

Co-MCM-41 的表征及其催化苯乙烯环氧化性能

汤清虎¹, 赵培真¹, 张庆红², 王 野²

(1 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南新乡 453007; 2 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 分别采用模板剂离子交换法(TIE法)、水热合成法(DHT法)及浸渍法合成了 Co-MCM-41, 此催化剂能够在无共还原剂存在条件下催化以氧气为氧化剂的烯烃环氧化反应。另外考察了催化剂的结构特别是钴的存在状态与催化性能之间的关系, 以期能够弄清催化环氧化反应中催化剂活性位的本质。X射线衍射及 N₂ 吸附-脱附等结果证实, 当导入分子筛中的钴的量在 2.2% 以下时, 所有的 Co-MCM-41 均具有规整排列的六方孔道结构。漫反射光谱和 H₂ 程序升温还原等结果表明, 通过 TIE 法合成的样品中钴主要以孤立态钴离子(single-site Co())形式存在, 而以 DHT 法合成的样品中钴主要以微晶态 Co₂SiO₄ 形式存在, 浸渍法合成的样品中则存在大量颗粒状氧化钴。催化反应结果表明, 当钴含量均接近 1.0% 时, 采用 TIE 法合成的样品的苯乙烯转化率为 45%, 而用 DHT 法和浸渍法合成的样品的苯乙烯转化率均低于 30%。考虑到氧化钴和 Co₂SiO₄ 的低活性以及 DHT 法和浸渍法合成样品中可能存在一小部分孤立态钴离子, 我们推测 MCM-41 中的孤立态钴离子是催化活化分子氧发生环氧化反应的高效活性位。

关键词: 钴, MCM-41 分子筛, 孤立态钴, 硅酸钴离子, 氧化钴, 苯乙烯, 氧气, 环氧化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Characterization and Catalytic Performance of Co-MCM-41 for Styrene Epoxidation

TANG Qinghu^{1*}, ZHAO Peizhen¹, ZHANG Qinghong², WANG Ye²

(1 College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan, China;

2 State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The cobalt-containing MCM-41 can be used as the catalyst for the liquid-phase epoxidation of styrene with molecular oxygen. The correlations between its structures, especially the states of Co in it, and its catalytic performance were studied. It may be helpful to make clear the nature of active sites for the epoxidation. Co-MCM-41 samples synthesized by a template-ion exchange (TIE) method, a direct hydrothermal (DHT) method and a conventional impregnation method have been characterized in detail. The X-ray diffraction and N₂-adsorption results indicate that the hexagonal array of mesopores in these samples is sustained as the cobalt contents are lower than 2.2%. The results of diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy and H₂ temperature-programmed-reduction suggest that the cobalt introduced into Co-MCM-41 by the TIE method exists mainly as single-site Co() ions, whereas the cobalt in the sample synthesized by the DHT method exists mainly as Co₂SiO₄ in a microcrystalline form and the samples prepared by the impregnation method contain a large proportion of cobalt oxide. With a similar cobalt content (ca 1.0%), the sample prepared by the TIE method gave a conversion of 45% in the epoxidation of styrene with molecular oxygen, however, the sample prepared by the DHT method or impregnation method gave a conversion lower than 30%. Since cobalt oxide and Co₂SiO₄ show a lower activity for the epoxidation reaction and there may also exist a small part of single-site Co() ions in the sam-

收稿日期: 2005-06-02. 第一作者: 汤清虎, 男, 1970 年生, 博士.

联系人: 汤清虎. Tel: (0373) 3326544; Fax: (0373) 3326544; E-mail: qinghutang@sina.com.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20273054, 20373055).

ples prepared by the DHT method or impregnation method, we thus suggest that the single-site Co() ions in MCM-41 are the real active sites for the epoxidation with molecular oxygen.

