

含钴、锰杂原子分子筛上烷烃低温分子氧氧化

田 鹏 许 磊 黄 韬 谢 鹏 刘中民

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 用水热法合成了 MeAlPO-5, MeAPSO-35, MeAlPO-18 及 MeAPSO-18 (Me=Co, Mn) 分子筛, 并用 XRD 和 TPD 对其进行表征. 考察了在氧气作氧化剂的情况下, 辛烷在这些杂原子分子筛上的氧化反应行为. 辛烷氧化反应产物中, 除辛酮和辛醇外, 还出现了辛烷裂解氧化产物和辛烷多氧代产物. 不同结构的分子筛催化剂上, 辛烷氧化反应产物的选择性差异不大. 在含有较多酸中心的 MeAPSO 分子筛上, n (辛酮)/ n (辛醇) 比要高于相同结构的 MeAlPO 分子筛. 催化剂转移实验显示, 氧化反应在多相体系中进行. 考察了反应时间和温度变化对辛烷氧化反应的转化率及产物选择性等的影响, 根据实验结果对反应机理进行了讨论.

关键词 杂原子分子筛; 氧气; 烷烃; 氧化

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)04-0656-05

饱和烷烃作为石油资源的主要成分, 大部分被用作燃料烧掉, 并未得到充分利用. 究其原因其本身化学惰性较高, 在通常条件下难于被氧化, 并且许多烷烃氧化产物如酮、醛等在反应条件下比反应物本身还要活泼, 易深度氧化, 使反应的选择性降低. 近年来, 由于经济 and 环境保护等原因, 越来越多的研究者把兴趣转向烷烃直接氧化制备高价值化学品的研究上.

烷烃液相选择氧化催化剂的研究主要集中在过渡金属配合物上^[1~3], 其氧源一般为过氧化物和亚碘酰苯, 在还原剂共存的仿生体系中也用氧气作为氧化剂的. 此类反应中催化剂易失活, 难于分离和循环使用, 并且价格昂贵. 自 20 世纪 80 年代发现钛硅分子筛对有过氧化物参与的烃类氧化反应具有反应条件温和, 无深度氧化等特点后^[4,5], 许多含杂原子的分子筛纷纷被用于烃类选择氧化反应^[6,7], 如 VS-1, CrS-1 和 CrAlPO-5 等. 此类氧化反应中多数是以双氧水或叔丁基过氧化氢为氧化剂, 使用空气或氧气作氧化剂的报道很少^[8,9]. 本文以分子氧作为氧源, 以含钴和锰的磷酸铝分子筛作为催化剂, 考察不同结构分子筛及温度变化对辛烷氧化反应的影响, 并对辛烷氧化反应动力学进行研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

合成原料配比及晶化条件见表 1. MeAlPO-5, MeAPSO-35, MeAlPO-18 和 MeAPSO-18 参照文献 [10,11] 方法合成. 以假勃姆石、硅溶胶、磷酸及金属醋酸盐作为合成分子筛的铝源、硅源、磷源及金

Table 1 Molar compositions and crystallization conditions of samples

| Sample | Molar composition (%) | | | | | | Crystallization time/h | Crystallization temperature/K |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------|------------------|-----|------------------------|-------------------------------|
| | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | SiO ₂ | MeO* | H ₂ O | R | | |
| AlPO-5 | 1.0 | 1.0 | 0 | 0 | 40 | 1.2 | 40 | 473 |
| MeAlPO-5 | 1.0 | 1.0 | 0 | 0.04 | 40 | 1.2 | 40 | 473 |
| MeAPSO-35 | 1.0 | 1.0 | 0.3 | 0.05 | 55 | 1.5 | 24 | 473 |
| MeAlPO-18 | 1.0 | 0.9 | 0 | 0.06 | 40 | 1.9 | 168 | 448 |
| CoAPSO-18 | 1.0 | 0.95 | 0.3 | 0.1 | 50 | 1.8 | 70 | 443 |
| MnAPSO-18 | 1.0 | 0.95 | 0.3 | 0.05 | 50 | 1.8 | 70 | 443 |

* Me= Co and Mn.

