted酸位点, 如图1a所示。因此, 硅铝分子筛常用于遵循碳正离子机理的反应过程, 如石油催化裂化(FCC)、甲醇制烯烃(MTO)或苯与烯烃烷基化等工业生产过程; 而杂原子分子筛则作为Lewis酸催化剂在有机物选择性氧化反应过程获得广泛的应用。尤其是, TS-1可与双氧水反应产生具有更高亲核进攻性能的Ti-OOH物种, 在烯烃环氧化、醛

酮氨肟化、苯酚羟基化及醇氧化等多种氧化反应中展现出独特优势^[3]。以丙烯环氧化制环氧丙烷(HPPO工艺)为例, TS-1/ H_2O_2 催化体系反应条件温和(通常在30~50℃下进行), 副产物仅为水, 显著克服传统氯醇法和共氧化法的诸多缺陷, 被授予2010年度美国绿色化学总统挑战奖。

在骨架Ti活化 H_2O_2 基础上, Corma等^[4]率先发现电负性更强的骨架Sn物种更有利于接收羰基氧的孤对电子, 实现对有机底物的定向活化, 可以获得更高Baeyer-Villiger氧化产物选择性。随后, 锡硅分子筛被广泛应用于苯酚羟基化、醇与醛酮的Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO)反应、糖类异构化反应、乳酸制酯类衍生物、环氧化物水合/醚化等清洁反应过程。人们对杂原子分子筛的合成、孔道结构改性、活性中心状态调变与催化反应过程等研究持续增加, 锆(Zr)、铪(Hf)等过渡金属骨架掺杂分子筛及其新的催化应用也不断被开发, 如表1所示^[5-28]。目前, 钛硅分子筛催化技术最为成熟, 已成功应用于HPPO等工业化过程; Sn-β分子筛等材料因现有合成手段多需添加氟化物, 对环境造成污染, 合成周期长, 合成工艺稳定性有待提高, 尚未大规模工业化; 而Zr、Hf掺杂的分子筛仍处于实验室研究阶段。因此, 鉴于前述的重要理论与应用价值, 本文将重点对含Ti和Sn过渡金属杂原子分子筛的活性中心状态、酸性来源与转化、催化活化机制等关键科学问题与典型工业催化应用做深入论述和总结, 以期为新型杂原子分子筛催化材料和氧化反应工艺的开发提供参考和指导, 助力绿色化工技术的高效开发。

2 TS-1分子筛骨架金属状态与催化作用机制

2.1 TS-1分子筛中Ti取代位置

TS-1分子筛是目前研究和应用最广泛的杂原子分子筛, 其催化活性源于骨架中四配位Ti物种对骨架Si位点的同晶取代。理论上讲, MFI骨架包含12个不等价的四面体(T)位点, Ti优先占据位点受电子效应和空间效应共同调控。Ti取代位置直接决定了限域孔道内活性中心的电子云密度和空间位阻效应, 所以对催化氧化反应的活性和产物选择性具有重要影响。目前, X射线衍射、中子衍射和密度泛函理论计算(DFT)等先进手段已经被用于骨架Ti落位的研究, 但由于实验方法

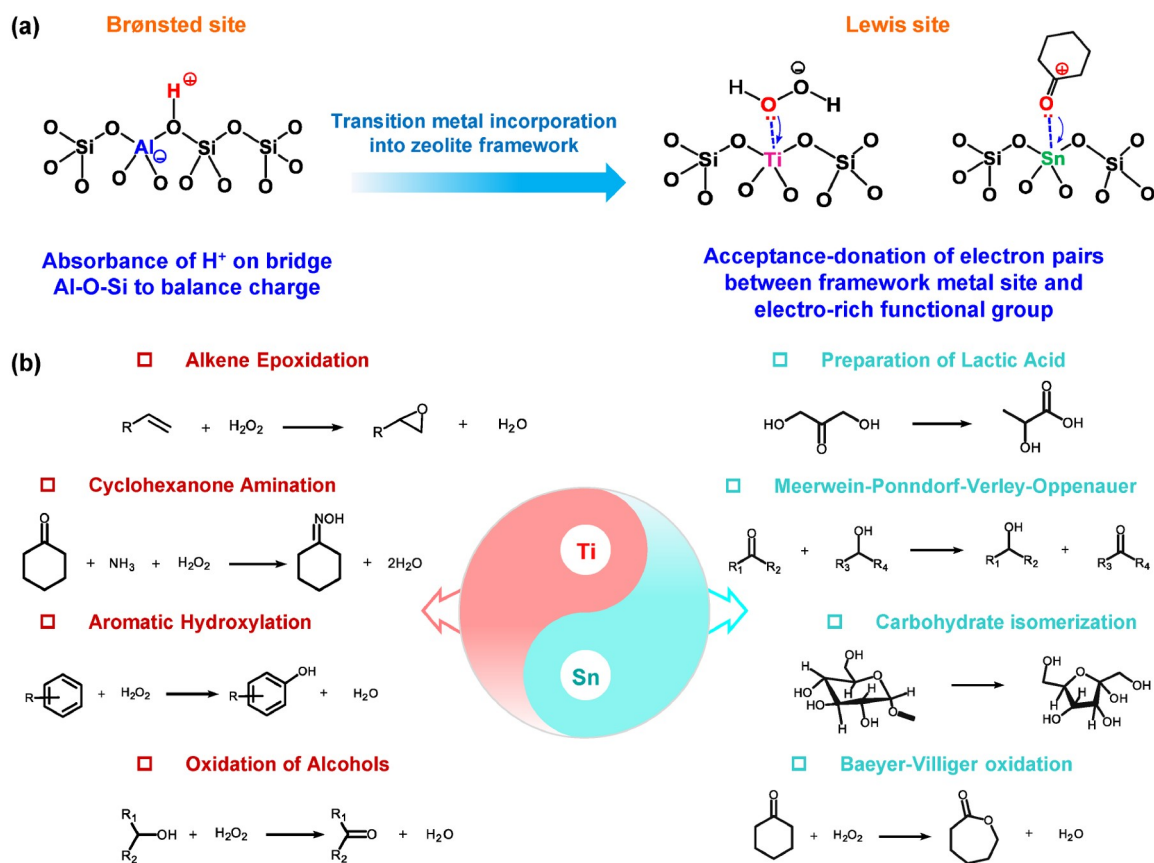


图 1 (网络版彩图) 杂原子分子筛的活性来源与催化应用: (a) 基本结构示意图, (b) 主要应用领域

Figure 1 (Color online) Activity origin and catalytic applications of heteroatom-incorporated zeolite: (a) schematic diagram of the basic structure, (b) main application areas.

和样品存在差异, 未充分考虑水合作用影响, Ti 的优先占据位点仍存在争议. Hijar 等^[29]通过中子粉末衍射提出 Ti 优先占据 T3、T7、T8、T10 和 T12 位点, 而 Lamberti 等^[30]利用中子粉末衍射研究则认为 T6、T7 和 T11 是占据率最高的位点. 除光谱学表征外, DFT 等理论计算方法也被广泛用于 Ti 位点的结构预测. Yuan 等^[31]采用簇模型进行 DFT 模拟则发现 T10、T4、T8 和 T11 为更有可能的取代位点, Montejó-Valencia 等^[32]的研究进一步指出 T10 和 T11 位点取代过程的能垒较低.

中国石化联合中国科学院高能物理所研究团队采用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 和 X 射线吸收近边结构 (XANES) 光谱研究了骨架 Ti 原子局部环境. 通过 EXAFS 多壳层拟合和 DFT 计算相结合, 发现 T4 位点取代具有最低的形成能 (-37.5 kcal/mol), 从而在热力学上最有利于钛的取代, 该 DFT 计算结果与 XANES 实验分析结果良好吻合, 故而明确 TS-1 中的 Ti 原子优先

占据 MFI 骨架的 T4 位点^[33]. 除 T4 外, T7、T12 等位点也可能有 Ti 分布, 但受晶格缺陷和合成动力学等多方面复杂因素的影响, 实验与理论结果存在差异, 因此仍需采用不同的先进分析手段来加强研究 (图 2).

2.2 TS-1 分子筛中 Ti 位点配位结构

TS-1 中的 Ti 物种主要呈现四种存在形式: 四配位骨架 Ti 位点^[35]、五配位或六配位 Ti 物种^[36]、锐钛矿型 TiO_2 晶体, 以及近年报道的双核 Ti 物种 $[Ti-O-Ti]$ ^[34]. 其中, 锐钛矿型 TiO_2 由于化学性质稳定, 在氧化反应中对主反应和副反应均无催化活性, 本文后续不再论述. 具体活性中心可分为以下 3 种.

(1) 四配位 Ti 位点

四配位 Ti 物种通常存在以下两种类型: (1) “封闭”活性位点 $[Ti(OSi)_4]$, 其保留完美的四面体对称性, 具有 sp^3 杂化结构, 骨架 Ti 与 4 个氧原子以 σ 键桥接, 无额外羟

表 1 杂原子分子筛种类、关键特征及其催化氧化应用

Table 1 The types, key characteristics and catalytic oxidation applications of heteroatom zeolites

Heteroatom	Catalyst	Topology	Pore size (nm)		Preparation method	Reaction	Ref
Ti	TS-1	MFI	[010]0.53 × 0.56	[100]0.51 × 0.55	hydrothermal method	aminooximation reaction, epoxidation of olefin, phenol hydroxylation	[5~7]
	TS-2	MEL	[100]0.53 × 0.54	[010]0.51 × 0.55	hydrothermal method	aminooximation reaction, phenol hydroxylation	[8,9]
	Ti-SSZ-33	MWW	[001]0.40 × 0.55	[001]0.71 × 0.71	post-treatment method	epoxidation of olefin	[10]
	Ti-MWW	MWW	[001]0.40 × 0.55	[001]0.71 × 0.71	hydrothermal method	epoxidation of olefin	[11]
	Ti-MOR	MOR	[001]0.65 × 0.70	[010]0.26 × 0.57	hydrothermal method	toluene hydroxylation reaction	[12]
	Ti-Beta	*BEA	[100]0.66 × 0.67	[001]0.56 × 0.56	hydrothermal method	epoxidation of olefin	[13]
	Ti-ITQ-7	ISV	[001]0.62 × 0.68	[010]0.45 × 0.52	hydrothermal method	epoxidation of olefin	[14]
	Ti-ITQ-39	ITT	[100]0.57 × 0.72	[001]0.35 × 0.40	hydrothermal method	epoxidation of olefin	[15]
Sn	Sn-CHA	CHA	[001]0.38 × 0.38		hydrothermal method	alcohol oxidation, isomerization of cellulosic sugar	[16]
	Sn-MFI	MFI	[010]0.53 × 0.56	[100]0.51 × 0.55	hydrothermal method	isomerization of cellulosic sugar, Baeyer-Villiger reaction	[17,18]
	Sn-MEL	MEL	[100]0.53 × 0.54	[010]0.51 × 0.55	hydrothermal method	phenol hydroxylation	[19]
	Sn-MOR	MOR	[001]0.65 × 0.70	[010]0.26 × 0.57	post-treatment method	isomerization of cellulosic sugar	[20]
	Sn-ZSM-12	MTW	[001]0.56 × 0.60		hydrothermal method	phenol hydroxylation	[21]
	Sn-BEA	*BEA	[100]0.66 × 0.67	[001]0.56 × 0.56	dry gel conversion method	isomerization of cellulosic sugar	[22]
	Sn-UTL	UTL	[001]0.85 × 0.91	[010]0.62 × 0.65	post-treatment method	Baeyer-Villiger reaction, MPVO reaction	[23]
	Sn-*CTH	*CTH	[001]0.64 × 0.68	[100]0.51 × 0.55	post-treatment method	Baeyer-Villiger reaction	[24]
Zr	Zr-MFI	MFI	[010]0.53 × 0.56	[100]0.51 × 0.55	hydrothermal method	phenol hydroxylation, hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone	[25,26]
	Zr-MEL	MEL	[100]0.53 × 0.54	[010]0.51 × 0.55	hydrothermal method	phenol hydroxylation	[27]
Hf	Hf-Beta	*BEA	[100]0.66 × 0.67	[001]0.56 × 0.56	post-treatment method	MPVO reaction	[28]

基或缺陷, 是理想状态下的完整骨架结构. 但该类活性位点的配位接近饱和, 很难与反应物富电子官能团发生配位作用, 且周围环境相对封闭使反应物难以接近. (2) “开放”活性位点 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$, 是由 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 中的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键水解或周围骨架 Si 原子流失(即产生缺陷结构)而形成的四配位结构^[37,38]. “开放”活性位点配位结构不对称导致电子云密度更易极化, LUMO轨道能级较“封闭”位点 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 更低, 而产生更强的Lewis酸性, 有利于促进 H_2O_2 活化^[32]. 有研究表明, 由缺陷结构形成的“开放” Ti 位点较 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键水解形成的 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ 结构LUMO能级更低, Ti 原子电荷更大, 表面静电势更强, 使其在 H_2O_2 解离过程中反应能垒更低, 催化效率更高^[39]. 另一方面, “开放”结构还可降低空间

位阻效应, 允许反应物更容易接近四配位钛活性位点, 因此该类四配位钛物种通常认为具有更高的催化性能. TS-1分子筛的“封闭”活性中心和“开放”活性中心并不是相互独立存在, 二者可以通过脱水缩合和水解反应而实现相互转化, 如图3所示. 在干燥环境中, 钛物种倾向以“封闭”结构存在; 而在分子筛结晶不完全情况下或者极性溶剂存在下(如水、甲醇、双氧水等), 有利于形成 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ 结构, 因此在实际催化双氧水氧化过程中活性中心更倾向于以“开放”结构存在.