Key words: cobalt, MCM-41 molecular sieve, single-site cobalt ion, cobalt silicate, cobalt oxide, styrene, oxygen, epoxidation

从绿色化学和经济性的角度考虑,开发以氧气为氧化剂的高效烯烃环氧化催化体系具有很好的应用前景和重大的科学意义,近年来已引起人们的高度重视.但迄今为止,仅有极少几个例子能实现在无共还原剂存在的条件下催化以氧气为氧化剂的烯烃环氧化反应.据文献[1,2]报道,在无共还原剂存在的条件下,两个钌的配合物即 $\text{Ru}(\text{TMP})(\text{O})_2$ 和 $\text{cis}[\text{Ru}(\text{dmp})_2(\text{S})_2](\text{PF}_6)_2$ 能催化活化氧气使烯烃生成相应的环氧化物.最近,钌和铁的杂多氧化物团簇也被报道能够直接活化氧气使烯烃发生环氧化反应^[3,4].

众所周知,钴离子及其化合物是氧气选择氧化炔和烷基苯的催化剂^[5],钴的化合物也曾被用于叔丁基过氧化氢和亚碘酰苯为氧化剂的烯烃环氧化反应^[6],但利用钴作为催化剂并以氧气为氧化剂的烯烃环氧化的研究却很少. Rhodes 等^[7]研究发现,均相的钴 salen 配合物能够活化氧气使苯乙烯环氧化,但必须加入异丁醛作为共还原剂. Raja 等^[8]报道在过量苯甲醛存在时,Co-AlPO-36 能够催化以氧气为氧化剂的烯烃环氧化反应.最近,我们发现交换于 NaX 分子筛中的 Co^{2+} ($\text{Co}^{2+}\text{-NaX}$) 在无共还原剂存在的条件下能够催化氧气氧化苯乙烯生成环氧苯乙烯^[9]. 我们随后的研究又发现含钴的 MCM-41 对该反应体系也是有效的催化剂^[10]. 可以预期钴在分子筛中的不同存在形式将对其催化性能产生重要影响,对比不同存在形式的钴的催化性能将有助于弄清活性位的本质. 本文采用三种不同方法,即模板剂离子交换法、水热合成法及浸渍法,分别将钴导入 MCM-41 中. 然后对用不同方法合成的样品中的钴的存在形式进行了表征,并研究了钴的存在形式对以氧气为氧化剂的苯乙烯环氧化反应中 Co-MCM-41 催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

纯硅 MCM-41 以硅酸钠为硅源、十六烷基三甲基溴化胺为模板剂按文献[11,12]方法合成. 采用三种不同方法将钴导入 MCM-41 中. Co-MCM-41

(TIE) 样品通过模板剂离子交换法(TIE 法)合成: 将 2.0 g 合成后未焙烧的 MCM-41 (约含 50% 模板剂阳离子) 加入到硝酸钴的乙醇溶液中,在 60 °C 下搅拌 3 h,使溶液中的钴离子与 MCM-41 孔道中的模板剂阳离子进行离子交换,经过滤、洗涤和 40 °C 下真空干燥后,于 550 °C 焙烧 6 h (升温速率为 1 °C/min) 得到 Co-MCM-41 样品,通过控制交换时溶液中的钴离子浓度可得到不同钴含量的样品. Co-MCM-41 (DHT) 样品通过水热合成法(DHT 法)合成: 首先将模板剂(十六烷基三甲基溴化胺)、硅源(硅酸钠)和硝酸钴按比例混合形成合成胶,其中模板剂与硅酸钠的摩尔比与合成纯硅 MCM-41 时相同,然后在 120 °C 下水热处理 96 h 得到含模板剂的 MCM-41,再经过滤、充分洗涤及 40 °C 下真空干燥后,于 550 °C 焙烧 6 h (升温速率为 1 °C/min) 得到 Co-MCM-41 样品,通过控制加入的硅酸钠和硝酸钴的比例能够得到不同钴含量的样品. 作对比的 Co-MCM-41 (IMP) 样品采用湿法浸渍法合成: 根据负载量称取硝酸钴并溶解在去离子水中,再将一定量的纯硅 MCM-41 加入到该溶液中,在室温下搅拌 4 h 后放置过夜,再在 70~80 °C 的水浴中蒸干,然后在 40 °C 下真空干燥,将干燥后的固体充分研磨后,于 550 °C 焙烧得到含钴样品.

