

CoAPO 分子筛中过渡金属的配位状态 及其催化氧化性能研究

田 鹏,刘中民,吴宗斌,许 磊,谢 鹏,杨 越

(中国科学院 大连化学物理研究所,辽宁 大连 11602)

[摘要] 采用水热晶化法制备了杂原子磷酸铝分子筛 CoAPO-5 和 CoAPO-11。利用 XRD、热分析、TPR、UV-Vis、TPD 和吸附吡啶的 FTIR 等方法对其进行详细表征的基础上,揭示出钴在分子筛中的配位状态。分子筛原粉中,钴以四面体同晶替代铝的形式进入分子筛骨架;焙烧后,钴的价态不变,但配位环境发生了一定的改变,以四配位和三配位的形式共存于分子筛骨架中。焙烧后以四面体配位形式存在于骨架中的 Co(II) 的比例,CoAPO-5 比 CoAPO-11 的小。以环己烷氧化为模型反应,测试了两种分子筛的低温催化选择氧化性能。

[关键词] 杂原子分子筛;CoAPO;表征;环己烷;氧化

[中图分类号] O 643 **[文献标识码]** A

自 20 世纪 80 年代钛硅分子筛被发现对双氧水参与的烃类选择氧化反应具有良好的催化活性以来^[1],杂原子分子筛作为一类新型的催化材料引起了研究者的兴趣。

在众多杂原子分子筛中,含钴的分子筛是得到较多研究和关注的一种。主要原因是其在烷烃的选择氧化反应中展现了优良的低温催化性能^[2]。由于钴是氧化反应中的活性中心,对钴在分子筛中存在状态(价态、配位方式等)的研究必然有助于对反应机理的深入理解。但是到目前为止,文献报道关于这方面的研究结果多有矛盾之处,因此非常有必要进行细致全面的研究。

本工作选取 CoAPO-5 和 CoAPO-11 分子筛为研究对象,利用多种表征手段对钴在不同结构分子筛中的存在状态进行研究,同时对它们在环己烷液相选择氧化反应中的催化性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 分子筛合成

杂原子分子筛的合成采用水热晶化法。反应物的摩尔配比及晶化条件见表 1。合成所用原料为拟薄母水铝石、 H_3PO_4 、四水合乙酸钴(II)、三乙胺。合成产物经去离子水洗涤,离心分离,373 K 下烘干即得分子筛原粉。原粉在空气中于 823 K 下焙烧 5 h 除去有机模板剂后,得到焙烧型分子筛。

1.2 表征

采用日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪测定合成产物试样的晶相。采用 Philips Magix X 荧光光谱仪测定试样的元素组成。试样的热重和差

热分析在 Perkin Elmer Pyris 1TGA 和 Perkin Elmer DTA7 仪器上进行,空气气氛。采用 JASCO V-550 紫外可见光谱对含过渡金属的固体试样进行表征。 NH_3 -TPD 和 TPR(H_2) 表征在 Micrometric 2910 化学吸附仪上进行。试样的 FTIR 光谱测定在 Bruker EQUINOX 55 上进行,试样纯片在 773 K 真空处理 4 h,降至室温吸附吡啶,然后分别在 423 K 和 573 K 真空脱附 1 h 后进行 FTIR 扫描,范围 $1\ 400 \sim 2\ 000\ cm^{-1}$ 。

1.3 氧化反应及产物分析

将焙烧脱水后的催化剂加入到带聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢反应釜中,然后加入 18 g 的环己烷和 0.04 g 叔丁基过氧化氢(引发剂)。密封反应釜,并向其中充入 1.1 MPa 的氧气,在搅拌下加热到 403 K 进行反应。采用 HP 6890 GC-MS 和 Varian 3800 气相色谱仪对产物试样进行定性和定量分析。

2 结果与讨论

2.1 分子筛的物理性质

XRD 结果显示 4 个试样均具有其所属结构的特征衍射峰(骨架拓扑结构;CoAPO-5 为 AFI 型,CoAPO-11 为 AEL 型),且无杂晶峰或宽包峰出现,说明所得试样具有较高的纯度和结晶度。合成试样的元素分析结果见表 1。CoAPO-5 和 CoAPO-11 中均含有与投料凝胶中接近的钴量,且 $n(Al + Co)$:

[作者简介] 田鹏(1976-),女,博士生,电话 0411-84379149,电邮 tianpeng@dicp.ac.cn。联系人:刘中民,电话 0411-84685510,电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