(2) 五/六配位 Ti 位点

“开放”活性中心 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ 继续与周围的羟基或者水分子等富电子官能团发生络合, 则能够形成新的五配位 Ti 位点 $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OSi})_{5-x}]$ 和六配位 Ti 位点 $[\text{Ti}$

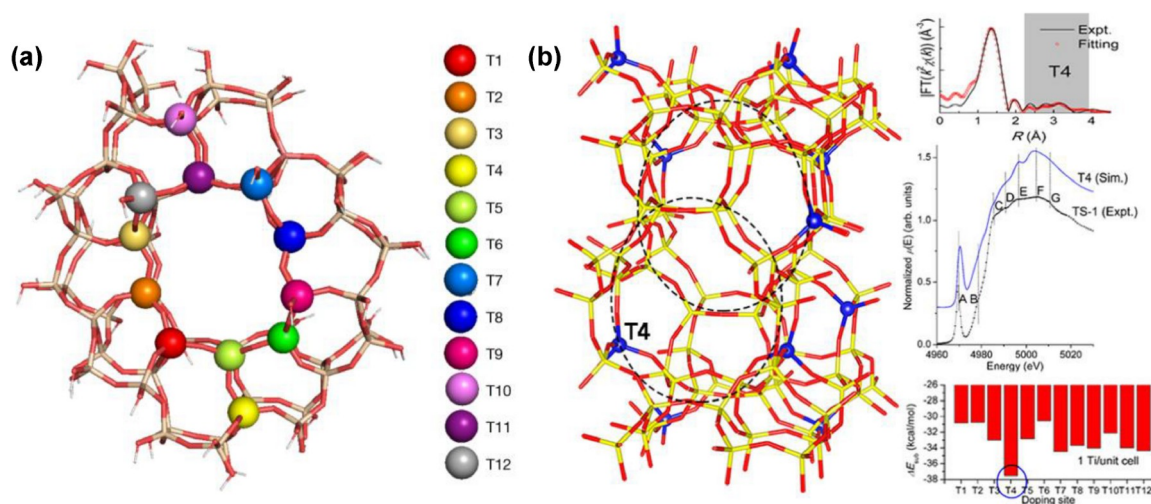


图 2 (网络版彩图) (a) MFI分子筛中的12个T位点^[34]; (b) Ti原子T4位点单取代的示意图及EXAFS谱图、XANES模拟谱图、能量分析结果^[33]

Figure 2 (Color online) (a) Representation of zeolite with MFI framework and the 12 crystallographically inequivalent T sites^[34]; (b) schematic representation of the T4 site, the experimental EXAFS, the simulated XANES spectra and ΔE_{sub} (kcal/mol) for the substitution reaction by Ti replacing one Si atom in the MFI unit cell^[33].

(OH)_x(OSi)_{6-x}]. Wang等^[36]利用UV-Raman光谱验证了五配位和六配位两种Ti位点的存在, 510、685和1125 cm⁻¹处特征峰对应五配位Ti位点, 441、705 cm⁻¹处特征峰则归属为六配位Ti位点. DFT模拟四/五/六配位Ti位点的拉曼特征峰与实验的特征峰几乎完全吻合, 证明了五/六配位Ti位点的存在. Gallo等^[40]则认为TS-1中的Ti位点在吸附H₂O等分子时倾向于形成五配位结构, XES谱中能够观察到五配位Ti位点的典型双峰结构, 而非六配位Ti位点的尖锐单峰. Hao等^[41]则通过UV-Raman光谱结合XAS谱证明了Ti为单分散骨架位点, 形成了Ti(OH)₂(OSi)₃(OSiOH)₂结构, Ti周围具

有三个Ti-O-Si键、两个Ti-O-Si-OH键并与一个水分子发生配位. 该六配位Ti位点因空间位阻小, 利于Ti-OOH中间体的形成, 更利于催化氧化. Wang等^[42]发现L-赖氨酸不仅可稳定[TiO₆]物种, 还可调节分子筛生长动力学, 避免锐钛矿TiO₂的产生, 合成了富含[TiO₆]物种的TS-1分子筛, 并在1-己烯环氧化反应中获得更好的催化性能(图4).

(3) 双核Ti位点

Gordon等^[34]提出TS-1中环氧化的关键活性位点是双核Ti位点, 而非上述孤立骨架Ti位点. 在双核钛位点中相邻的Ti物种以过氧桥的形式相连组成活性物种, 可协同形成Ti-OOH中间体, 提升环氧化反应速率. 研究人员通过¹⁷O NMR谱发现, 在TS-1与H₂¹⁷O₂的体系中出现与具有双核活性位点的 Berkessel-Katsuki金属有机络合物催化剂相似的特征位移, 表明形成了双核Ti位点(图5). Gordon及Qin等^[34,43]进一步通过DFT计算验证了双核钛位点能够与H₂O₂作用生成TS1-(OOH)₂桥联过氧化物活性位点. 这种相邻Ti位点之间形成的双核Ti位点为Ti-OOH中间体的形成提供了一种新的高效路径.

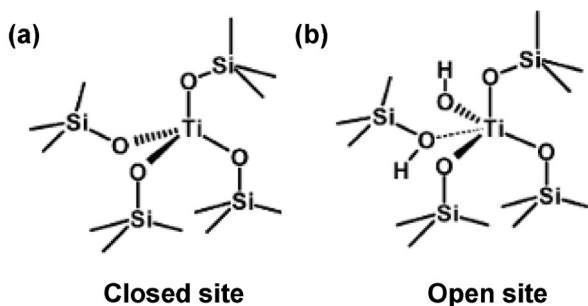


图 3 TS-1分子筛中(a) 封闭的Ti位点和(b) 开放的Ti位点^[35]

Figure 3 The structures of (a) closed Ti site and (b) open Ti site within TS-1 zeolite^[35].

2.3 TS-1分子筛酸性质及转化

如前所述, TS-1分子筛通常被认为仅有Lewis酸

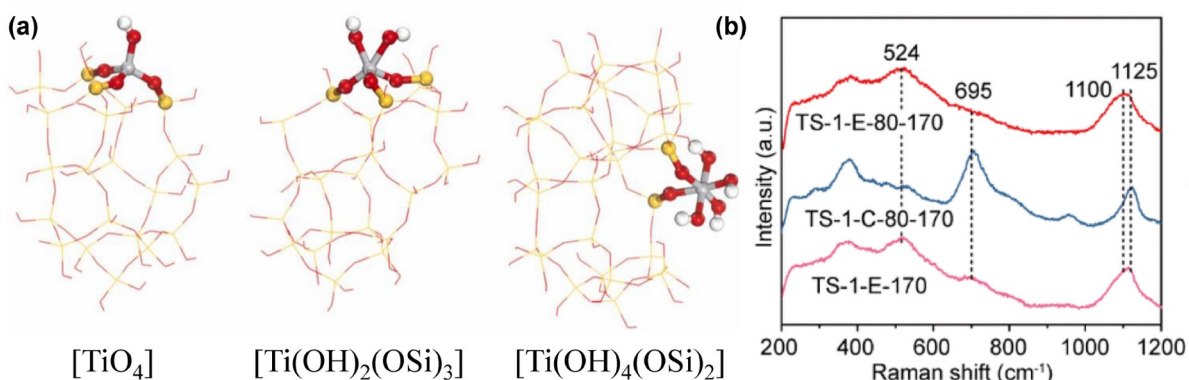


图 4 (网络版彩图) TS-1分子筛中四配位/五配位/六配位Ti位点的(a) 结构示意图^[36]; (b) Raman结构分析^[41]

Figure 4 (Color online) (a) Proposed structures of $[\text{TiO}_4]$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OSi})_3]$ and $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OSi})_2]$ by DFT ^[36]; (b) UV Raman spectra of TS-1 samples excited at 266 nm ^[41].

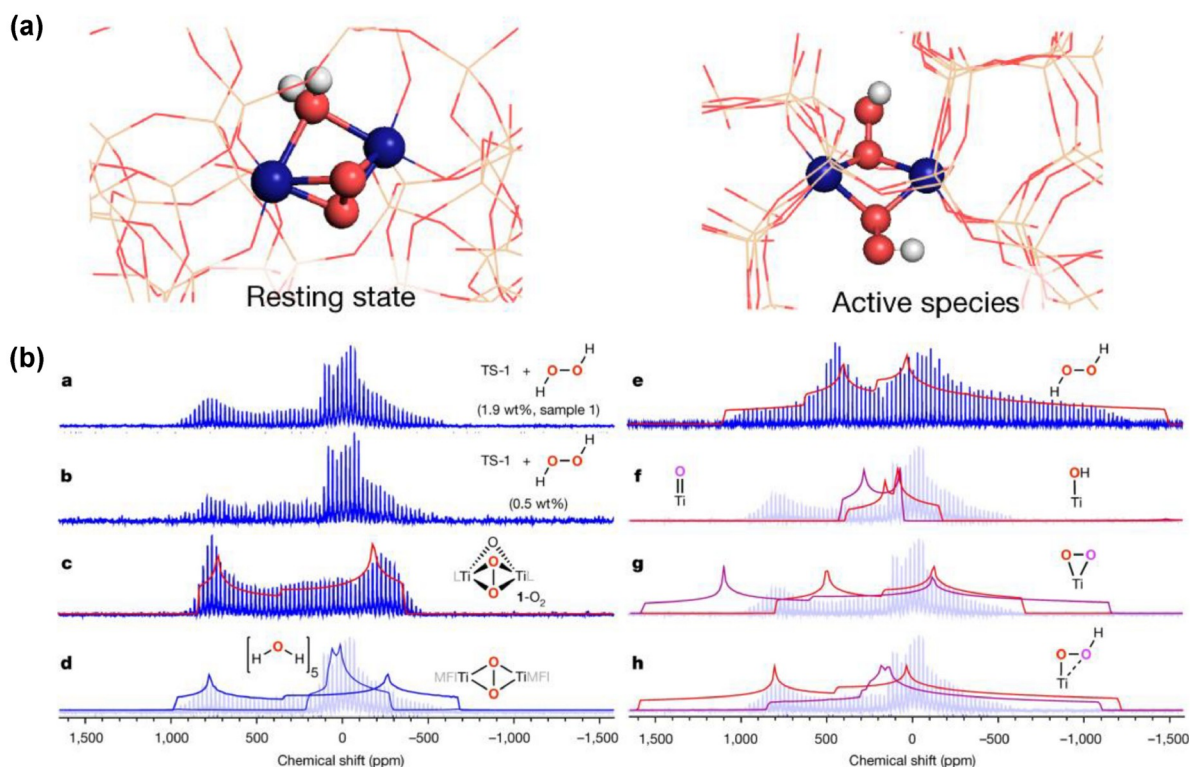


图 5 (网络版彩图) (a) 双核Ti位点结构示意图^[34]; (b) TS-1/ H_2O_2 体系 ^{17}O NMR谱分析^[34]

Figure 5 (Color online) (a) Dinuclear Ti site structure ^[34]; (b) experimental and calculated solid-state ^{17}O NMR spectra of TS-1/ H_2O_2 system ^[34].

性, 但采用三甲基膦(TMP)探针吸附核磁共振(^{31}P -TMP NMR)方法发现了Brønsted酸位点的存在. 以TMP作为探针分子, TMP中的P原子的孤对电子可与氢质子(H^+)作用, 形成了化学位移在-4 ppm的质子化TMP⁺物种. 而骨架Ti通过3d空轨道与TMP分子形成配

位键, 在-33 ppm化学位移处出现Lewis酸位点信号, 且该信号强度与分子筛表面酸位点密度正相关^[44].

为深入解析Brønsted酸位点的来源, 研究人员设计了真空环境中不断通入甲醇蒸气的 ^{31}P -TMP NMR分析试验. 研究发现, 随着甲醇分压的不断增加, 检测

到的Brønsted酸量不断上升, 而Lewis酸量则不断下降, 且二者的总和几乎保持恒定, 直接证明了极性甲醇溶剂中Lewis酸向Brønsted酸发生转化, 且此时Ti物种可能主要以五配位形式存在. 由此说明, 在甲醇为溶剂的体系中, Ti位点可作为电子受体与甲醇分子的氧原子形成配位键($\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{OCH}_3$), 进而形成五配位的钛-甲醇络合物. 这种配位作用削弱甲醇分子中的O-H键强度, 更有利于释放出 H^+ , 从而产生Brønsted酸位点, 如图6所示^[44]. Sn-MFI分子筛中也会发生这种Lewis酸向Brønsted酸的转化过程. 而甲醇与骨架Sn物种能够形成更稳定的吸附结构, Sn物种上甲醇的吸附能(-92.0 kJ/mol)远小于Ti位点(-65.8 kJ/mol), Sn-MFI上吸附甲醇的氢原子电荷数(0.520)高于TS-1体系的氢原子电荷数(0.490), Sn位点上甲醇分子更易极化产生 H^+ , 导致Sn-MFI分子筛的Brønsted酸性更为明显. 需要注意的是, 真空无水环境中也检测到了TS-1分子筛上Brønsted酸位点的存在, 这可能是由于骨架Ti与邻近

的Si-OH作用, 促使其极化, 增强了质子的解离能力, 从而表现出Brønsted酸性. 因此, 在实际TS-1/ H_2O_2 催化氧化体系中, 需要同时考虑Lewis酸与Brønsted酸中心的各自催化机制及协同效应.