1.2 催化剂的表征

样品的钴含量通过原子吸收光谱测定,在 WFX-1C 型原子吸收光谱仪上进行,样品在测定前用稀硝酸和少量氢氟酸完全溶解.

XRD 测试在 Panalytical X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪上进行. 测定条件为: Cu K 射线源 ($\lambda = 0.15064 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA.

低温 N_2 吸附-脱附实验在 Micromeritics Tristar 3000 型物理吸附仪上进行. 实验前,样品在 300 °C 真空条件下预处理 3 h. 比表面积采用 BET 比表面积,介孔的孔容及孔径分布利用 BJH 方法^[13]计算.

漫反射光谱(DRS)测试在 Varian Cary 5000 型近红外-紫外-可见分光光度计上进行. 以 BaSO_4 作为参比,扫描范围 200~800 nm.

程序升温还原(H_2 -TPR)实验在自装的装配有

热导池检测器的流动系统中进行。称取 100 mg 样品放入石英反应管中, 通入 O_2-N_2 混合气于 550 处理 1 h 后, 通入纯 N_2 气, 当反应管温度降至 50 以下时, 切换 H_2-Ar 混合气 (50 ml/min, 5% H_2) 到反应管中, 待基线平稳后进行 H_2 -TPR 测定, 升温速率 10 /min。

1.3 催化反应

烯烃环氧化反应在常压浴式反应器中进行。氧气通过鼓泡方式通入反应液, 反应温度通过油浴控制, 温度波动为 ± 1 。反应数小时后, 将催化剂过滤, 液体产物分析在配有毛细管柱和 FID 检测器的岛津 GC 14B 型气相色谱仪上进行。色谱分析采用二级程序升温方式进行, 初始温度 50, 保持 1 min, 先程序升温至 80 (升温速率 5 /min), 然后再升至 150 (20 /min) 并保持 10 min。

2 结果与讨论

2.1 导入钴的量和分子筛的孔道结构

表 1 的结果表明, 对于通过模板剂离子交换法 (TIE 法) 合成的样品, 当用低浓度的 Co^{2+} 溶液交换时, 仅有很少一部分钴能进入 MCM-41 中。例如, 当制备时 Si/Co 比为 100 时, 所得样品的钴含量为 0.26%, 钴的结合效率低于 30%。随着 Co^{2+} 浓度的增加和 Si/Co 比的减小, 样品的钴含量和钴的结合效率均明显增加。当 Si/Co 比为 16 时, 样品的钴含量达到 2.1%, 钴的结合效率增加到 57%。对于采用水热合成法 (DHT 法) 合成的样品, 当 Co^{2+} 的浓度较低时, 则几乎所有的钴都能被导入分子筛中。例如, 当 Si/Co 为 100 时, 样品中的钴含量为 1.1%, 钴的结合效率接近 100%。

表 1 不同样品的物化性质

Table 1 Physico-chemical properties of different samples

Sample	$n(Si)/n(Co)$ in synthesis	Co content expected (%)	Co content in sample (%)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)
MCM-41	—	—	—	1278	0.94	3.1
0.26%Co-MCM-41 (TIE)	100	0.97	0.26	1162	0.92	3.1
0.78%Co-MCM-41 (TIE)	50	1.92	0.78	1143	0.85	3.0
2.1%Co-MCM-41 (TIE)	16	5.77	2.1	961	0.74	3.0
1.1%Co-MCM-41 (DHT)	100	0.97	1.1	1231	0.94	3.1
2.2%Co-MCM-41 (DHT)	50	1.92	2.2	1108	0.83	3.0

TIE — Template-ion exchange method, DHT — Direct hydrothermal method.