收稿日期: 2000-11-15.

联系人简介: 刘中民(1964年生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事分子筛合成、催化新材料的开发及应用、固体酸碱催化及其过程研究. E-mail: zml@ms.dicp.ac.cn

属源. 合成 MeAlPO-5, MeAPSO-35 和 MeAlPO-18(MeAPSO-18) 所用的模板剂分别为三乙胺、六次甲基亚胺和 N', N' -二异丙基胺.

1.2 催化剂表征

用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相, Cu 靶, Ni 滤波, $K\alpha$ 辐射源, 管电流和管压分别为 40 kV 和 50 mA; 采用程序升温氨脱附法(TPD)测定部分样品的酸性质. 将 0.1 g 20~40 目的分子筛样品置于反应管中, 以氦气为载气(流速 40 mL/min)在 873 K 处理 30 min, 然后降至 373 K, 通 NH_3 , 待样品吸附饱和后, 用氦气吹扫约 40 min, 然后以 20 K/min 的速率升温脱附至 873 K, 热导池作为检测器.

1.3 辛烷氧化反应及产物分析

氧化反应在 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内进行, 使用加热套加热, 磁力搅拌. 典型反应过程: 将 1 g 催化剂和 20 g 辛烷投入反应釜内, 充入 1.013×10^5 Pa 氧气(反应过程中高压釜内恒定此压力不变), 然后在搅拌下 30 min 内升至 393 K, 反应 24 h.

用 GC-920 色谱进行定量分析, FFAP 色谱柱(30 m \times 0.25 mm). 用质谱进行定性分析, DB-WAX 色谱柱. 在反应产物中加入甲苯作为内标, 确定辛烷的转化率. 用相对校正因子法计算产物的选择性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

XRD 谱图(图 1)显示所有的分子筛结晶完好且不含其它杂晶. 含钴和锰的分子筛经高温焙烧后, 分别由蓝色变成绿色和白色变成淡紫色, 这与文献报道一致^[9,12,13]. Thomas 等^[9]将这种颜色变化归结为位于骨架上的金属从二价变成了三价. Krushev 等^[13]则认为高温焙烧使晶格发生部分可反转的扭曲, 导致了颜色的改变, 而金属本身的价态并未改变, 仍是二价.

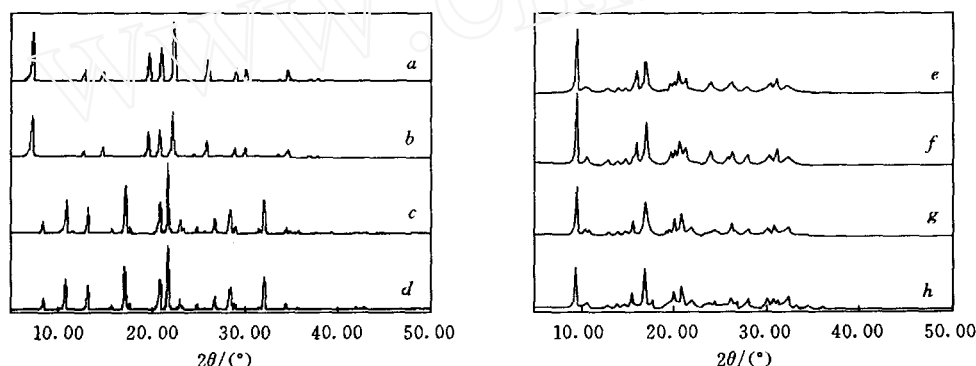


Fig. 1 XRD powder patterns of MnAlPO-5(a), CoAlPO-5(b), MnAPSO-35(c), CoAPSO-35(d), CoAPSO-18(e), MnAPSO-18(f), CoAlPO-18(g) and MnAlPO-18(h)