3 典型杂原子分子筛催化氧化机制类型

3.1 活化双氧水氧化剂

在双氧水氧化反应中, “开放”四配位Ti位点优先与 H_2O_2 分子配位, 根据参与配位水的数量不同, 可以形成六配位单齿 $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})-\text{H}_2\text{O}$ 物种与五配位 $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$ 物种. 但受空间效应影响, $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})-\text{H}_2\text{O}$ 倾向于脱水生成 $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$. 进一步, 单齿五配位 $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$ 会继续转化为热力学性质更稳定的双齿六配位 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})-\text{H}_2\text{O}$ 结构, 如图7所示^[45]. 需要指出的是, 双齿五配位 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$ 物种生成能相对较高, 很难发生 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})-\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$ 的转化, 因此, 在

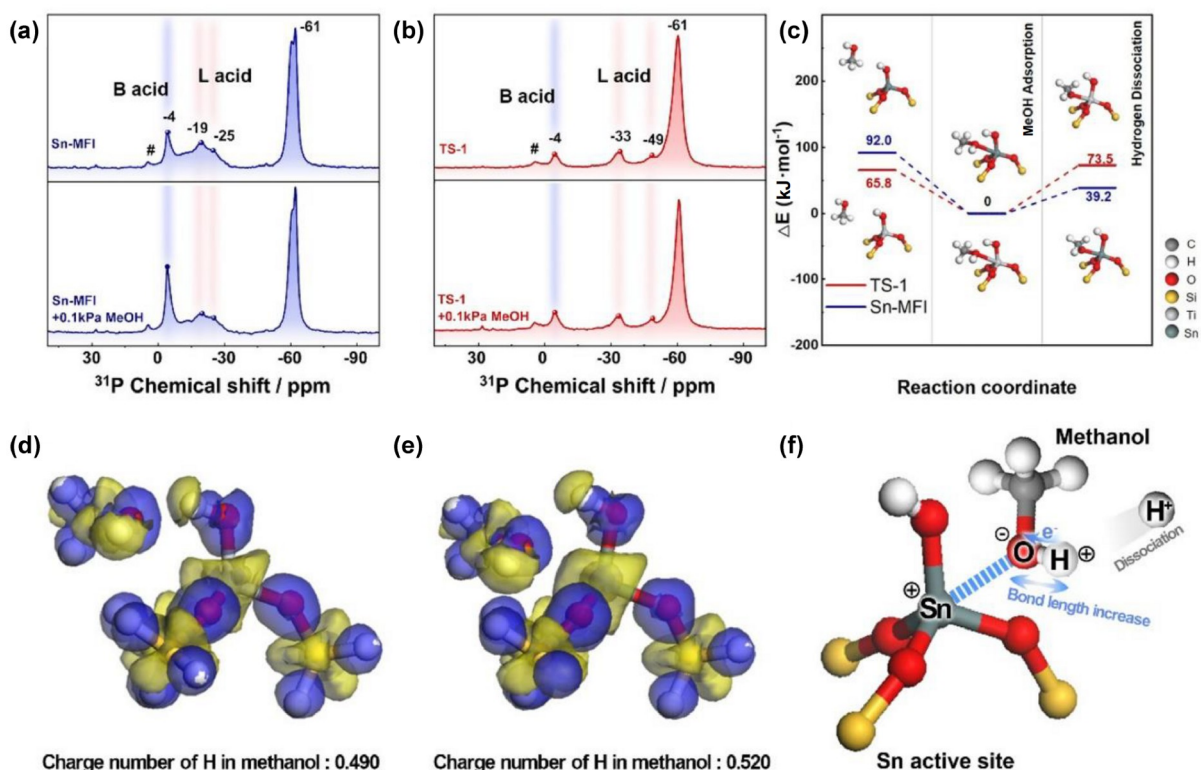


图6 (网络版彩图) (a) Sn-MFI和(b) TS-1在0.1 kPa甲醇吸附前后的 ^{31}P -TMP NMR谱图; (c) 甲醇在TS-1和Sn-MFI上的吸附和解离机制; 甲醇在(d) TS-1和(e) Sn-MFI上吸附的差分电荷密度图; (f) 甲醇在Sn-MFI上的解离过程示意图^[44]

Figure 6 (Color online) ^{31}P -TMP NMR spectra of (a) Sn-MFI and (b) TS-1 zeolite before and after adsorption of methanol at 0.1 kPa. (c) Plausible adsorption and dissociation mechanism of methanol on TS-1 and Sn-MFI zeolite. Differential charge density map of methanol adsorbed onto the (d) TS-1 and (e) Sn-MFI zeolite. (f) Diagram of methanol dissociation process on Sn-MFI zeolite ^[44].

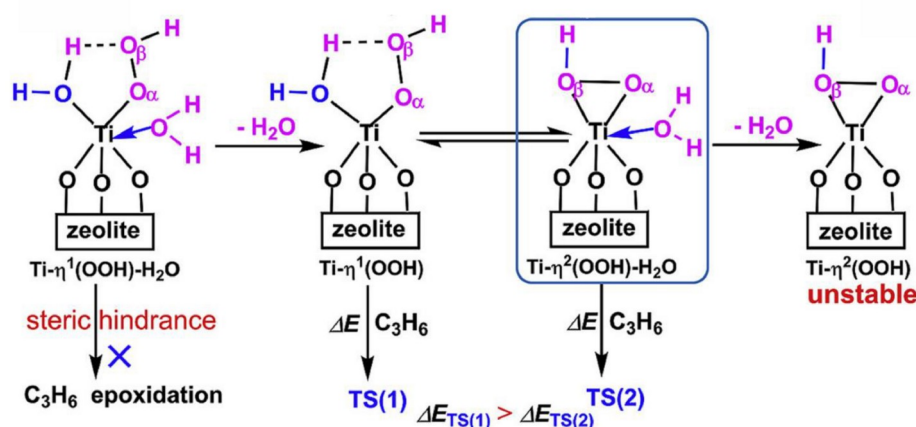


图 7 (网络版彩图) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中 Ti 位点活化形成 Ti-OOH 位点示意图^[45]

Figure 7 (Color online) Scheme of Ti-OOH formation at Ti site in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ system^[45].

TS-1/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 更倾向于活化形成 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})-\text{H}_2\text{O}$ 作为催化氧化反应的活性中心. Bonino 等^[35,46] 通过 EXAFS 和共振拉曼光谱证实, 水分子不仅可通过质子转移协助 H_2O_2 解离为 HO_2^- , 加速与 Ti 物种形成 $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$; 且水量增多会促进 $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$ 向 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$ 的结构转变. Yoon 等^[47] 采用紫外-可见光谱(DRUV-Vis)分析 TS-1/ H_2O_2 体系, 同样发现水的存在是实现双齿配位物种与单齿配位结构转化的关键, 即在该体系中存在着双齿与单齿结构的动态平衡.

进一步, 甲醇或乙腈等溶剂也可部分替代水分子与上述物种配位生成 $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})-\text{R}$ 和 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})-\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}_2\text{O}$ 、 CH_3OH 、 CH_3CN) 物种作为活性中心^[48]. 溶剂一方面能够通过配位作用改变活性物种的电子状态, 调节其酸性等性质; 另一方面能够通过调控 H_2O_2 等在活性位点的吸附行为, 进而影响反应路径、活性与选择性. Li 等^[49] 通过 DFT 模拟发现 CH_3CN 参与配位能够降低 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})-\text{R}$ 上 O_a 的电负性, 进而提高 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$ 的 Lewis 酸性; 与之相反, 水为溶剂会降低 Ti 位点的 Lewis 酸性. Nie 等^[3] 则发现甲醇作为质子性溶剂能够与 $\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基团形成氢键网络, 不仅促进 H_2O_2 在限域微孔位点的吸附, 还加速了 H_2O_2 中 H^+ 向 $\text{Ti}-\text{OH}$ 的迁移过程, 使 H_2O_2 解离生成 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})-\text{CH}_3\text{OH}$ 的能垒降低了约 13 kcal/mol, 而乙腈溶剂虽也能与 H_2O_2 共吸附, 但无法参与 H^+ 转移, 对反应路径和动力学几乎无影响, 因此目前的 HPPO 等反应体系优选甲醇作为溶剂.

3.2 活化有机底物官能团

与活化双氧水路径不同, Corma 等^[4] 报道了采用 Sn- β 分子筛活化环己酮羰基官能团进而发生双氧水 Baeyer-Villiger 氧化的新路径. 原位红外光谱(*in-situ* IR)证实, 酮类底物的羰基($\text{C}=\text{O}$)与骨架中四配位锡(Sn^{4+})络合, 导致环己酮 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰从 1715 cm^{-1} 红移至 1680 cm^{-1} , 表明羰基碳原子的亲电性增强, 更容易被 H_2O_2 分子进攻而生成 ϵ -己内酯. 从结构特性来看, Sn^{4+} 的空轨道表现出对酮羰基孤对电子的配位偏好性, 相较于与 H_2O_2 过氧键作用, 其更易与羰基形成配位键. 而 DRUV-Vis 分析未检测到 $\text{Sn}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 物种的特征吸收(特征峰约 240 nm), 说明 Sn 与 H_2O_2 的结合力弱, 未形成活化中间体. 这种选择性配位机制为反应路径的调控提供了关键基础, 使得催化体系能够优先活化底物的羰基, 而非活化双氧水, 从而实现高效的 Baeyer-Villiger 氧化转化. 经 Sn 位点活化的羰基碳原子被 H_2O_2 进攻, 形成 Criegee 中间体(过氧酮), 在该过程中 H_2O_2 的氧原子直接转移至羰基碳, Criegee 中间体进一步发生重排反应, 烷基或芳基从羰基碳迁移至氧原子, 生成内酯或酯. 重排完成后, 内酯产物从 Sn 活性中心解离, 空出的位点可吸附新的酮分子, 形成催化循环.¹⁸O 同位素标记实验证实, 产物内酯的羰基氧完全来自 H_2O_2 , 排除催化剂晶格氧参与反应的可能^[50]. Liu 等^[51] 采用在线红外光谱考察了 Sn- β 分子筛与酮及双氧水底物生成的中间物种, 证明了过氧酮物种的生成, 并经

DFT计算发现能垒最大(约为1.28 eV)的过氧酮中间体形成过程为决速步骤。

进一步, 吡啶吸附核磁共振(pyridine-adsorbed NMR)表征指出, Sn位点比Ti位点的Lewis酸中心强度更强, Ti位点对应的化学位移为281 ppm, 小于Sn位点的化学位移(260 ppm), 如图8b所示^[52]。相比之下, 骨架Ti位点羰基氧的电子接收能力相对较弱, 更倾向于与H₂O₂配位生成Ti-OOH活性物种, 再与环己酮反应形成Criegee中间体, 并随着O-H键的断裂及C-O键的形成得到-己内酯。然而, Ti-OOH能够继续活化ε-己内酯羰

基中的氧原子, 促进H₂O分子的亲核进攻与C-O键的断裂, 导致ε-己内酯氧化生成6-羟基己酸与己二酸。因此, 钛硅分子筛催化的环己酮Baeyer-Villiger氧化过程-己内酯选择性比Sn-β分子筛低。由此说明, H₂O₂活化路径很难实现对酮羰基官能团的定向氧化^[53]。