由此可见, 当 Co^{2+} 的浓度较低时, DHT 法结合钴的效率远高于 TIE 法。这可能是由于在 TIE 法合成过程中 Co^{2+} 与未焙烧的 MCM-41 中模板剂阳离子的交换速率较慢, 故 Co^{2+} 浓度较低时交换效率很低, 随着 Co^{2+} 浓度的增加, 交换速率增大, 结合钴的效率随之增加。而在 DHT 法合成过程中 Co^{2+} 与分子筛作用的时间较长且温度较高, Co^{2+} 有足够的的时间和速率与分子筛结合, 故结合钴效率很高。以上结果说明, 样品中的钴含量可以通过在合成时选用合适的 Si/Co 比加以控制。

图 1 是通过不同方法合成的 Co-MCM-41 样品的低角度 XRD 谱。纯硅 MCM-41 (图 1(1)) 在 2θ 为 2.2° 处出现一个很强的衍射峰, 在 2θ 为 3.8°, 4.3° 及 5.7° 处分别出现一个较弱的衍射峰。这些衍射峰归属于 MCM-41 六方孔道结构的 (100), (110), (200) 及 (210) 晶面的特征衍射^[11,12]。与纯硅 MCM-41 相比, 尽管采用 TIE 法、DHT 法和浸渍法合成的 Co-MCM-41 的衍射峰强度随钴含量的增加

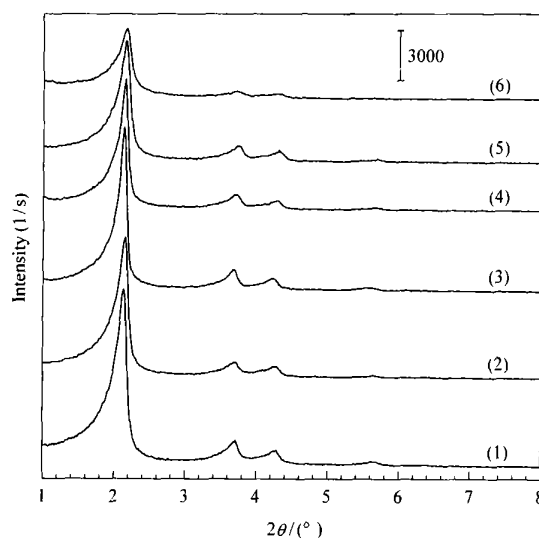


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different samples
(1) MCM-41, (2) 1.0%Co-MCM-41 (IMP),
(3) 1.1%Co-MCM-41 (DHT), (4) 2.2%Co-MCM-41 (DHT),
(5) 0.78%Co-MCM-41 (TIE), (6) 2.1%Co-MCM-41 (TIE)
(IMP — Impregnation method)

有所降低,但当钴含量不超过 2.2% 时均可看到归属于六方孔道结构的四个特征衍射峰. 这一结果表明,当钴含量为 2.2% 以下时,所有合成样品均能保持 MCM-41 的长程有序结构.

由图 2 可看出,纯硅 MCM-41 样品呈现典型的介孔特征的型吸附-脱附等温线,且孔径分布集中在 3 nm 左右,这表明合成的纯硅 MCM-41 样品具有很均匀的介孔孔道. 对于通过 TIE 法、DHT 法及浸渍法合成的 Co-MCM-41 样品,当 Co 含量不超过 2.2% 时,吸脱附等温线的形状和孔径分布曲线与纯硅 MCM-41 相比均无明显变化,这表明这些样品均具有很均匀的介孔孔道和规整的结构. 这一结果与 XRD 结果一致.