用程序升温氨脱附法测定了部分催化剂的酸性, 结果示于图 2. 由图 2 可见, AlPO-5 分子筛上仅存在微量强度较弱的酸中心. 从理论上讲, 磷酸铝分子筛本身不具有酸性, 但由于存在表面缺陷位羟基而含有微量的弱酸中心. 在含钴和锰的 AlPO-18 中, 氨 TPD 脱附峰面积略有增加且相应的峰顶温度也略向高温区位移. 虽然不能依此确知钴和锰在分子筛中的价态, 但从催化剂的酸性变化可知至少部分钴和锰进入了分子筛的骨架, 并改变了其骨架电性. MeSAPO-18 分子筛中的高温氨脱附峰显示其具有中等强度的酸中心, 这是由于大量的硅(V)替代骨架磷(V)生成 Brønsted 酸中心引起的.

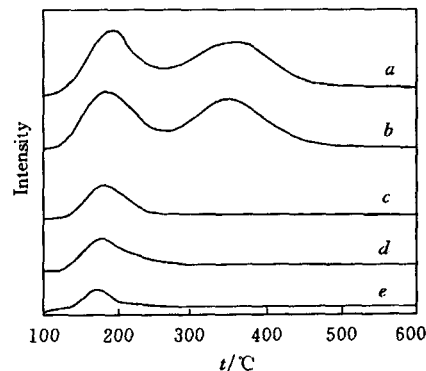


Fig. 2 TPD spectra of CoAPSO-18(a), MnAPSO-18(b), CoAlPO-18(c), MnAlPO-18(d) and AlPO-5(e)

2.2 不同结构分子筛上辛烷的氧化反应

由辛烷在不同结构分子筛上的氧化反应结果(表2)可见,辛烷的氧化产物中除2-,3-,4-辛酮和2-,3-,4-辛醇外,辛烷断链氧化产物如丁酸和丙酸等占有较大的比例.同时,还出现了少量的辛烷多氧化产物.辛烷的端基氧化产物辛醛在反应产物中只占很少的一部分,但从未检测到1-辛醇.

没有催化剂时,辛烷的转化率为4.9%.相同的条件下辛烷在AlPO-5催化剂催化下的转化率为4.8%,几乎等同于无催化剂的结果,因此,AlPO-5不具有催化活性.含钴和锰的AlPO和SAPO分子筛则均显示了良好的催化性能.因为不确定催化剂中钴和锰的含量,所以不能对它们的活性进行对比.比较相同结构的MeAPO-18和MeAPSO-18分子筛上辛烷氧化产物中的 $n(\text{酮})/n(\text{醇})$ 比发现,以后者作催化剂时的 $n(\text{酮})/n(\text{醇})$ 比值要高于前者.由TPD结果可知,MeAPSO-18分子筛中的酸强度和酸量都远大于MeAPO-18分子筛.因此,MeAPSO-18催化剂上高的 $n(\text{酮})/n(\text{醇})$ 比可能来自酸中心的催化作用.辛烷不同碳位上氧化的结果对比显示, C_2 位置易于被活化,不同碳位的活化程度的大小顺序为 $C_2 > C_3 > C_4 > C_1$.

MeAlPO-5, MeAlPO-18和MeAPSO-35分子筛孔径分别为 $0.73 \text{ nm} \times 0.73 \text{ nm}$, $0.38 \text{ nm} \times 0.38 \text{ nm}$, $0.36 \text{ nm} \times 0.48 \text{ nm}$.从辛烷的分子直径来看,可以扩散进入MeAlPO-5的孔道,但很难完全进入小孔径的MeAlPO-18和MeAPSO-35.从理论上讲,这种结构上的差异有可能会引起产物选择性的变化,即增加端基氧化产物所占比例.表2结果表明,MeAlPO-18和MeAPSO-35对辛烷的产物选择性与MeAlPO-5相比,并无特异之处.由此推测,在本实验条件下,辛烷在小孔径的MeAlPO-18和MeAPSO-35催化剂上的氧化反应可能主要发生在分子筛表面的过渡金属活性中心上.