3.3 协同催化活化

不同骨架杂原子在电负性、电子云密度和酸性质等方面存在显著差异, 因此匹配组合不同杂原子活性中心可设计协同催化体系。Liu等^[54]研究二羟基丙酮

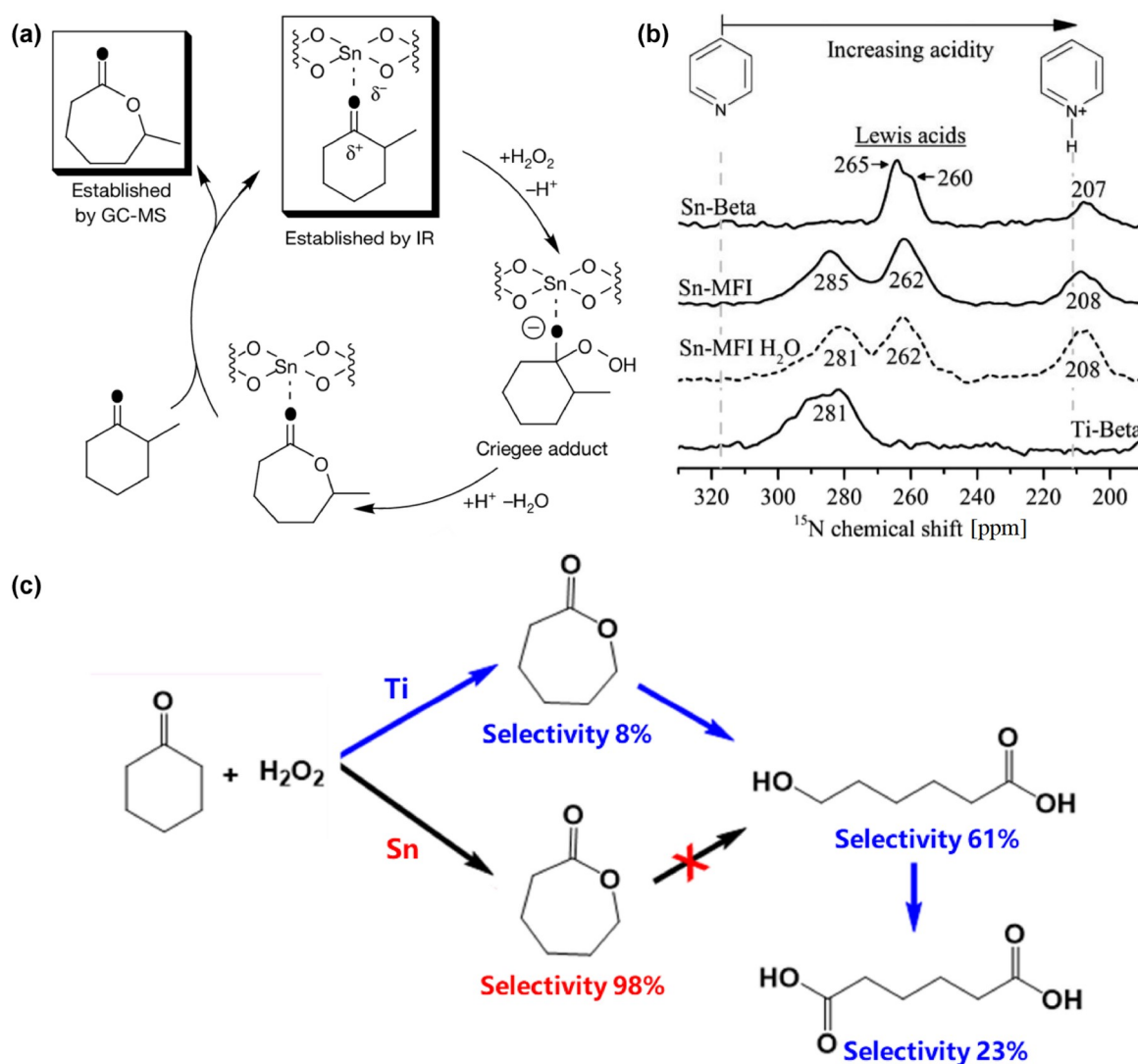


图 8 (网络版彩图) (a) Sn位点上Baeyer-Villiger氧化机理^[4]; (b) Sn位点及Ti位点¹⁵N NMR酸性分析^[52]; (c) Sn位点及Ti位点酮转化过程示意图^[53]

Figure 8 (Color online) (a) Baeyer-Villiger oxidation mechanism catalyzed by Sn-β zeolite [4]; (b) ¹⁵N CP MAS NMR analysis of pyridine adsorbed on Sn and Ti sites [52]; (c) scheme of ketone conversion process on Sn and Ti sites [53].

(DHA)制备乳酸甲酯(ML)过程中发现, Sn-MFI的Brønsted酸催化DHA脱水生成丙酮醛(PA)、PA与甲醇加成到半缩醛(HA), 以及HA与甲醇继续加成生成丙酮醛二甲缩醛(PADA)副反应; Lewis酸则催化HA发生MPVO反应生成ML, 即Brønsted酸与Lewis酸的协同促进了目标产物ML的产生. 在此基础上, Yang等^[44]采用具有不同Lewis酸性的Sn-MFI和TS-1分子筛制备复合催化剂, 实现Brønsted和Lewis酸位点比例的理性调节, 从而促进DHA向ML转化. 研究发现, Sn-MFI分子筛比TS-1分子筛具有更强的甲醇吸附能, 吸附在Sn位点上甲醇的O-H键长(0.0981 nm)显著高于吸附在Ti位点上的甲醇(0.0977 nm), 这使得甲醇在Sn-MFI分子筛上的解离能(39.2 kJ/mol)较TS-1分子筛上(73.5 kJ/mol)低, 更易解离产生H⁺. 因此, 在Sn-MFI和TS-1分子筛混合体系中, Sn位点诱导甲醇释放氢质子, 为体系提供Brønsted酸位点, 使DHA脱水成PA. TS-1分子筛中的Ti位点, 在甲醇中维持Lewis酸特性, 为催化体系补充足够的活性位点以实现PA加成为HA及HA异构化为ML. 两种分子筛的协同作用有效减少HA在Brønsted酸位点过渡加成为PADA的副反应, 同时实现了高DHA转化率及高ML选择性. 与单一Sn-MFI分子筛相比, ML产率提高了25%以上, 为温和条件下催化DHA制备ML提供了一条有效的技术路线(图9).

在Sn-MFI和TS-1分子筛机械混合催化剂的基础

上, 杨永佳等^[55]合成了Ti和Sn原子同时嵌入分子筛骨架的二元杂原子分子筛(Sn-Ti-MFI). 在苯乙酮氨肟化反应评价中发现, Sn-MFI无催化活性, TS-1催化体系的转化率仅8%, 但在优化条件下Sn-Ti-MFI对应的转化率高达16%. 结合在线红外分析结果推断, 苯乙酮氨肟化反应以羟胺路径为主, 其中Ti活性中心能够催化H₂O₂与NH₃反应得到羟胺中间体, 而Sn活性中心能够与酮羰基上的O原子配位, 提高苯乙酮的羰基碳正电荷数, 促进羟胺中间体与之发生亲核加成反应, 生成苯乙酮肟. Ti和Sn活性中心分别促进羟胺路径的两步串联反应, 协同促进苯乙酮肟的生成, 苯乙酮转化率及产物收率得到明显提升(图10).

4 杂原子分子筛催化氧化工业应用进展

4.1 环己酮氨肟化反应

环己酮氨肟化反应是生产己内酰胺(CPL)及下游尼龙6产品的核心环节, 尼龙6广泛应用于纺织、汽车、电子等行业, 对满足人们生活需求和国民经济发展起到了至关重要的作用. 然而, 早期的环己酮氨肟化反应需要采用“四步法”羟胺工艺路线(拉西法), 如图11所示, 其中涉及了氨氧化、氮氧化合物还原制羟胺盐、环己酮氨肟化和铵离子分解等多个过程, 技术路线复杂, 不仅造成我国长期技术受制于人, 而且引

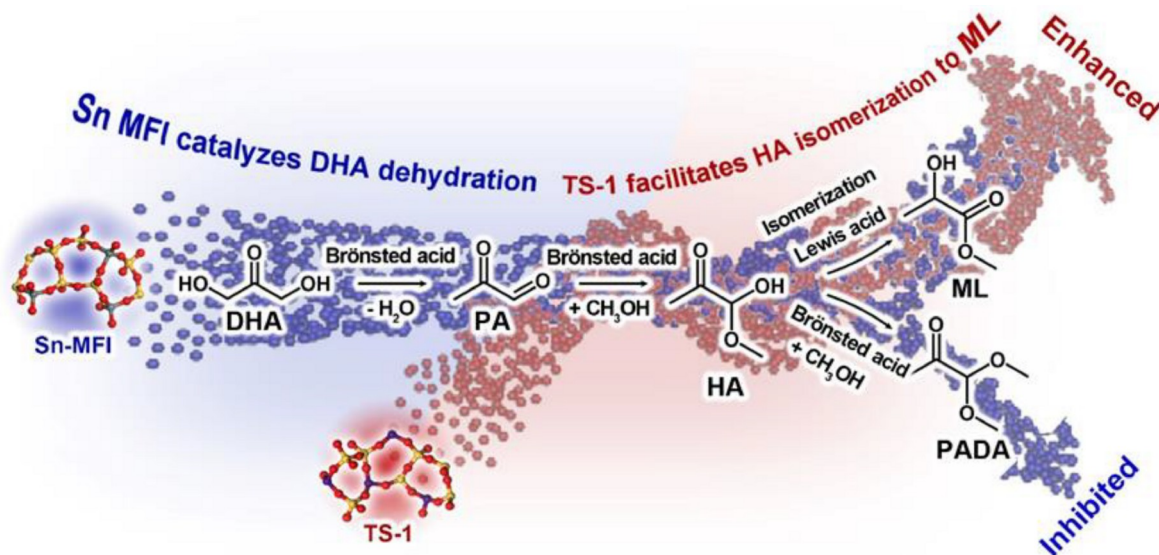


图9 (网络版彩图) Sn-Ti位点协同催化DHA转化制ML示意图^[44]

Figure 9 (Color online) Scheme of Sn-Ti sites synergistic catalysis for DHA conversion to ML [44].

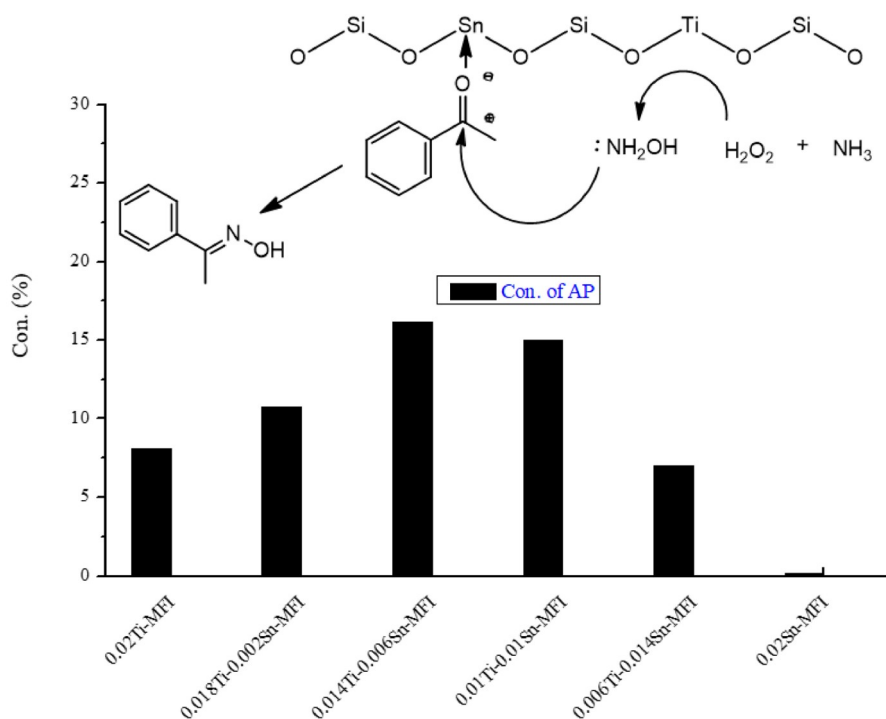


图 10 (网络版彩图) Sn-Ti-MFI催化苯乙酮氨肟化反应性能^[55]

Figure 10 (Color online) Reaction performance of acetophenone ammonoxime catalyzed by Sn-Ti-MFI [55].

进的国外技术运行不稳定、三废排放大、亏损严重, 导致我国尼龙6制品长期无法满足需求. 而TS-1催化环己酮氨肟化体系可以在反应温度80℃左右及常压下一步生成环己酮肟, 副产物仅有水, 彻底消除了传统路线流程长、污染严重等弊端, 原子利用率从不足50%提升至80%以上, 实现了环己酮肟生产的革命性突破^[56].

TS-1分子筛催化环己酮氨肟化反应主要存在两种机理: (1) 亚胺机理, 即环己酮先与NH₃反应形成亚胺中间体, 随后在TS-1催化下亚胺被H₂O₂氧化成环己酮肟; (2) 羟胺路线, 即在TS-1作用下NH₃与H₂O₂生成羟胺中间体, 继而与环己酮反应生成环己酮肟. 理论上讲, 亚胺中间体在含水体系中极不稳定, 半衰期短至毫秒级, 扩散进入TS-1孔道与Ti-OOH活性中心接触概率较低, 因此亚胺路径通常不被认为是主要反应路径^[57]. 为了深入验证上述反应机理, 杨永佳等^[58]采用在线红外光谱“原位”监测了环己酮氨肟化反应的进程, 研究发现在环己酮溶液中连续加入NH₃和TS-1分子筛并不改变酮羰基信号的强度, 且没有新的官能团特征峰出现; 但当双氧水开始滴加, 环己酮羰基特征峰(1704 cm⁻¹)强度迅速下降, 同时肟官能团的特征峰

(955 cm⁻¹)强度不断升高, 由此说明环己酮氨肟化反应遵循羟胺路径而非亚胺路径. 为验证上述结论, 采用化学性质活泼的苯甲醛为底物进行了机理研究, 发现NH₃与苯甲醛接触即可使醛羰基信号(1696 cm⁻¹)减弱, 但肟的特征峰的信号(950 cm⁻¹)仅在H₂O₂加入后才会出现, 由此推测活泼羰基官能团有利于亚胺路径. 进一步, 将NH₃和H₂O₂水溶液与TS-1分子筛混合, 然后离心分离出催化剂, 再将剩余液体与环己酮混合, 仍可获得环己酮肟产品, 直接证实了羟胺中间体的存在(图12). 同时, DFT计算表明, 双齿配位Ti-OOH物种催化NH₃经两步质子转移转化为羟胺, 溶剂水介导的质子协同转移显著提升了羟胺与环己酮肟的生成效率. 在羟胺生成过程中, Ti-OOH的O-O键断裂与NH₃加成得到O-NH₃过渡态的反应能垒最高(23.9 kcal/mol), 是环己酮氨肟化反应的控速步骤^[59]. 上述研究为催化剂优化设计提供了依据, 应着重提升催化体系中NH₂OH的高效生成与传递.