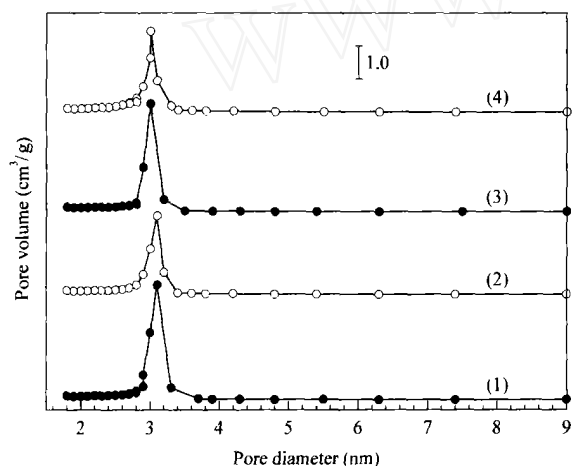


图 2 不同样品的孔径分布图

Fig 2 Pore diameter distribution of different samples

(1) MCM-41, (2) 1.0% Co-MCM-41 (IMP),

(3) 1.1% Co-MCM-41 (DHT), (4) 0.78% Co-MCM-41 (TIE)

由表 1 可知,纯硅 MCM-41 的比表面积为 1278 m^2/g ,孔体积为 0.94 cm^3/g ,平均孔径为 3.1 nm. 对于用 TIE 法合成的样品,随着钴含量的增加,分子筛的比表面积及孔容逐渐下降. 用相同方法合成的 Mn-MCM-41^[14]和 Cr-MCM-41^[15]样品也存在类似的变化趋势,这说明金属组分已结合在分子筛的孔道中. 对于用 DHT 法合成的样品,随着钴含量的增加,也表现出类似的变化趋势,但与 TIE 法相比这一变化要缓慢得多. 这意味着通过两种方法导入分子筛中的钴的存在形式可能有所不同.

2.2 钴的存在形式

通过漫反射光谱 (DRS)^[16,17]能够检测到 Co^{2+} 在近红外区和可见区的 $d-d$ 跃迁以及 $\text{O}-\text{Co}^{2+}$ 在紫外区的电荷转移跃迁,因而 DRS 可用来研究分子筛

中钴的存在形式. 由图 3 可见,纯硅 MCM-41 在 300~800 nm 无任何吸收,而采用 TIE 法合成的 0.78% Co-MCM-41 (TIE) 样品呈现三个主要吸收带,分别在 372, 530 和 645 nm 附近. Ashley 等^[18]曾报道纯的 CoO 和 $\text{Co}(\text{O})$ 的混合氧化物 (如 CoAl_2O_4 和 Co_2SiO_4 等) 在 370~400 nm 范围内将出现一个吸收带,同时我们也观察到 CoO 和钴的混合氧化物在此波长范围内的吸收,因此 Co-MCM-41 (TIE) 在 372 nm 附近的吸收可能是该样品中的 CoO 或钴的混合氧化物的吸收. 依据 Verberckmoes 等^[19]对 CoAlPO_5 的系统研究以及我们最近的报道^[10],分子筛中的孤立态钴离子 (single-site $\text{Co}(\text{O})$) 将在 500~680 nm 范围内呈现吸收带,因此 Co-MCM-41 (TIE) 在 530 及 645 nm 附近的吸收可能分别对应了不同配位环境的孤立态钴离子的吸收. 由于谱带的分裂及 MCM-41 内部结构的复杂性,Co-MCM-41 (TIE) 在 530 和 645 nm 附近的吸收带的具体归属及与 $\text{Co}(\text{O})$ 离子的配位环境之间的对应关系目前尚不清楚. 对比各吸收带的相对强度,可知孤立态钴离子是 Co-MCM-41 (TIE) 样品中钴的主要存在形式. 采用 DHT 法合成的 1.1% Co-MCM-41 (DHT) 样品在 370~400 nm 有一较强较宽的吸收峰,而在 500~680 nm 的吸收峰较弱,可见 Co-MCM-41 (DHT) 样品中的钴主要以 CoO 或钴的混合氧化物形式存在.