Table 2 *n*-Octane oxidation on MeAPO-5, MeAPO-18, MeAPSO-18 and MeAPSO-35^a

| Catalyst | Conversion (%) | R^b | Product distribution (molar fraction, %) ^c | | | | | | | | | | |
|-----------|----------------|-------|---|-------|-------|-----|------|------|------|-----|------|--------|--------|
| | | | 4-one | 3-one | 2-one | al | 4-ol | 3-ol | 2-ol | PA | BA | Others | one/ol |
| CoAlPO-5 | 12.8 | 0.94 | 10.2 | 12.5 | 14.9 | 0.7 | 5.2 | 5.5 | 7.6 | 5.3 | 18.7 | 18.8 | 2.0 |
| MnAlPO-5 | 12.7 | 0.88 | 9.4 | 11.9 | 15.3 | 0.6 | 5.6 | 6.3 | 8.4 | 5.9 | 19.0 | 17.4 | 1.8 |
| CoAlPO-18 | 18.9 | 1.38 | 13.6 | 15.6 | 18.1 | 1.4 | 5.5 | 6.1 | 7.0 | 1.7 | 15.0 | 16.0 | 2.6 |
| MnAlPO-18 | 14.8 | 1.08 | 13.2 | 15.3 | 17.8 | 2.1 | 4.7 | 5.3 | 6.6 | 2.3 | 12.9 | 19.8 | 2.9 |
| CoAPSO-18 | 18.0 | 1.32 | 13.7 | 16.0 | 19.0 | 0.9 | 4.1 | 4.6 | 5.7 | 1.8 | 16.9 | 17.3 | 3.4 |
| MnAPSO-18 | 18.2 | 1.33 | 14.2 | 16.2 | 18.8 | 2.0 | 4.0 | 4.5 | 5.6 | 2.4 | 13.1 | 19.2 | 3.5 |
| CoAPSO-35 | 13.3 | 0.97 | 12.4 | 15.2 | 18.0 | 0.9 | 4.8 | 6.2 | 7.3 | 3.2 | 17.4 | 14.6 | 2.5 |
| MnAPSO-35 | 12.8 | 0.94 | 10.4 | 12.8 | 14.9 | 0.8 | 5.2 | 5.8 | 7.0 | 5.3 | 18.7 | 19.1 | 2.1 |
| AlPO-5 | 4.8 | 0.35 | 11.8 | 13.9 | 16.0 | — | 5.8 | 6.9 | 8.4 | 5.2 | 22.4 | 9.6 | 2.0 |
| — | 4.9 | — | 10.9 | 13.3 | 17.0 | — | 5.5 | 6.4 | 8.2 | 5.9 | 21.8 | 11.0 | 2.0 |

a. Reaction conditions; catalyst 1.0 g, *n*-octane 20 g, reaction temperature 393 K, reaction time 24 h, $p_{O_2} = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$; b. mmols of *n*-octane converted per gram of catalyst in an hour; c. —one=—octanone, —ol=—octanol, PA=propionic acid, BA=Butyric acid, Others =most cracked oxygenates and few oxygenates with more than one functional group.

2.3 温度对辛烷氧化反应的影响

以CoAlPO-5作催化剂,考察了辛烷在不同温度下的氧化反应,结果列于表3.可以看到,在相同的反应条件下,辛烷的转化率随反应温度的升高迅速增加.在403 K时,辛烷的转化率高达23.8%.但是在使用过氧化物作氧化剂的氧化反应中,烷烃的转化率和过氧化物的利用率并不总是随温度升高而增加,而是存在一个最佳反应温度.