为满足国内尼龙6需求, 中国石化通过构建多级孔道结构和调控钛活性中心显著改善了羟胺在钛硅分子筛传质效率与催化活性, 开发了原位“溶解-再结晶”技

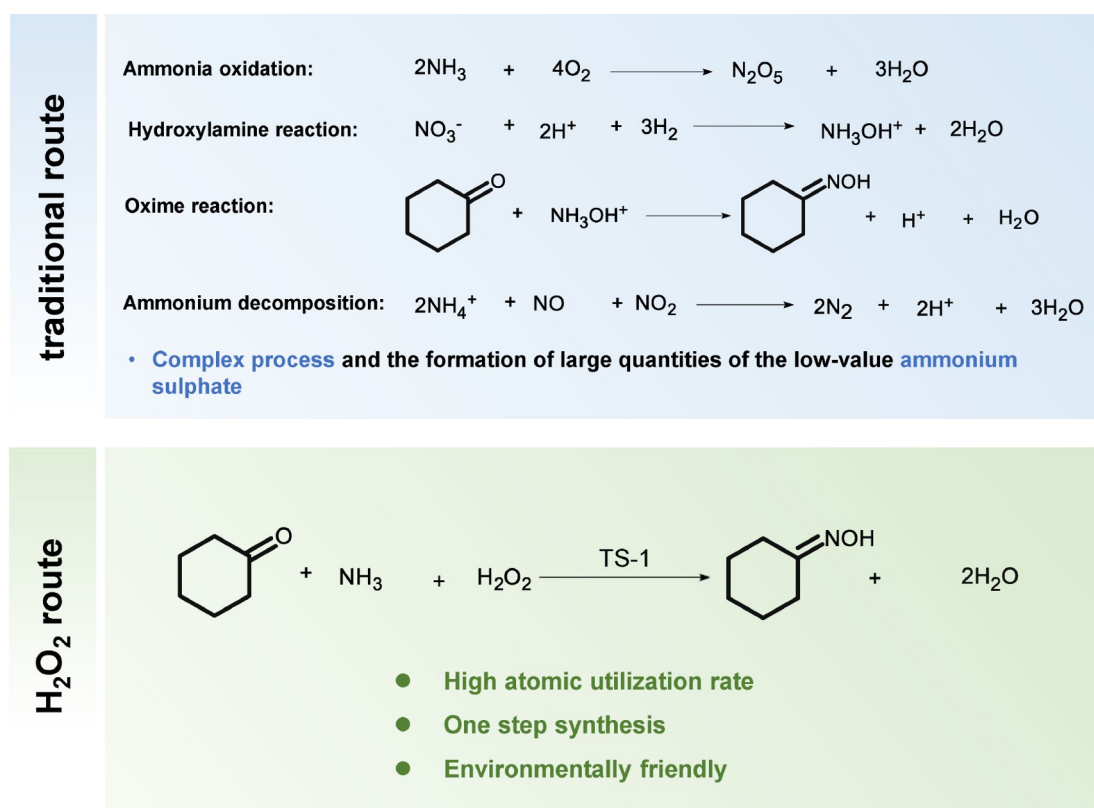


图 11 (网络版彩图) 环己酮肟化反应路径

Figure 11 (Color online) Cyclohexanone ammoximation reaction pathway.

(a) ● Hydroxylamine route

● Iminium route

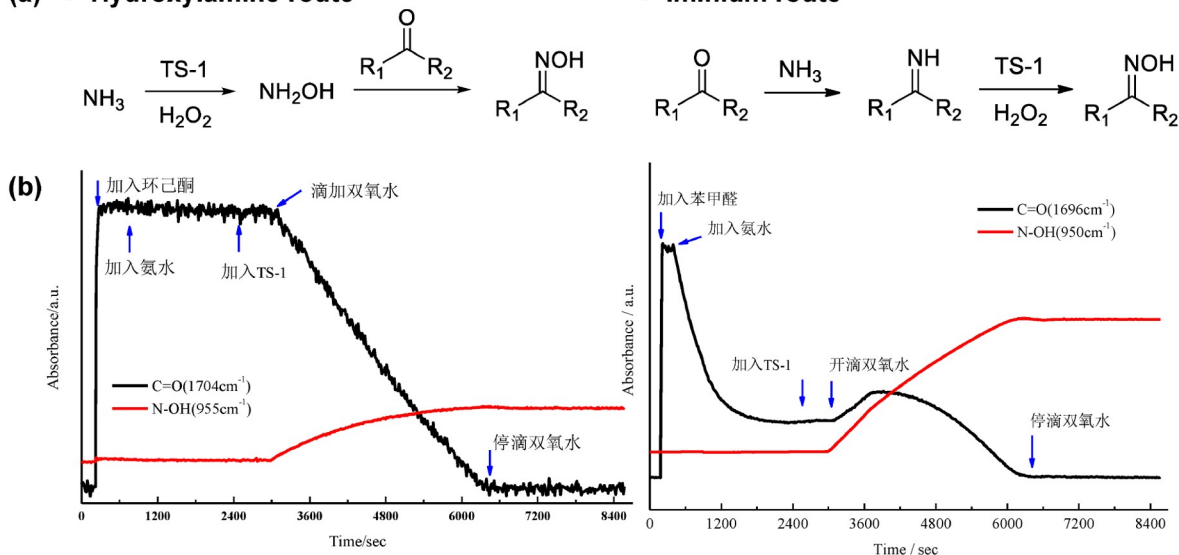


图 12 (网络版彩图) (a) 亚胺路径与羟胺路径示意图; (b) 环己酮肟化及苯甲醛肟化反应过程在线红外分析对比^[58]

Figure 12 (Color online) (a) Scheme of imine pathway and hydroxylamine pathway. (b) Comparison of *in-situ* IR analysis of cyclohexanone oxime and benzaldehyde oxime reaction processes^[58].

术, 制备了具有丰富晶内封闭介孔结构的空心钛硅分子筛(HTS), 介孔体积提升3倍以上, 晶内传质速率显著提高. 该HTS钛硅分子筛催化剂在环己酮氨肟化工业生产中展现出卓越性能, 结合中国石化独创的淤浆床-膜分离组合工艺, 环己酮转化率突破99%, 肟选择性高达98%以上, 较同类催化剂寿命延长15倍. 与传统羟胺化工艺相比, NO_x 废气排放量锐减99.5%. 中国石化2003年建成了国内首套自主7万吨/年HTS分子筛催化环己酮氨肟化及CPL绿色生产成套工业装置, 彻底解决我国尼龙6产业技术难题. 2023年, 中石化湖南石化成功打造60万吨/年CPL产业链. 截至目前, 我国己内酰胺产能已达650万吨/年以上, 成为全球最大的己内酰胺生产国.

4.2 丙烯环氧化反应

环氧丙烷(PO)作为丙烯下游三大核心衍生物之一, 凭借高反应活性的环氧基团, 在丙二醇、碳酸酯等高端化学品合成中占据不可替代的地位. 其下游衍生的聚醚多元醇、聚氨酯等材料, 广泛应用于风电、新

能源电池、光伏及环保可降解塑料等重要新兴产业, 成为推动绿色低碳发展的关键化工原料. 2023年, 全球PO消费量突破1300万吨, 中国市场占比达36%; 2024年, 国内消费量持续快速增长, 总量达551万吨, 展现出强劲的市场需求. 然而, 我国仍有30%以上PO产能依赖高污染的氯醇法, 该工艺每吨产品产生40~80 t含氯废水, 已被列入产业限制类项目, 如图13所示. 共氧化法虽可作为替代方案, 但存在副产物产量大、成本波动显著等突出缺陷. 相比之下, HPPO工艺采用钛硅分子筛催化双氧水直接氧化丙烯, 原子利用率高达76.3%, 副产物仅为水, 全过程清洁环保, 被化工界公认为最具可持续发展前景的PO生产技术^[60]. 然而, PO化学性质活泼, 体系中的酸性易催化PO开环, 导致HPPO反应体系中存在PO开环水解或醇解、聚合及深度氧化等副反应, 不仅导致原料利用率降低, 更会导致分子筛孔道内积碳, 降低催化剂寿命. 因此, 工业HPPO成套技术开发难度极大.

TS-1催化的HPPO工艺展现出了优异的丙烯环氧化性能, 其核心在于Ti活性中心的独特配位化学特性,

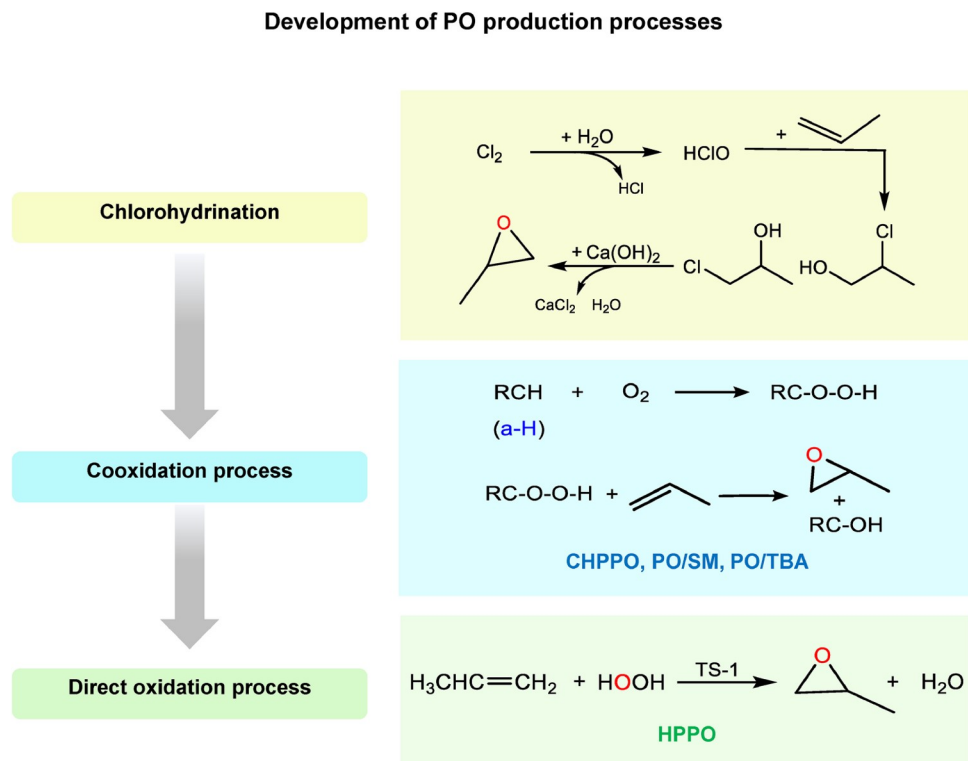


图 13 (网络版彩图) 丙烯环氧化反应路径

Figure 13 (Color online) Reaction pathway of propylene epoxidation.

该反应遵循五元环机理, 如图14所示。一般认为, 在质子性溶剂中, H_2O_2 与TS-1的四配位Ti物种在氢键作用下形成具有Ti-OOH五元环结构的活性氧物种, 进而亲核进攻丙烯生成环氧丙烷^[61]。此外, Gordon团队^[34]通过 ^{17}O 同位素标记证实了TS-1中双核钛活性中心的存在, 并通过DFT计算表明, 两个钛原子之间的协同作用促进了氧转移过渡态的形成, 使丙烯能够通过低能垒反应途径进行丙烯环氧化。Guo团队^[62]提出新型六配位钛活性中心模型, 该结构通过动态配位转化与 H_2O_2 形成Ti-OO活性物种, 催化丙烯环氧化。这些发现揭示了TS-1催化体系的多元性, 实际反应中同时存在多种活性中心协同作用。

在HPPO反应中, 溶剂选择对反应效率具有关键影响. 研究表明, 亲水的质子型溶剂如甲醇亲水性好, 能够通过氢键作用稳定Ti-OOH五元环过渡态, 降低反应的能垒, 相对非质子型溶剂, 如乙腈和乙醚, 具有更高的反应活性^[3,63]. 受空间位阻影响, 醇分子越大五元环

中间体越不易形成, 导致环氧化速率随溶剂分子尺寸增大而减弱, 其中甲醇与叔丁醇的活性差异超过10倍。因此HPPO反应中常选择甲醇作为溶剂(图15)。

中国石化通过创新分子筛合成技术,成功开发出具有表面富硅特征的多空心钛硅分子筛(SR-HTS)^[64]. 该技术通过精准调控水热晶化过程中Ti与Si物种的水解、成核与结晶速率,实现了分子筛骨架钛配位状态的有效调控,并结合独特的径向元素分布调控实现催化剂表面富硅设计,减缓双氧水与Ti物种直接接触,显著抑制了双氧水的无效分解,使双氧水利用率、PO收率和催化剂寿命同时提高. 基于SR-HTS这一创新材料开发的专用环氧化催化剂HPO-1,采用羟基偶联强化成型技术,促进分子筛与黏结剂形成Si-O-Si化学键,既保证了高活性钛硅分子筛含量,又获得了优异的机械强度,支撑了中国石化具有自主知识产权的HPPO成套技术. 与常规TS-1分子筛相比, HPO-1在丙烯环氧化反应中表现出显著优势, PO选择性提高26%, 双氧