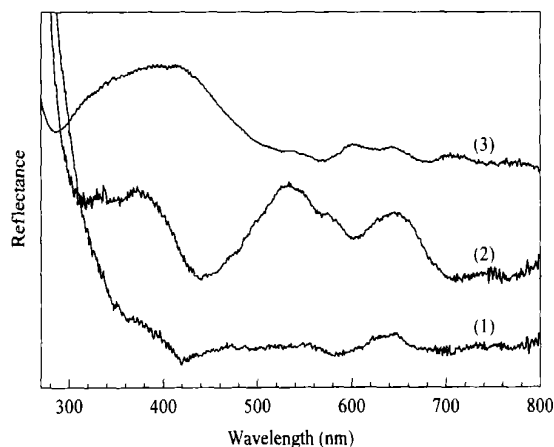


图 3 不同样品的漫反射光谱

Fig 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different samples

(1) MCM-41, (2) 0.78% Co-MCM-41 (TIE),

(3) 0.78% Co-MCM-41 (DHT)

图 4 是 0.78% Co-MCM-41 (TIE) 和 1.1% Co-MCM-41 (DHT) 样品的 H_2 -TPR 曲线. 两个样品的还原均发生在 400 nm 以上. Co-MCM-41 (TIE) 的还

原主要发生在 760 附近,另外在 533 和 830 附近还各有一个小的还原峰. 我们最近的研究证实 Co-MCM-41 (TIE) 在 760 附近的还原对应了分子筛中的孤立态钴离子的还原^[10]. 考虑到与分子筛骨架发生相互作用的 Co() 离子的还原要比氧化钴的还原困难^[20], 我们认为 Co-MCM-41 (TIE) 在 533 的还原可能对应了分子筛孔道中的小颗粒氧化钴的还原. Pascal^[21] 报道微晶态的 Co_2SiO_4 可通过中间态的 CoO 与 SiO_2 在 350 以上反应生成. 由于 Co-MCM-41 (TIE) 和 Co-MCM-41 (DHT) 均是经 550 下焙烧制得的, 因而在此过程中含钴有机物或无机物可能分解产生中间态 CoO, 此中间态 CoO 很有可能与 MCM-41 的骨架 SiO_2 反应生成微晶态的 Co_2SiO_4 . Ernst 等^[22] 报道这种微晶态 Co_2SiO_4 的还原通常发生在 800 以上. 由此我们推测 Co-MCM-41 (TIE) 在 830 附近的还原可能是微晶态 Co_2SiO_4 的还原. 1.1% Co-MCM-41 (DHT) 仅在 825 附近呈现一个带有部分肩峰的还原峰, 这可能主要与分子筛孔道中的微晶态 Co_2SiO_4 的还原有关. 由于该还原峰的起始还原温度以及肩峰的位置均与孤立态钴离子的还原接近, 因而很可能包含了一部分孤立态钴离子的还原. 这一结果与 DRS 分析结果是一致的.

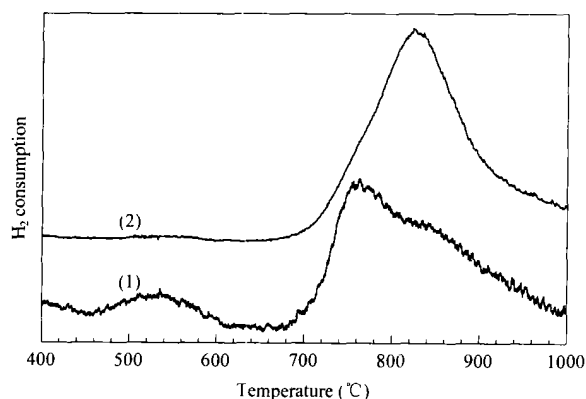


图 4 不同样品的 H_2 -TPR 曲线

Fig 4 H_2 -TPR profiles of different samples

(1) 0.78% Co-MCM-41 (TIE), (2) 1.1% Co-MCM-41 (DHT)