Table 3 Influence of temperature on the oxidation of octane over CoAlPO-5^a

| T/K | Conv. (%) | R^b | Product distribution (molar fraction, %) ^c | | | | | | | | | | | $n(\text{one})/n(\text{ol})$ | $n(C_2)/n(C_3)$ | $n(C_2)/n(C_4)$ |
|-----|-----------|-------|---|-------|-------|-----|------|------|------|-----|------|--------|-----|------------------------------|-----------------|-----------------|
| | | | 4-one | 3-one | 2-one | al | 4-ol | 3-ol | 2-ol | PA | BA | others | | | | |
| 373 | 1.5 | 0.11 | 9.0 | 12.2 | 16.5 | — | 6.2 | 7.0 | 9.7 | 6.2 | 21.1 | 12.1 | 1.6 | 1.36 | 1.72 | |
| 383 | 3.7 | 0.27 | 9.3 | 12.6 | 16.4 | 0.2 | 6.1 | 6.9 | 9.8 | 5.7 | 21.2 | 11.8 | 1.7 | 1.34 | 1.70 | |
| 393 | 12.8 | 0.94 | 10.2 | 12.5 | 14.9 | 0.7 | 5.3 | 6.0 | 7.6 | 5.3 | 18.7 | 18.8 | 2.0 | 1.22 | 1.45 | |
| 403 | 23.8 | 1.74 | 14.6 | 17.0 | 20.1 | 1.7 | 4.3 | 4.8 | 5.8 | 3.2 | 10.4 | 18.1 | 3.6 | 1.19 | 1.37 | |

a, b and c are the same as those in Table 2.

随着反应温度从373 K增至403 K,产物中 $n(\text{辛酮})/n(\text{辛醇})$ 比也从1.6增加到3.6.辛烷的断链氧化产物丁酸和丙酸的选择性随反应温度升高呈下降趋势.对比辛烷不同碳位的氧化产物发现, C_2/C_3

和C₂/C₄的氧化产物比率随反应温度升高而降低,这可能是由于温度升高,C₄和C₃位的反应活性增大所致.

2.4 催化剂转移实验

为了确认氧化反应是在多相还是在均(均)相中进行,本文进行了催化剂转移实验. Lempers等^[14]报道在反应体系冷却后,进入溶液中的金属离子会重新沉积到催化剂表面.因此,我们采用了热过滤的方法,在反应进行12 h后,在反应温度下将催化剂CoAlPO-5分子筛转移,然后将溶液在无催化剂的情况下继续反应(图3).由图3可见,在催化剂被转移后的9 h内,与正常反应条件相比,辛烷转化率只有很少量的增加.表2结果表明,在没有催化剂时,24 h内辛烷的转化率也可达到4.9%.因此,这9 h内微量辛烷转化率的增加应归因于空白转化,而不是漏入溶液中的金属钴离子(如果存在的话)的作用.由此说明,辛烷氧化反应是在多相体系中进行的.

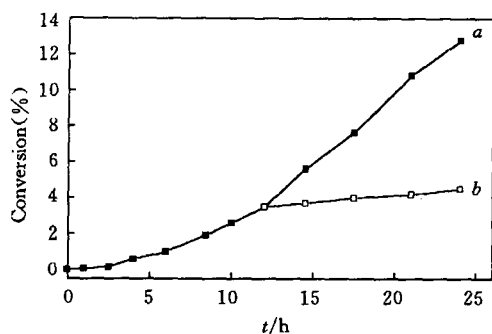


Fig. 3 Effect of catalyst(CoAlPO-5) separation on the conversion of *n*-octane

a. With catalyst;
b. catalyst removal.

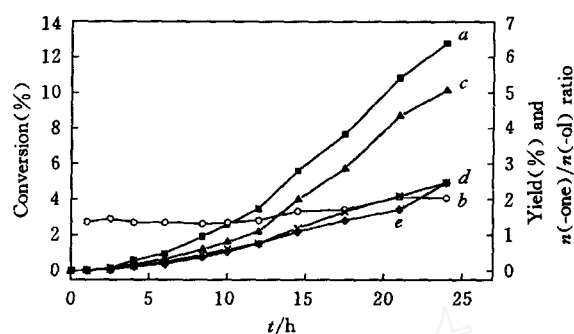


Fig. 4 Kinetics of *n*-octane oxidation over CoAlPO-5 catalyst

a. total conversion; b. $n(\text{octanone})/n(\text{octanol})$ ratio; c. Product yields; d. octanone; e. octanol; f. butyric acid. Reaction conditions are the same as those in Table 2.