(P)与纯AIPO分子筛的 $n(\text{Al}) : n(\text{P})$ 接近,说明Co有可能通过替代铝进入了分子筛的骨架。

表1 杂原子分子筛合成凝胶配比,晶化条件和分子筛的元素组成

试样	凝胶组成					晶化条件		分子筛	
	R	Al	P	Me	H ₂ O	t/h	T/K	元素组成	$n(\text{Al} + \text{Co}) : n(\text{P})$
AIPO-5	1.2	2	2	0	50	40	448	Al _{0.521} P _{0.479} O ₂	1.088
CoAPO-5	1.2	2	2	0.05	50	40	448	Al _{0.501} P _{0.483} Co _{0.017} O ₂	1.072
AIPO-11	1.0	2	2	0	50	40	473	Al _{0.517} P _{0.483} O ₂	1.070
CoAPO-11	1.0	2	2	0.05	50	40	473	Al _{0.501} P _{0.487} Co _{0.012} O ₂	1.053

2 热分析

4个试样大体上均存在3个温度范围的失重,各段失重比例列于表2。对比AIPO和相应的CoAPO分子筛,同种试样的总失重(水+模板剂)和总模板剂失重

差别不大,但是第二和第三段的失重比值则差异较大。AIPO-5中第二段的失重是第三段失重的近3倍,而在CoAPO-5中第二段失重则与第三段失重相近。在AIPO-11和CoAPO-11中也存在类似的现象。

表2 分子筛的热分析结果

试样	各段失重, %			总失重, %	模板剂失重, %	模板剂失重比例(II):(III)
	323~373 K(I)	373~523 K(II)	523~893 K(III)			
AIPO-5	3.3	6.2	2.1	11.6	8.3	2.95
CoAPO-5	3.2	4.0	4.2	11.2	8.2	0.95
AIPO-11	0.3	6.5	0.7	7.4	7.2	9.29
CoAPO-11	0.5	4.7	3.9	9.1	8.6	1.21

如果仅仅以填充作用存在于孔道中的模板剂因可以自由移动,在较低温度就可以被除去,而与分子筛骨架发生强相互作用的有机模板剂则主要在较高温度以燃烧分解的形式除去。因此,从CoAPO分子筛中第三段失重比例的增加可以推断,Co进入磷酸铝分子筛原粉的骨架或至少与分子筛骨架相连,并使电中性的骨架带上一定的负电荷。

2.3 漫反射紫外-可见光谱表征

CoAPO分子筛的DR UV-Vis谱示于图1。可以看到,两个原粉试样的谱图呈现一定的相似性,均在500~660 nm之间出现强吸收带。这个强吸收带由3个峰构成,分别位于537, 575, 625 nm。这些峰可归属为四面体Co(II)离子的⁴A₂(F)→⁴T₁(P)跃迁引起。

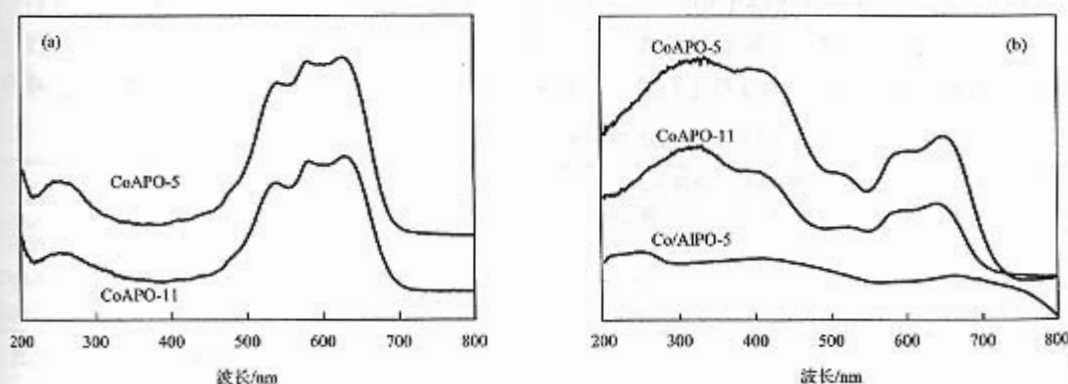


图1 CoAPO分子筛原粉(a)和焙烧型试样(b)的DR UV-Vis谱图

焙烧型试样与原粉相比发生了一定的变化。首先,在500~650 nm之间的吸收带强度降低,并吸收带3个峰之间的距离也略有增大。此外在300~450 nm区域,出现两个新的强吸收峰,分别位于约320和405 nm处。相反,负载型Co/AlPO-5的UV-Vis谱图几乎不呈现明显的特征吸收峰。

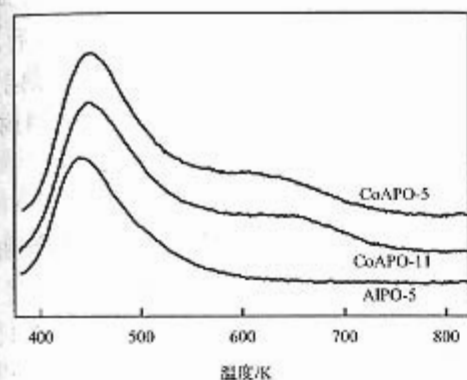
一般认为,Co/AlPO-5中,钴在焙烧后以氧

化钴颗粒的形式分布在分子筛的外表面和孔笼内,很难进入分子筛的骨架,而通过原位水热法合成的含钴杂原子分子筛中,钴则有可能通过同晶取代的方式进入分子筛的骨架。两者DR UV-Vis谱的巨大差别显示了钴物种的不同存在方式。据此推测,