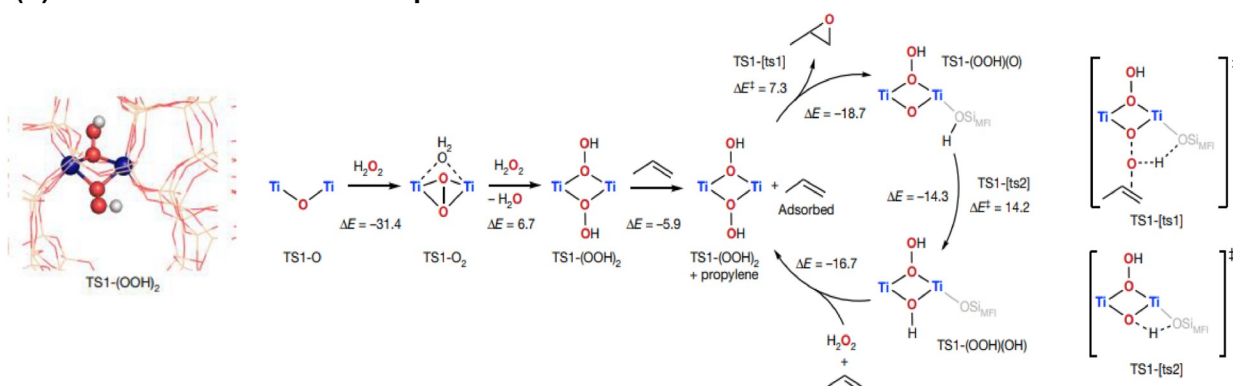
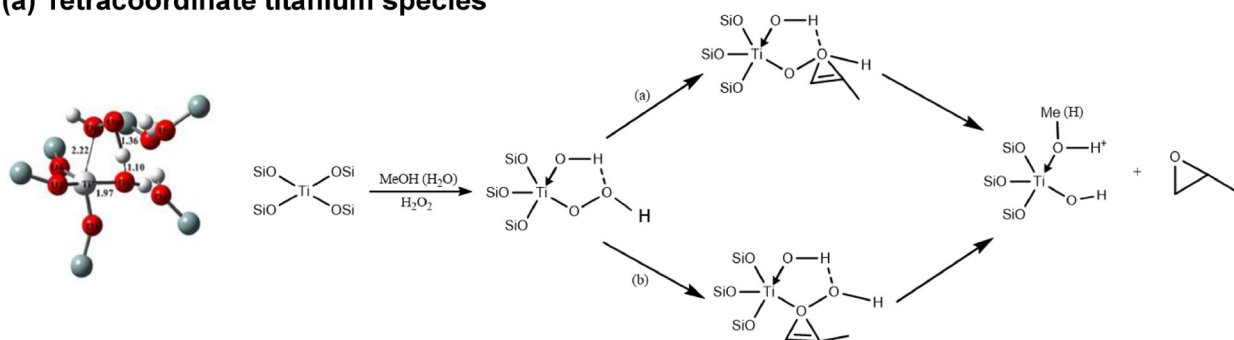


图 14 (网络版彩图)丙烯环氧化反应机理: (a) 四配位Ti物种催化; (b) 双核Ti位点催化^[34]

Figure 14 (Color online) Mechanism of propylene epoxidation reaction: (a) $[\text{TiO}_4]$ site catalysis; (b) dinuclear Ti site catalysis [34].

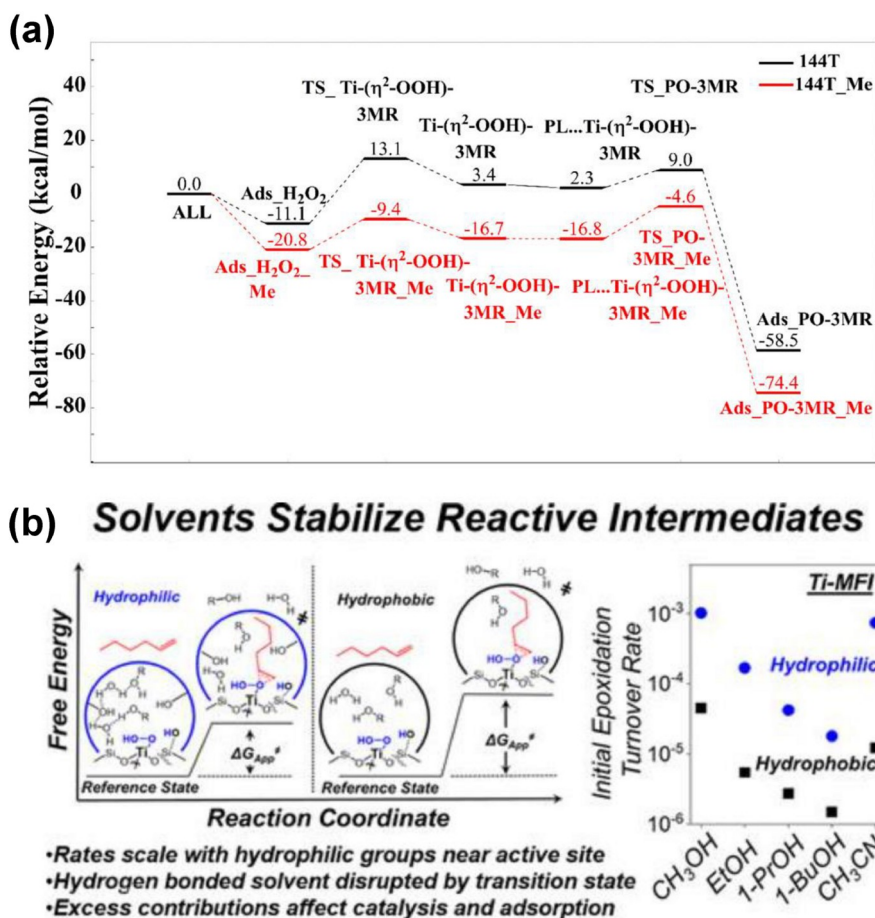


图 15 (网络版彩图)丙烯环氧化反应中(a) 甲醇溶剂对能垒影响^[3], (b) 溶剂性质影响示意图^[63]

Figure 15 (Color online) (a) The effect of methanol on energy barrier ^[3] and (b) the effect of solvent properties in propylene epoxidation reaction ^[63].

水利用率提升17%，催化剂单程评价寿命延长1.5倍以上。

此外, 为实现强放热HPPO反应过程调控与快速撤热, 同步提升H₂O₂转化率与PO选择性, 巴斯夫/陶氏、赢创、中国石化等企业开发的HPPO工艺均采用管式固定床反应器, 减少PO产物与H₂O₂返混, 从而抑制深度氧化反应的发生。然而, 各个工艺的固定床反应器在组合形式与操作上存在显著差异。赢创工艺采用多台管式反应器并联操作模式, 各反应器可在中温高压条件下独立调节负荷, 相互之间无工况干扰。而中国石化工艺采用反应器串联模式, 通过将丙烯与H₂O₂按不同比例分段注入串联反应器实现过程控制与优化^[64]。

中国石化于2014年建成10万吨/年HPPO工业装置, 已稳定运行超过10年, HPO-1催化性能仍接近新鲜

催化剂水平。中国石化钛硅分子筛催化材料不仅解决了传统钛硅分子筛传质受限、双氧水分解严重等关键问题, 更通过“活性中心-孔道结构-表面性质”的协同优化, 实现了反应性能与催化剂稳定性的双重提升, 为HPPO工艺的工业化应用提供了可靠的技术支撑。

4.3 苯酚羟基化反应

苯酚衍生物邻苯二酚(CAT)和对苯二酚(HQ)是重要的化工原料, 广泛应用于酚醛树脂、双酚A、农药、染料、橡胶助剂等高附加值产品的生产。目前, 苯二酚的传统合成方法面临严峻挑战。HQ的合成主要采用苯胺氧化法, 此法以软锰矿作为氧化剂, 在稀酸条件下将原料苯胺氧化为苯醌, 继而将对苯醌还原即可得到HQ (图16)。该法工艺成熟、产品收率和纯度高,

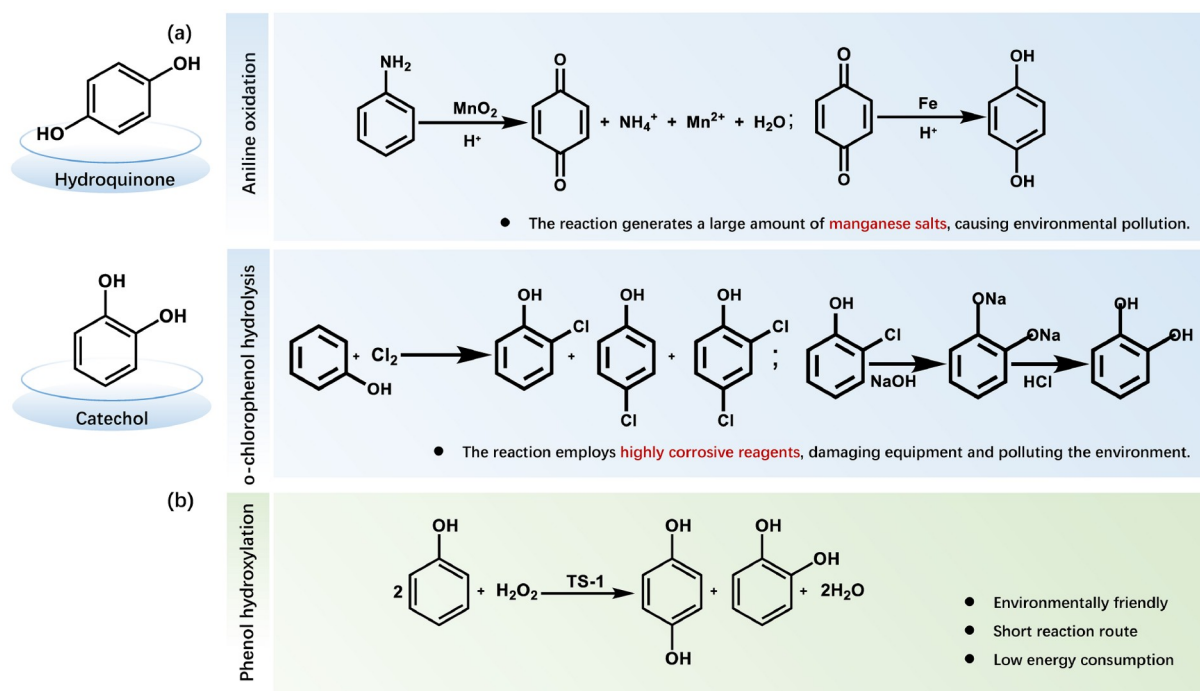


图 16 (网络版彩图) CAT和HQ生产方法: (a) 传统生产方法; (b) TS-1催化苯酚羟基化联产CAT和HQ

Figure 16 (Color online) Production methods of CAT and HQ: (a) conventional production processes; (b) co-production of CAT and HQ through TS-1 catalyzed phenol hydroxylation.

但反应过程会生成大量的金属盐及硫酸, 环境危害非常大. 此外原料消耗量大和设备耐腐蚀要求高也限制了该工艺的发展. 邻氯苯酚水解法则为CAT的传统制备方法. 此法首先以氯气作为氧化剂将苯酚氧化为邻氯苯酚, 继而将邻氯苯酚水解, 酸化得到CAT. 此反应用到多种强腐蚀性原料, 损害设备且污染环境^[65].

与传统的苯酚羟基化工艺相比, 钛硅分子筛催化苯酚羟基化的新工艺展现出显著优势, 不仅成本更低、原子利用率更高, 且因反应以双氧水为催化剂, 副产物仅有水, 使三废排放大幅减少^[66]. TS-1分子筛中的钛物种以三种形态存在: 四配位骨架钛、六配位非骨架钛和锐钛矿 TiO_2 . 其中, 骨架钛是苯酚羟基化的主要活性位点, 其3d空轨道能与 H_2O_2 配位形成高活性的Ti-OOH中间体, 而六配位钛活性较差且易导致过度氧化. DFT计算表明, 骨架钛的四配位结构及其微孔限域效应能显著提升反应效率.

此外, 溶剂性质对TS-1催化苯酚羟基化影响显著^[67]. 质子性溶剂(如水、甲醇)通过氢键作用增强苯酚吸附, 虽提高转化率但易引发结焦, 且因其空间位阻效应更利于生成HQ (对邻比2:1); 非质子性溶剂(如

丙酮)则因弱相互作用降低限域效应, 更倾向于生成CAT (对邻比1:1). 反应路径研究表明, 在质子溶剂中Ti-OOH优先攻击对位碳, 而在非质子溶剂中则通过六元过渡态选择性地进攻邻位碳^[68] (图17).