2.5 辛烷氧化反应动力学

图4给出了随时间的变化,辛烷在CoAlPO-5催化剂上的转化率、部分产物的产率及 $n(\text{辛酮})/n(\text{辛醇})$ 的变化情况.由图4可见,在反应初期,辛烷转化存在较短的诱导期,约2 h后,转化率随反应时间增长而线性增加,各反应产率随时间变化也大致呈此趋势.在反应过程中 $n(\text{辛酮})/n(\text{辛醇})$ 比值的变化较小,仅从1.4(1 h)增至2.0(24 h).

含钴和锰的化合物上,烷烃的氧化反应包含了自由基的参与和过渡金属的氧化还原过程.尽管精确的反应机理并不清楚,但是较为普遍的看法是催化自氧化在此类反应中占了主导地位^[7,15].Chen等^[8]报道了杂原子分子筛上环己烷的氧化,结果表明,反应产物 $n(\text{环己酮})/n(\text{环己醇})$ 比值(8.9)较高且几乎不随反应时间和温度的改变而变化.因此,他们认为反应是由环己烷自由基自氧化过程及随后的环己烷过氧化氢中间物分解生成环己酮和水两部分构成.过渡金属物种的作用仅是对反应中间物起催化分解作用,其本身价态并未发生变化.

在本文中,空白实验和以MeAlPO分子筛作催化剂的实验得到的 $n(\text{辛酮})/n(\text{辛醇})$ 比相近,说明过渡金属物种对辛醇氧化生成辛酮的过程不起催化作用.另外,辛烷氧化动力学曲线(图4)显示,在反应1 h后, $n(\text{辛酮})/n(\text{辛醇})$ 的比就为1.38,且在反应过程中其值的变化量较小.由此推测,在本文的反应条件下,辛烷氧化生成的中间物种在CoAlPO-5催化剂上按一定的比例转变生成辛酮和辛醇.

参 考 文 献

- 1 Shilov A. E., Shul'pin G. B. Chem. Rev. [J], 1997, 97: 2 879—2 932
- 2 Kim J., Kim C., Harrison R. G. et al. J. Mol. Catal., A: Chem. [J], 1997, 117: 83—89
- 3 Menage S., Vincent J. M., Lambeaux C. J. Chem. Soc., Dalton Trans. [J], 1994: 2 081—2 084
- 4 Tatsumi T., Nakamura M., Negishi S. et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1990: 476—477
- 5 Federico M., Ugo R. J. Catal. [J], 1994, 146: 476—482
- 6 Sheldon R. A. Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1997, 105: 151—175

- 7 Lin S. S., Weng H. S. Appl. Catal., A: General. [J], 1994, **118**: 21—31
- 8 Chen J. D., Sheldon R. A. J. Catal. [J], 1995, **153**: 1—8
- 9 Thomas J. M., Raja R., Sankar G. *et al.* Nature [J], 1999, **398**: 227—230
- 10 Wilson S. T., Hanigen E. M. USP 4 567 027 [P], 1986
- 11 Chen J. S., Thomas J. M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1994: 603—604
- 12 Concepción P., Corma A. Appl. Catal., A: General [J], 1996, **143**: 17—28
- 13 Krushev V., Kevan L., Parrillo D. J. *et al.* J. Phys. Chem. [J], 1994, **98**: 10 160—10 166
- 14 Lempers H. E. B., Sheldon R. A. Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1997, **105**: 1 061—1 067
- 15 Tolman C. A., Druliner J. D., Nappa M. I. *et al.* Activation and Functionalization of Alkanes [M], New York: John Wiley & Sons, 1989: 303—369