2.3 催化反应性能

表 2 列出了用不同方法合成的 Co-MCM-41 及 Co_3O_4 在以氧气为氧化剂的苯乙烯环氧化反应中的催化性能. 纯硅 MCM-41 的活性很低, 随着 MCM-41 中钴含量的增加, 苯乙烯的转化率显著增加. 对于用 TIE 法合成的样品, 当钴含量为 0.26% 时, 苯

表 2 在以氧气为氧化剂的苯乙烯环氧化反应中不同催化剂的催化性能

Table 2 Catalytic performances of different catalysts for the epoxidation of styrene with molecular oxygen

Catalyst	Styrene conversion (%)	Epoxide selectivity (%)	Turnover number
MCM-41	4	45	—
0.26% Co-MCM-41 (TIE)	35	59	401
0.78% Co-MCM-41 (TIE)	45	62	169
2.1% Co-MCM-41 (TIE)	43	57	60
1.1% Co-MCM-41 (DHT)	29	61	80
2.2% Co-MCM-41 (DHT)	36	60	49
1.0% Co-MCM-41 (IMP)	28	58	82
2.0% Co/ SiO_2 (IMP)	12	58	17
Co_3O_4^a	17	61	6

Reaction conditions: $t = 100$, 10 mmol styrene, 0.2 g catalyst, 20 ml DMF, flow rate of O_2 3.0 ml/min, reaction time 4 h.

^a The amount of Co_3O_4 is 0.015 g.

乙烯转化率为 35%, 钴含量增加到 0.78% 时, 苯乙烯的转化率达到 45%, 再增加钴含量则苯乙烯的转化率略有下降. 环氧化物的选择性随钴含量的增加基本保持不变. 对于用 DHT 法合成的样品, 随着钴含量的增加苯乙烯转化率也有类似的变化趋势, 但增加的幅度远小于用 TIE 法合成的样品.

比较用不同方法合成的样品的催化性能发现, 当钴含量均接近 1.0% 时, Co-MCM-41 (TIE) 的苯乙烯转化率为 45%, 而 Co-MCM-41 (DHT) 和 Co-MCM-41 (IMP) 的苯乙烯的转化率均低于 30%. 这一结果表明, 钴在分子筛中的存在形式对催化性能有重要影响. 我们以前的研究已证实采用浸渍法合成的含钴样品中存在大量的颗粒状氧化钴^[10], 而氧化钴的催化活性很低, 故 Co-MCM-41 (IMP) 的活性较低. 采用 DHT 法合成的 Co-MCM-41 中钴主要以微晶态 Co_2SiO_4 形式存在, 而孤立态钴离子较少, 微晶态 Co_2SiO_4 的活性较低可能是导致 Co-MCM-41 (DHT) 活性低的主要原因. Ernst 等^[22] 报道采用浸渍法制备的 Co/ SiO_2 样品中除含有结晶氧化钴外还含有一定量的微晶态 Co_2SiO_4 . 2.0% Co/ SiO_2 (IMP) 样品较低的烯烃转化率 (12%) 和转化数进一步证实氧化钴和微晶态 Co_2SiO_4 的低活性. 在用 TIE 法合成的样品中孤立态钴离子是钴的主要存在形式. 考虑到 Co-MCM-41 (DHT) 和 Co-MCM-41 (IMP) 样品中也可能存在一小部分孤立态钴离子以及 Co-MCM-41 (TIE) 的催化活性随钴含量的变化关系, 我们推测 Co-MCM-41 中的孤立态钴离子是催化活化氧气发生环氧化反应的高效活性位.

