

氧化铬层柱苯膦酸锆的合成与选择氧化性能

肖进兵 徐金锁 高 滋*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 采用乙胺预胶体化方法合成了一系列氧化铬层柱苯膦酸锆和氧化铬层柱磷酸锆催化剂,其铬含量达到 22.5% ~ 36.5%,比表面为 316 ~ 462 m²/g,中孔孔容占总孔容的 70% 以上,孔径集中在 2 nm 左右.氧化铬层柱苯膦酸锆的热稳定性较高.以 30% H₂O₂ 为氧化剂时,这类催化剂对苯、甲苯、乙苯、环己烷、环己烯、正庚烷和正丁醇等有机化合物具有比 CrAPO-11 和 CrMCM-41 更高的选择氧化活性.

关键词 氧化铬层柱苯膦酸锆,氧化铬层柱磷酸锆,热稳定性,比表面和孔分布,选择氧化反应

层柱磷酸盐和苯膦酸盐是一类新型介孔催化材料,它们不仅具有高比表面和高热稳定性,而且层间嵌入元素品种多样,数量可调,因而在催化反应中往往比 MCM-41 类介孔分子筛表现出更高的活性和选择性.有机物的液相选择氧化反应传统的方法是用化学计量的 Cr⁶⁺ 试剂作为氧化剂,反应后产生大量的含毒废水,会引起严重的环境污染问题,迫切需要改进^[1].文献曾报道 Cr-PILC^[2], CrAPO-5^[3], CrAPO-11^[4] 和 CrMCM-41^[5] 等固体催化剂表面上有氧化还原活性位,对一些有机化合物的选择氧化反应有活性.氧化铬层柱磷酸锆的制备已有报道^[6,7],本文在此基础上用乙胺预胶体化方法首次成功地合成了氧化铬层柱苯膦酸锆,对其进行了较充分的表征,与氧化铬层柱磷酸锆作了比较,并且考察了以 H₂O₂ 为氧化剂时这两种层柱材料对不同有机化合物的选择氧化反应的催化性能,取得了令人满意的结果.

1 实验

1.1 样品的制备

Zr(HPO₄)_{2-n}(PO₃Ph)_n (简称 ZPP-*n*) 的制备方法参见文献[8].取 5g ZrOCl₂·8H₂O,溶解于水中,加入 HF 使 F⁻/Zr⁴⁺ 摩尔比达到 12,再称取 2.5, 1.5 或 1.0 g 苯膦酸和 20 mL 85% 磷酸配制成溶液,将两者混合,加水至 300 mL,再在 100℃ 回流 24 h.产物经过滤,洗涤,60℃ 干燥,得到 *n* 分别为 1.0, 0.6 和 0.4 的 ZPP.取 1g ZPP,加入 0.1 mol·dm⁻³ 乙胺溶液 100 mL,搅拌 24 h,然后加入含 15 mmol Cr(OAc)₃ 的溶液,加水稀释至 200 或 400 mL,再在 100℃ 回流 72 h.产物经过滤,洗涤,60℃ 干燥,得到氧化铬层柱苯膦酸锆,代号为 CZPP-*n*.

α-Zr(HPO₄)₂·H₂O (简称 ZP) 的制备方法参见文献[9].取 42.5 g ZrOCl₂·8H₂O 溶于 255 mL

* 女, 64 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1998-06-14, 修回日期: 1998-10-09, 国家攀登计划项目资助课题

2 mol·dm⁻³的盐酸中,缓慢滴加 60 mL 12 mol·dm⁻³的磷酸,制得磷酸锆凝胶,然后将此凝胶洗涤至无 Cl⁻,加入 1800 mL 12 mol·dm⁻³的磷酸,搅拌和回流 24 h.产物经过滤,洗涤和 60℃干燥.取 1 g ZP,用制备 CZPP 相同的方法,制备氧化铬层柱磷酸锆,代号为 CZP.

1.2 仪器和表征方法

样品的铬摄入量用分光光度法分析,采用的仪器为 Shimadzu UV-240 型光度计.晶相分析在 Rigaku D/Max-IIA X 射线粉末衍射仪上进行,X 光波长为 Cu K α ,管压 40 kV,管流 20 mA. TG/DTG 分析在 Rigaku Thermoflex 热分析仪上进行,样品重量为 15 mg,升温速率 10℃/min,升温范围为室温至 800℃,气氛为空气和氮气.样品的 N₂ 吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP 2000 型仪器上测定,样品预先在 200℃抽空活化 10 h,用 BET 和 α_s -plot 方法计算比表面和微孔体积^[10],用 Cranston-Intley 方法计算样品的孔径分布^[11].样品的 IR 光谱在 Perkin-Elmer 983G 红外光谱仪上测定,采用 KBr 压片法,KBr 与样品的比例为 400:1.

1.3 催化氧化反应

催化氧化反应在备有冷凝管和磁力搅拌器的 50 mL 烧瓶中进行.典型的反应条件为:0.2 g 催化剂,2 mL 反应物,14 mL 丙酮作溶剂,5 mL 30% 过氧化氢作氧化剂,在 55℃下搅拌反应一段时间.反应产物用气相色谱法分析,色谱柱为 PEG 20000 填充柱.