所制备的CoAPO-5和CoAPO-11试样中,钴有可能进入了磷酸铝分子筛的骨架。

2.4 酸性表征

NH_3 -TPD 表征结果见图 2。由图 2 可见, CoAPO 分子筛与 AlPO-5 相比有如下变化: (1) 所拥有的总酸量增多; (2) 低温区的峰顶温度相比向高温方向移动; (3) 在高温区出现一个 NH_3 脱附峰。通常将在低温区观察到的氨脱附峰归属为与试样弱键合的 NH_3 , 而在高温区的 NH_3 脱附峰则认为与试样中的强酸位有关。高温 NH_3 脱附峰的出现同时也是杂原子分子筛的骨架中存在电负性的证据。试样中的酸强度具有如下顺序: $\text{CoAPO-11} > \text{CoAPO-5} \gg \text{AlPO-5}$ 。

图 2 分子筛的 NH_3 -TPD 谱图

吸附吡啶的 FTIR 结果表明, B 和 L 酸中心同时存在于 CoAPO-5 和 CoAPO-11 的表面, 见表 3。573 K 脱附吡啶后相应于两种酸中心吸附峰所覆盖的峰面积均有一定程度的降低, 但并没有消失, 说明两个试样中都存在强酸中心 (由 B 和 L 酸共

同构成), 与 NH_3 -TPD 结果一致。表 3 的结果显示两个试样中 B 酸的量都要大于 L 酸。另外, CoAPO-11 中 B 酸所占的比例要大于 CoAPO-5。

表 3 CoAPO 分子筛中 B/L 酸比值

Sample	B/L ($\epsilon_L : \epsilon_B = 1.13$) ^[3]	
	423 K	573 K
CoAPO-5	0.27	0.43
CoAPO-11	0.36	0.48

2.5 钴在分子筛中配位状态的讨论

综合考虑上面的表征结果可以得出, CoAPO 分子筛原粉中 Co(II) 离子以四面体配位替代铝的形式存在。

对焙烧型试样, 结合 TPR 实验结果 (含钴分子筛在骨架倒塌之前不能被 H_2 所还原), 认为钴在焙烧过程中价态不发生变化, 仍为 +2 价, UV-Vis 谱上新吸收峰的出现可能与钴的配位环境发生扭曲或变化有关。如果钴以 +2 价存在, CoAPO 分子筛的骨架应该带有一定的负电荷, 即试样具有酸性。上面对 CoAPO 的酸性表征结果与此推论相一致。另外 L 酸中心的存在说明试样中有“不饱和”配位数的 Co^{2+} 。CoAPO-5 与 CoAPO-11 的差别在于, 焙烧后以四面体配位形式存在于骨架中的 Co(II) 在后者中所占的比例要大于前者。

2.6 环己烷氧化反应结果

由于晶粒大小有可能影响液相反应的传质, 从而对反应结果产生较大的影响。在氧化反应中选取晶粒较小且接近的两个试样进行催化性能测试, 结果见表 4。

表 4 CoAPO 催化剂上环己烷的氧化反应结果

催化剂	晶粒尺寸/ μm	转化率, %	产物摩尔分数, %				醇酮摩尔比
			环己醇	环己酮	环己基过氧化氢	其它	
CoAPO-5	4.4	7.4	44.7	38.5	4.2	12.6	1.2
CoAPO-11	2.6	7.8	43.1	43.6	1.8	11.5	1.0
AlPO-5	—	0.7	46.4	10.9	25	17.7	4.3

反应条件: 1.1 MPa O_2 , 403 K, 3 h。

CoAPO-5 和 CoAPO-11 均展现了良好的催化氧化活性, 并且数值接近。这同时也再次证明钴在两种不同结构分子筛中的存在状态相近。

3 结论

水热法制备的 CoAPO 分子筛中的钴可以进入分子筛的骨架, 从而使得其多种分析表征结果与负载型试样或相应的 AlPO 分子筛明显不同。原粉中, Co(II) 以四面体替代铝的形式存在于 CoAPO-5 和 CoAPO-11 分子筛的骨架中。焙烧

后价态不变, 但以四配位和三配位的形式共存于分子筛骨架中。两种分子筛在环己烷氧化反应中均展现了良好的选择氧化性能。

参 考 文 献

- 1 周继承, 王祥生. 化学进展, 1998, (10): 381~394
- 2 Dugal M, Sankar G, Raja R, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2 310-2 312
- 3 Guisnet M, Ayrault P, Coutanceau C, et al. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1997, 93: 1 661-1 665

(编辑 李治泉)