1986年, 由意大利EniChem公司率先开发出钛硅分子筛催化苯酚羟基化联产苯二酚的中试技术, 并成功建成年产10000 t的生产装置, 实现工业化应用. 该工艺采用丙酮作为溶剂, 在80℃反应条件下可实现25%的苯酚转化率, 相比同期采用铁盐、钴盐混合催化剂的Brichima法(转化率10%)和使用 HClO_4 催化剂的Rhône Poulenc法(转化率5%), 无论在生产效率还是经济环保性方面都具有明显优势. 2006年, 江苏三吉利集团成功实现该技术的国产化, 成为国内首家、全球第四家掌握苯酚羟基化技术的企业, 目前其产能规模已突破20000吨/年. 然而, 该工艺仍存在改进空间: 一方面, 对活性中心状态、反应机理和溶剂化效应等关键科学问题的认识尚不充分, 缺乏精准调控工艺的理论指导; 另一方面, 工业上普遍采用的TS-1分子筛, 因其十元环微孔结构较为狭窄, 容易导致双氧水无效分解, 并引发苯二酚深度氧化生成对苯醌和焦油等副产物,

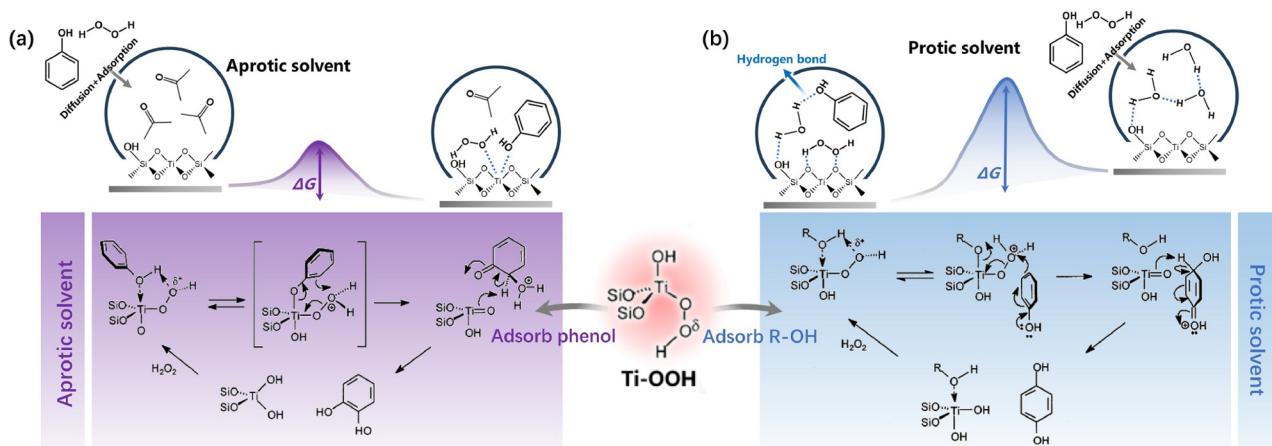


图 17 (网络版彩图)不同活性的氢氧钛位点催化苯酚羟基化途径。(a) 非质子溶剂中钛位点催化苯酚羟基化途径; (b) 质子溶剂中钛位点催化苯酚羟基化途径^[68]

Figure 17 (Color online) Hydroxytitanium sites with varying activities catalyze phenol hydroxylation pathways. (a) The phenol hydroxylation pathways catalyzed by titanium sites in aprotic solvents; (b) the phenol hydroxylation pathway catalyzed by titanium sites in protic solvents^[68].

进而造成催化剂孔道堵塞等问题。

为解决上述问题, 研究人员通过精准调控活性中心性质与优化传质效率的双重策略实现钛硅分子筛改性, 显著提升苯酚羟基化反应性能。一方面, 通过调变有机模板剂种类、晶化参数及引入助剂等方式实现分子筛拓扑结构的定向调变, 或进一步构建包含微孔-介孔-大孔的多级孔道体系, 加强钛活性中心与反应底物的接触, 提高反应效率^[65]。中石化石油化工科学研究院采用“溶解-再结晶”技术制备的具有独特晶内封闭介孔的HTS分子筛应用到苯酚羟基化反应中, 苯酚转化率提高至30%左右。此外, 还可通过引入过渡金属或金属氧化物团簇对骨架进行修饰, 不仅能够形成新的活性位点协同作用, 还可实现对酸性位点的精准调控。Xia等^[69]通过向HTS的微孔引入 $MgO-Al_2O_3$ 二元氧化物, 开发了一种酸碱位点协同催化的 $MgO-Al_2O_3$ 改性HTS催化剂, 提高了苯酚羟基化反应中HQ的选择性。随 $MgO-Al_2O_3$ 含量增多, 催化剂孔体积减小, 而 Mg^{2+} 被 Al^{3+} 部分同晶取代形成 $Mg-O-Al$ 键, 向催化剂中引入邻位酸碱活性位点。受二元氧化物的酸碱位点、HTS骨架Ti物种及孔道空间位阻的协同作用, HQ与CAT的相对比例由0.99增加至2.01。

4.4 氯丙烯环氧化

环氧氯丙烷(ECH)作为第三大环氧化合物, 是生产环氧树脂、氯醇橡胶等的重要原料, 同时也在手性

药物合成等领域有广泛的应用。中国是全球最大ECH生产国, 2021年ECH产能135.2万吨/年, 预计到2026年产能将达270万吨/年。目前, ECH的生产主要采用氯醇法和甘油法, 但均包含了苛刻条件下氯插入和二氯丙醇皂化反应, 产生大量含氯废水和废渣, 两种路线已被列入《产业结构调整指导目录》限制类项目。因此, TS-1催化氯丙烯(AC)直接环氧化制ECH绿色新工艺成为研发重点。该工艺以 H_2O_2 为氧源, 在TS-1的催化作用下可将氯丙烯直接转化为ECH, 原子利用率高达85%, 反应条件温和, 避免了传统工艺中二氯丙醇中间体的生成, 彻底消除了含氯废水和氯化盐废渣的污染问题^[70]。

与HPPO反应机理类似, 氯丙烯环氧化同样遵循“五元环”机理。Ti活性位点与溶剂分子、 H_2O_2 形成比较稳定的五元环中间体 $Ti-OOH$, 与AC直接发生环氧化反应。AC的双键中 π 键电子进入O-O键的反键轨道, O-O键断裂, 与双键形成C-O键, 最终形成ECH。这一过程高效且清洁, 为ECH的绿色生产提供了可行路径^[71]。技术产业化方面, 中石化湖南石化采用石油化工科学研究院开发的钛硅分子筛催化技术, 已完成5万吨/年工业装置建设并进入开车阶段; 江苏瑞恒新材料已建成15万吨/年工业化装置^[72]。中国科学院大连化学物理研究所开发的“液固循环流化床双氧水直接氧化工艺”在千吨级试验中达到ECH选择性96.6%的效果。尽管仍需突破设备腐蚀与运行稳定性等技术瓶颈,

这一绿色工艺正逐步替代传统皂化法, 引领ECH产业可持续发展新方向(图18).

由于氯原子具有强电负性, 吸电子效应降低了双键HOMO轨道能量, 通过诱导效应使C=C键电子云密度降低, 导致氯丙烯亲核性能较丙烯更低, 使Ti-OOH的LUMO轨道与烯烃的HOMO轨道的能级差增大, Ti-OOH需克服更高的电子排斥力与氯丙烯底物进行作

用(图19). 对此, Peng等^[73]以HTS分子筛为催化剂, 开发了由AC、HCl和H₂O₂为反应物, 制备二氯丙醇(DCPs)的新氯氢化路线, DCPs再经皂化实现ECH的高效合成. 在骨架Ti物种的Lewis酸位点与HCl引入的Brønsted酸位点协同作用下, AC与H₂O₂环氧化生成ECH, 再与HCl加成形成DCPs. 最优条件下, AC的转化率超过99%, 1,3-二氯丙醇的选择性达98.7%, 几乎无

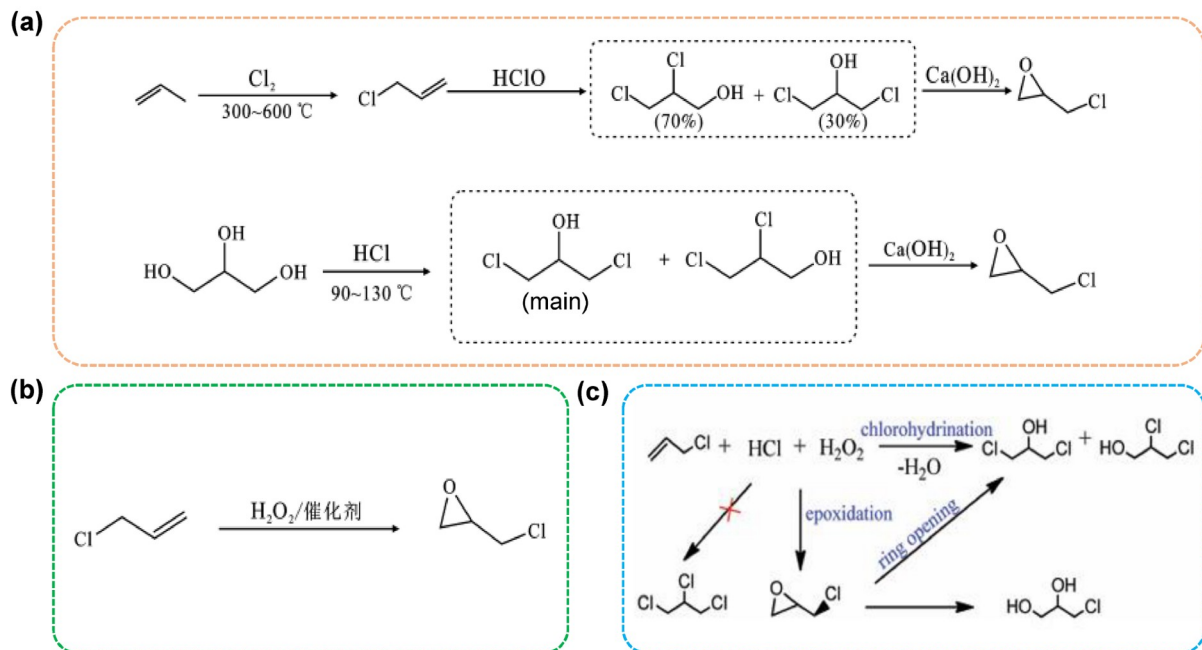


图 18 (网络版彩图) (a~c) 氯丙烯环氧化反应路径

Figure 18 (Color online) (a~c) Reaction pathway of chloropropene epoxidation.

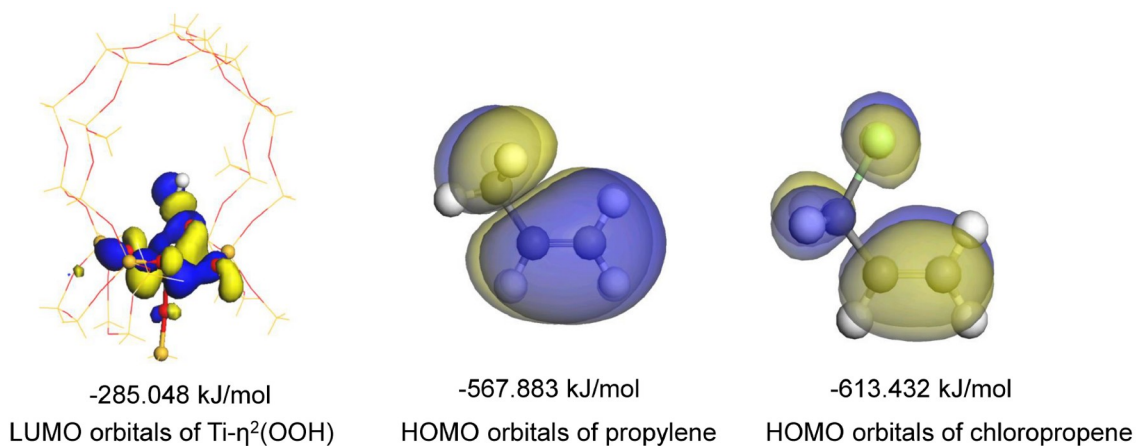


图 19 (网络版彩图) Ti-OOH的LUMO轨道与丙烯、氯丙烯的HOMO轨道

Figure 19 (Color online) LUMO orbitals of Ti-OOH and HOMO orbitals of propylene and chloropropene.

氯醇法常见副产物三氯丙烷的生成。这种无氯气参与的氯氢化路线无须有机溶剂、产量高、催化剂寿命长, 为烯烃催化转化为高价值氯醇提供了新思路。

5 总结与展望

杂原子分子筛催化氧化是绿色化学领域的重要突破, 通过将过渡金属(如Ti、Sn等)嵌入分子筛骨架, 构建了对富电子官能团具有配位功能的Lewis酸活性中心, 在溶剂作用下还能动态产生Brønsted酸位点, 在温和条件下高效催化绿色氧化反应。研究表明, TS-1分子筛Ti物种主要以“封闭”四配位 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 、“开放”四配位 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ 、五配位 $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OSi})_{5-x}]$ 和六配位 $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OSi})_{6-x}]$ 、或双核 $[\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}]$ 活性位点等形式存在。“封闭”四配位 $[\text{Ti}(\text{OSi})_4]$ 相对惰性, 其他结构Ti物种可与 H_2O_2 反应生成具有更强亲核进攻能力的Ti-OOH物种, 其中“开放”四配位 $[\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ 是目前被广泛接受的活性中心。锡硅分子筛的骨架Sn位点则对羰基等官能团具有定向活化能力, 可高效催化Baeyer-Villiger氧化和生物质转化等反应。将Ti和Sn同时插入分子筛

骨架, 可以实现两类活性位点的协同催化, 提高转化效率。工业应用方面, 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化、丙烯环氧化、苯酚羟基化和氯丙烯环氧化等重要清洁工艺已经实现工业化, 有效克服了传统氧化工艺的诸多缺陷, 推动了绿色化工技术的发展。

面向“双碳”目标下化工产业绿色转型需求, 杂原子分子筛催化技术的发展及工业化应用仍需突破多重挑战, 具体展望如下: (1) 构建晶内介孔-微孔复合孔道结构, 优化孔道连通性与传质效率, 提升对大分子底物的催化性能, 拓宽其在精细化工、生物质转化等领域的应用边界; (2) 基于目标反应特性, 精准调控骨架金属的落位偏好、配位环境及酸性质, 实现催化材料的“量体裁衣”式设计, 增强活性中心与反应路径的匹配度; (3) 运用原位 XAFS、operando红外等先进表征技术, 实时捕捉反应过程中活性中心的动态演变及中间体转化, 深化对催化反应机制的认识, 指导技术研发; (4) 融合高精度理论计算与人工智能技术, 构建从分子尺度活性中心行为到宏观反应性能的多尺度预测模型, 揭示孔道限域效应对反应路径的调控规律, 为工业催化技术开发提供理论支撑。