Alkane Oxidation on Co- and Mn-containing Molecular Sieves by Molecular Oxygen

TIAN Peng, XU Lei, HUANG Tao, XIE Peng, LIU Zhong-Min*

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract MeAlPO-5, MeAPSO-35, MeAlPO-18 and MeAPSO-18 (Me=Co, Mn) were prepared by hydrothermal synthesis and were characterized by XRD and TPD(NH₃). Their catalytic properties for the oxidation of octane were studied by using oxygen as the oxidant. In the oxidative products, there were octanones, octanols, cracked oxygenates and oxygenates with more than one functional group. The selectivity over different catalysts was similar. The ratio of $n(\text{octanone})/n(\text{octanol})$ on MeAPSO was higher than that over the same type MeAlPO molecular sieve. The experiment of catalyst removal showed the oxidation was a heterogeneous reaction. Moreover, the effects of reaction time and temperature on the oxidation were also investigated. According to the results, we discussed the reaction mechanism.

Keywords Molecular sieves containing metals; Oxygen; Alkane; Oxidation (Ed.: W, Z, X)

2000 年美国科技信息研究所 (ISI) JCR 中的 48 种中国科技期刊各项指标

(以英文刊名字母为序)

| 序号 | 刊名 | 2000 年总被引频次 | 影响因子 | 即年指标 |
|----|--|-------------|--------------|--------------|
| 1 | ACTA BIOCH BIOPH SINICA(生物化学与生物物理学报, 中文) | 150 | 0.289 | 0.000 |
| 2 | ACTA BOT SINICA(植物学报, 中文) | 698 | 0.434 | 0.100 |
| 3 | ACTA CHIM SINICA(化学学报, 中文) | 844 | 0.435 | 0.080 |
| 4 | ACTA GEOL SINICA-ENGL(地质学报, 英文) | 323 | 1.000 | 0.083 |
| 5 | ACTA MATH SINICA(数学学报, 英文) | 212 | 0.234 | 0.000 |
| 6 | ACTA MATH SCI(数学物理学报, 英文) | 107 | 0.130 | 0.019 |
| 7 | ACTA MECH SINICA(力学学报, 英文) | 180 | 0.575 | 0.026 |
| 8 | ACTA MECH SOLIDA SINICA(固体力学学报, 英文) | 68 | 0.215 | 0.021 |
| 9 | ACTA PHARMACOL SINICA(中国药理学报, 英文) | 854 | 0.485 | 0.105 |
| 10 | ACTA PHYS SINICA-OV ED(物理学报-海外版, 英文) | 100 | 0.210 | — |
| 11 | ACTA PHYS-CHIM SINICA(物理化学学报, 中文) | 119 | 0.192 | 0.032 |
| 12 | ALGEBR COLLOQ(代数集刊, 英文) | 25 | 0.089 | 0.000 |
| 13 | APPL MATH MECH-ENGL(应用数学和力学, 英文) | 250 | 0.166 | 0.019 |
| 14 | BIOMED ENVIRON SCI(生物医学与环境科学, 英文) | 359 | 0.400 | 0.074 |
| 15 | CHEM J CHINESE U(高等学校化学学报, 中文) | 1421 | 0.590 | 0.129 |
| 16 | CHEM RES CHINESE U(高等学校化学研究, 英文) | 125 | 0.260 | 0.016 |
| 17 | CHINA OCEAN ENG(中国海洋工程, 英文) | 24 | 0.137 | 0.026 |
| 18 | CHINESE ANN MATH B(数学年刊 B 辑, 英文) | 116 | 0.153 | 0.041 |
| 19 | CHINESE CHEM LETT(中国化学快报, 英文) | 536 | 0.229 | 0.042 |
| 20 | CHINESE J CHEM(中国化学, 英文) | 318 | 0.707 | 0.093 |
| 21 | CHINESE J CHEM ENG(中国化学工程, 英文) | 55 | 0.124 | 0.028 |

(下转 699 页)