对于用 TIE 法合成的样品,当钴含量超过 0.78% 时,导致苯乙烯转化率略有下降的原因可能是交换到 MCM-41 中的钴发生了部分聚集形成了一些氧化钴小粒子。一方面这些氧化钴小粒子的活性很低,另一方面它们的存在阻塞了 MCM-41 的孔道,使反应物分子难以到达活性位。当钴含量超过 0.78% 时,分子筛比表面积及孔容急剧下降的现象就是氧化钴小粒子阻塞 MCM-41 孔道的表现反映。

3 结 论

采用三种不同方法,即 TIE 法、DHT 法及浸渍法,合成了具有六方规则孔道结构的 Co-MCM-41。通过表征证实,当分子筛中的钴含量在 2.2% 以下时,采用 TIE 法合成的样品中的钴主要以孤立态钴离子形式存在;而通过 DHT 法合成的样品中的钴则以微晶态 Co_2SiO_4 为主,以孤立态钴离子形式存在的钴很少;由浸渍法合成的样品中则存在大量的颗粒状氧化钴。对比以不同方法合成的样品的催化性能发现,当钴含量接近时(1.0%),用 TIE 法合成的样品具有较高的催化活性,而用 DHT 法和浸渍法合成的样品活性较低。考虑到氧化钴和 Co_2SiO_4 的低活性,这一结果表明 Co-MCM-41 孔道内的孤立态钴离子是催化以氧气为氧化剂的苯乙烯环氧化反应的高效活性位。但到目前为止,孤立态钴离子在 MCM-41 中的配位结构及其活化氧气的机理还不很清楚,另外钴的存在形式与催化性能的关联也还有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Groves J T, Quinn R. *J Am Chem Soc*, 1985, **107**(20): 5790
- 2 Goldstein A S, Beer R H, Drago R S. *J Am Chem Soc*, 1994, **116**(6): 2424
- 3 Neumann R, Dahan M. *Nature*, 1997, **388**(6640): 353
- 4 Nishiyama Y, Nakagawa Y, Mizuno N. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2001, **40**(19): 3639
- 5 Sheldon R A, Kochi J K. *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*. New York: Academic Press, 1981. 121
- 6 Koola J D, Kochi J K. *J Org Chem*, 1987, **52**(20): 4545
- 7 Rhodes B, Rowling S, Tidswell P, Woodward S, Brown S M. *J Mol Catal A*, 1997, **116**(3): 375
- 8 Raja R, Sankar G, Thomas J M. *Chem Commun*, 1999, (9): 829
- 9 Tang Q H, Wang Y, Liang J, Wang P, Zhang Q H, Wan H L. *Chem Commun*, 2004, (4): 440
- 10 Tang Q H, Zhang Q H, Wu H L, Wang Y. *J Catal*, 2005, **230**(2): 384
- 11 Zhang Q H, Wang Y, Ohishi Y, Shishido T, Takehira K. *J Catal*, 2001, **202**(2): 308
- 12 Wang Y, Zhang Q H, Shishido T, Takehira K. *J Catal*, 2002, **209**(1): 186
- 13 Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. *J Am Chem Soc*, 1951, **73**(1): 373
- 14 Zhang Q H, Wang Y, Itsuki S, Shishido T, Takehira K. *J Mol Catal A*, 2002, **188**(1-2): 189
- 15 Wang Y, Ohishi Y, Shishido T, Zhang Q H, Yang W, Guo Q, Wan H L, Takehira K. *J Catal*, 2003, **220**(2): 347
- 16 Delgass W N, Haller G L, Kellerman R, Lunsford J H eds. *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. New York: Academic Press, 1979. 86
- 17 Verberckmoes A A, Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **22**(1-3): 165
- 18 Ashley J H, Mitchell P C H. *J Chem Soc A*, 1968, 2821
- 19 Verberckmoes A A, Uytterhoeven M G, Schoonheydt R A. *Zeolites*, 1997, **19**(2-3): 180
- 20 Tang Q H, Zhang Q H, Wang P, Wang Y, Wan H L. *Chem Mater*, 2004, **16**(10): 1967
- 21 Jablonski J M, Wolcyrz M, Krajczyk L. *J Catal*, 1998, **173**(2): 530
- 22 Ernst B, Libs S, Chaumette P, Kiennemann A. *Appl Catal A*, 1999, **186**(1-2): 145

(Ed XYQ)