参考文献

- Gomes AR, Varela CL, Tavares-da-Silva EJ, Roleira FMF. *Eur J Med Chem*, 2020, 201: 112327
- Cywar RM, Rorrer NA, Hoyt CB, Beckham GT, Chen EYX. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 83–103
- Nie X, Ren X, Ji X, Chen Y, Janik MJ, Guo X, Song C. *J Phys Chem B*, 2019, 123: 7410–7423
- Corma A, Nemeth LT, Renz M, Valencia S. *Nature*, 2001, 412: 423–425
- Xing J, Yuan D, Liu H, Tong Y, Xu Y, Liu Z. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 6205–6213
- Ruan H, Wang K, Bing C, Fan X, Lv G, Zhang X, Wang F, Wang Y, Cai W. *Mol Catal*, 2024, 568: 114524
- Zhang F, Shang H, Jin D, Chen R, Xing W. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2017, 116: 1–8
- Reddy JS, Sivasanker S, Ratnasamy P. *J Mol Catal*, 1991, 69: 383–392
- Xu H, Tian W, Xu L, Jin X, Xue T, Chen L, He M, Wu P. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1109–1117
- Dartt CB, Davis ME. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 143: 53–73
- Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *Chem Lett*, 2000, 29: 774–775
- Xu H, Zhang Y, Wu H, Liu Y, Li X, Jiang J, He M, Wu P. *J Catal*, 2011, 281: 263–272
- Corma A, Cambor MA, Esteve P, Martinez A, Perezpariente J. *J Catal*, 1994, 145: 151–158
- Corma A, Díaz-Cabañas MJ, Domine ME, Rey F. *Chem Commun*, 2000, 1725–1726
- Moliner M, Corma A. *Microporous Mesoporous Mater*, 2012, 164: 44–48
- Harris JW, Liao WC, Di Iorio JR, Henry AM, Ong TC, Comas-Vives A, Copéret C, Gounder R. *Chem Mater*, 2017, 29: 8824–8837
- Luo HY, Bui L, Gunther WR, Min E, Román-Leshkov Y. *ACS Catal*, 2012, 2: 2695–2699
- Cho HJ, Dornath P, Fan W. *ACS Catal*, 2014, 4: 2029–2037
- Kishormal N, Ramaswamy V, Ganapathy S, Ramaswamy A. *Appl Catal A-Gen*, 1995, 125: 233–245
- van der Graaff WNP, Tempelman CHL, Pidko EA, Hensen EJM. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 3151–3162

- 21 Mal NK, Bhaumik A, Kumar R, Ramaswamy AV. *Catal Lett*, 1995, 33: 387–394
- 22 Chang CC, Cho HJ, Wang Z, Wang X, Fan W. *Green Chem*, 2015, 17: 2943–2951
- 23 Liu X, Xu H, Zhang L, Han L, Jiang J, Oleynikov P, Chen L, Wu P. *ACS Catal*, 2016, 6: 8420–8431
- 24 Liu X, Liu S, Yan T, Wang Z, Gao S, Gao Z, Nie X, Liu Z. *Fuel*, 2023, 340: 127505
- 25 Li H, Wu P, Li X, Pang J, Zhai S, Zhang T, Zheng M. *J Catal*, 2022, 410: 69–83
- 26 Dongare MK, Singh P, Moghe PP, Ratnasamy P. *Zeolites*, 1991, 11: 690–693
- 27 Rakshe B, Ramaswamy V. *Stud Surface Sci Catal*, 1998, 113: 219–224
- 28 Johnson BA, Di Iorio JR, Román-Leshkov Y. *J Catal*, 2021, 404: 607–619
- 29 Hajar CA, Jacobinas RM, Eckert J, Henson NJ, Hay PJ, Ott KC. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 12157–12164
- 30 Lamberti C, Bordiga S, Zecchina A, Carati A, Fitch AN, Artioli G, Petrini G, Salvalaggio M, Marra GL. *J Catal*, 1999, 183: 222–231
- 31 Yuan S, Si H, Fu A, Chu T, Tian F, Duan YB, Wang J. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 940–947
- 32 Montejo-Valencia BD, Salcedo-Pérez JL, Curet-Arana MC. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 2176–2186
- 33 Dong J, Zhu H, Xiang Y, Wang Y, An P, Gong Y, Liang Y, Qiu L, Zheng A, Peng X, Lin M, Xu G, Guo Z, Chen D. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 20114–20124
- 34 Gordon CP, Engler H, Tragl AS, Plodinec M, Lunkenbein T, Berkessel A, Teles JH, Parvulescu AN, Copéret C. *Nature*, 2020, 586: 708–713
- 35 Bordiga S, Bonino F, Damin A, Lamberti C. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 4854
- 36 Wang Y, Yang H, Zuo Y, Tian D, Hou G, Su Y, Feng Z, Guo X, Li C. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 325: 122396
- 37 Bordiga S, Damin A, Bonino F, Lamberti C. *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis*. Heidelberg: Springer Nature, 2005
- 38 Ricchiardi G, Damin A, Bordiga S, Lamberti C, Spanò G, Rivetti F, Zecchina A. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11409–11419
- 39 Jiang Y, Zhan W, Yang C, Xia C, Qian G, Duan X, Zhou X. *J Chem Eng Chin Univ*, 2025, 1–14 (in Chinese) [江英迪, 詹万滨, 杨焯, 夏长久, 钱刚, 段学志, 周兴贵. 高校化学工程学报, 2025, 1–14]
- 40 Gallo E, Bonino F, Swarbrick JC, Petrenko T, Piovano A, Bordiga S, Gianolio D, Groppo E, Neese F, Lamberti C, Glatzel P. *ChemPhysChem*, 2013, 14: 79–83
- 41 Hao D, Li X, He G, Bai R, Bai Y, Zhang T, Bai L, Li J, Zhang Q, Mei D, Feng Z, Yu J. *Chem Sci*, 2025, 16: 4661–4667
- 42 Wang Y, Li L, Bai R, Gao S, Feng Z, Zhang Q, Yu J. *Chin J Catal*, 2021, 42: 2189–2196
- 43 Qin Q, Guo Y, Liu H, Ma J, Zhu J, Wang B. *Mol Catal*, 2023, 543: 113147
- 44 Yang C, Liu Y, Chen Y, Yi X, Zhao Y, Xiao Y, Yu J, Peng X, Zhao X, Zheng A, Lin M, Xia C, Shu X. *Carbon Hydrogen*, 2025, cbh2.70001
- 45 Li M, Yan X, Zhu M, Zhou D. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 299: 110133
- 46 Bonino F, Damin A, Ricchiardi G, Ricci M, Spanò G, D'Aloisio R, Zecchina A, Lamberti C, Prestipino C, Bordiga S. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 3573–3583
- 47 Yoon CW, Hirsekorn KF, Neidig ML, Yang X, Tilley TD. *ACS Catal*, 2011, 1: 1665–1678
- 48 Clerici MG, Ingallina P. *J Catal*, 1993, 140: 71–83
- 49 Li M, Wang Y, Wu Y, Wang M, Zhou D. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 4105–4114
- 50 Gunther WR, Michaelis VK, Caporini MA, Griffin RG, Román-Leshkov Y. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6219–6222
- 51 Liu X, Zhang J, Liu X, Yang K, Su T, Lü H, Wu P, Zhu Z. *Chem Eng J*, 2025, 507: 160566
- 52 Gunther WR, Michaelis VK, Griffin RG, Román-Leshkov Y. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 28533–28544
- 53 Xia C, Ju L, Zhao Y, Xu H, Zhu B, Gao F, Lin M, Dai Z, Zou X, Shu X. *Chin J Catal*, 2015, 36: 845–854
- 54 Liu Y, Xiao Y, Xia C, Yi X, Zhao Y, Yuan J, Huang K, Zhu B, Zheng A, Lin M, Peng X, Luo Y, Shu X. *J Catal*, 2020, 391: 386–396
- 55 Yang Y. Study on the ammonoxime reaction of benzaldehyde and acetophenone catalyzed with TS-1 zeolite. Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., 2019. 58–59 (in Chinese) [杨永佳. 钛硅分子筛催化苯甲醛、苯乙酮氨肟化反应研究. 博士学位论文. 北京: 中石化石油化工科学研究院有限公司, 2019. 58–59]
- 56 Wang T, Yang X, Ma Y, Chen L, Shen M, Chen Y, Song G, Wang L, Zhou Y, Wang J, Zhu H. *Mol Catal*, 2022, 524: 112298
- 57 Song F, Liu Y, Wu H, He M, Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2006, 237: 359–367
- 58 Yang Y, Xia C, Lin M, Zhu B, Peng X, Luo Y, Shu X. *Acta Petrol Sin (Petrol Pro Sect)*, 2020, 36: 653–660 (in Chinese) [杨永佳, 夏长久, 林民, 朱斌, 彭欣欣, 罗一斌, 舒兴田. 石油学报(石油加工), 2020, 36: 653–660]
- 59 Chu CQ, Zhao HT, Qi YY, Xin F. *J Mol Model*, 2013, 19: 2217–2224

- 60 Alvear M, Lopez-Gonzalez J, Stäglich C, Al Abdulghani AJ, Eränen K, Haase S, Salmi T, Hermans I. *Chem Eng J*, 2025, 506: 160229
- 61 Zuo Y, Liu M, Zhang T, Hong L, Guo X, Song C, Chen Y, Zhu P, Jaye C, Fischer D. *RSC Adv*, 2015, 5: 17897–17904
- 62 Guo Q, Sun K, Feng Z, Li G, Guo M, Fan F, Li C. *Chem Eur J*, 2012, 18: 13854–13860
- 63 Torres C, Potts DS, Flaherty DW. *ACS Catal*, 2023, 13: 8925–8942
- 64 Xia C, Yu J, Lin M, Zhu B, Peng X, Shu X. *Petrol Proc Petrochem*, 2024, 55: 130–134 (in Chinese) [夏长久, 于佳元, 林民, 朱斌, 彭欣欣, 舒兴田. 石油炼制与化工, 2024, 55: 130–134]
- 65 Huang DG, Hu SL, Chao ZS, Wu D, Ruan H. *J Porous Mater*, 2024, 31: 1697–1710
- 66 Bakhodaye Dehghanpour S, Razavi M, Parvizian F. *New J Chem*, 2023, 47: 19439–19446
- 67 Tuel A, Moussa-Khouzami S, Taarit YB, Naccache C. *J Mol Catal*, 1991, 68: 45–52
- 68 Wilkenhöner U, Langhendries G, van Laar F, Baron GV, Gammon DW, Jacobs PA, van Steen E. *J Catal*, 2001, 203: 201–212
- 69 Xia C, Long L, Zhu B, Lin M, Shu X. *Catal Commun*, 2016, 80: 49–52
- 70 Ouyang Y, Du N, Xiong X, Hu Q, Sun H, Li T, Zhong J, Wang Y, Yan Z. *Microporous Mesoporous Mater*, 2024, 371: 113089
- 71 Ran S, Liu H, Li X, Xie H, Xu W, Li B, Yang Y, Chai Y, Wang L. *Microporous Mesoporous Mater*, 2023, 347: 112350
- 72 Liu D, Wu H, Fang N, Lin H, Jin Y, Liu Y, He M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2023, 362: 112791
- 73 Peng X, Xia C, Lin M, Yuan H, Zhu B, Zhang Y, Wang B, Shu X. *Green Chem*, 2017, 19: 1221–1225

Heteroatom-incorporated zeolite catalysis for green selective oxidation: from fundamental understanding to industrial applications

Jiayuan Yu, Ting Yang, Shichen Lu, Ya Chen, Chao Yang, Min Lin^{*}, Changjiu Xia^{*}

State Key Laboratory of Petroleum Molecular & Process Engineering, SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China

^{*}Corresponding authors (email: linmin.ripp@sinopec.com; xiachangjiu.ripp@sinopec.com)

Abstract: Oxidation reactions are pivotal transformation processes in the chemical industry; however, traditional oxidation technologies suffer from severe challenges, including low atomic efficiency, environmental contamination, and equipment corrosion. Framework metals (e.g., Ti, Sn) in heteroatom-incorporated zeolites feature unoccupied outer electron orbitals, which can accept lone pairs from electron-rich functional groups. This enables targeted activation of organic substrates or oxidants, facilitating efficient oxidation reactions under mild conditions. Drawing on Sinopec's practical advancements in the synthesis and catalytic applications of heteroatom-incorporated zeolites, this paper systematically elaborates on key scientific issues, such as the substitution sites of metal atoms, their coordination states, the properties and transformations of acid sites, and diverse strategies for directional catalytic activation. Additionally, it presents the industrialization progress and prospects of green oxidation processes, including cyclohexanone ammoxidation and propylene epoxidation. The work aims to provide insights for the efficient development of catalytic materials and the green transition of the chemical industry in pursuit of the “dual carbon” goals.

Keywords: heteroatom-incorporated zeolite, catalytic oxidation, coordination environment, reaction mechanism, green chemistry

doi: [10.1360/SSC-2025-0208](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0208)