2 结果与讨论

2.1 铬摄入量

表 1 不同液固比下制备的样品的性质

样 品	液固比 (mL/g)	Cr 摄入量 (mg/g ZP 或 ZPP)	d_{002} (nm)
CZP-1	200	406	2.60
CZPP-0.4-1	200	395	3.84
CZPP-0.6-1	200	215	3.63
CZPP-1.0-1	200	89	2.52
CZP-2	400	576	3.40
CZPP-0.4-2	400	464	2.76
CZPP-0.6-2	400	384	2.85
CZPP-1.0-2	400	291	3.05
ZP	—	0	0.76
ZPP-0.4	—	0	1.05
ZPP-0.6	—	0	1.34
ZPP-1.0	—	0	1.47

不同液固比下合成的氧化铬层柱苯膦酸锆和磷酸锆的铬摄入量和 XRD 层间距列于表 1.液固比为 200 时所合成的样品的 Cr 摄入量明显低于液固比为 400 时的相应样品,这是由于液固比较低时反应体系中 Cr 浓度较高,在溶液中易于形成大的 Cr 聚合离子,嵌入层间时阻力较大,使 Cr 摄入量降低.在同样的条件下 CZPP 样品的 Cr 摄入量低于 CZP 样品,并随着层板中苯

环含量的增加 Cr 摄入量逐渐下降,因为层板上的羟基被苯环取代以后,层板的交换容量降低,同时层间出现体积较大的苯环,可能对 Cr 的嵌入也有一定的阻抑作用.表 1 中液固比为 400 时合成的各样品的铬含量在 22.5% ~ 36.5% 之间,而文献报道的 CrAPO-5, CrAPO-11 和 CrMCM-41 等杂原子分子筛的 Cr 含量仅为 1.5, 1.3 和 4.2%^[3~5],显然 CZP 和 CZPP 层柱样品的 Cr 含量比已报道的含 Cr 杂原子分子筛要高得多,说明 Cr 嵌入磷酸盐层间比进入分子筛骨架容易.

2.2 热稳定性

对所制备的 CZP 和 CZPP 样品进行了热重分析,图 1 所示为典型的 TG/DTG 谱.在空气气氛中测定的 CZP-2 的图谱上,在 76℃ 和 281℃ 时出现两个失重峰,分别对应于水和醋酸根的脱除,氮气气氛中这两个失重峰后移至 90℃ 和 442℃. CZPP-1.0-2 样品的图谱上,在空气气氛中增加了两个失重峰,其峰温为 360℃ 和 420℃,分别对应于残余乙胺和苯环的脱除,在氮气气氛中这两个失重峰后移至 454℃ 和 575℃.根据热重分析结果,可以推测在 250℃ 的空气中较长时间焙烧后, CZP 和 CZPP 样品中的水和醋酸根可基本脱除,而 CZPP 层间的苯环不受影响.在 400℃ 的氮气中较长时间焙烧后, CZP 和 CZPP 样品中的醋酸根和残余乙胺不一定能脱除干净,而 CZPP 样品层间的苯环亦不受影响.

拍摄了焙烧前后 CZP-2 和 CZPP-1.0-2 样品的红外光谱,见图 2.图上 1595, 1437, 1345 cm^{-1} 等吸收峰可归属为样品中的醋酸根和乙胺等有机物.而 749, 730 和 690 cm^{-1} 等吸收峰是苯环的吸收峰^[6]. 250℃ 空气中焙烧后两样品的图谱上,代表有机物的峰基本消失, 400℃ 氮气中焙烧后两样品的图谱上有机物的峰有所减弱,但仍然存在, CZPP 样品上的苯环的峰几乎不受焙烧的影响.红外光谱和热重分析的结果是基本一致的.

XRD 衍射结果表明,液固比 200 mL/g 时合成的样品 200℃ 以下焙烧时层柱结构即塌陷.图 3 是液固比 400 mL/g 时合成的 CZP 和 CZPP 样品在不同条件下焙烧后的 XRD 图谱. 250℃ 空气中焙烧对所有样品的层柱结构影响不大,只是层间距有所缩小. 300℃ 空气中焙烧后,只有 CZP-2 和 CZPP-1.0-2 尚能保持其层柱结构. 400℃ 氮气中焙烧后,只有 CZPP-1.0-2 尚保持较好的层柱结构.看来在这些样品中 CZPP-1.0-2 的热稳定性最高.由此说明 ZPP 层间的苯环对层柱结构有一定的稳定作用,层板上的羟基被苯环取代,使加热处理过程中柱子和层板之间的相互作用减弱,防止了因柱子塌陷而引起的结构破坏作用.此结果与氧化锆层柱苯膦酸锆的热稳定性高于氧化锆层柱磷酸锆是一致的^[12].

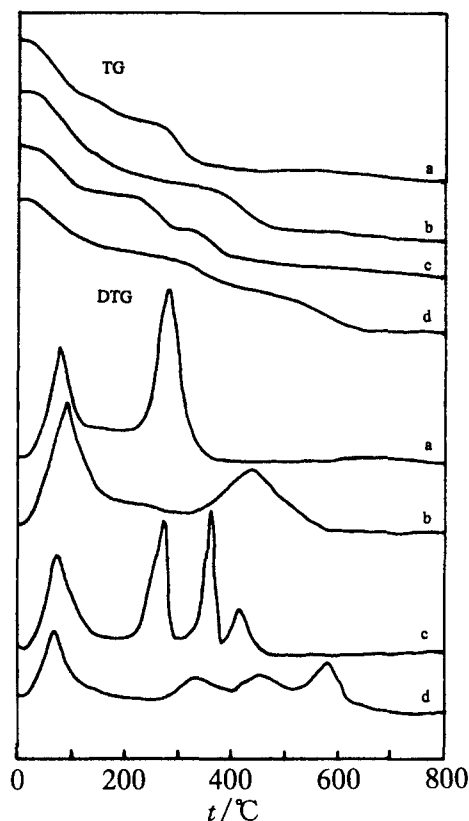


图 1 样品的 TG/DTG 曲线

a: CZP-2 (air); b: CZP-2 (N_2);

c: CZPP-1.0-2 (air); d: CZPP-1.0-2 (N_2)

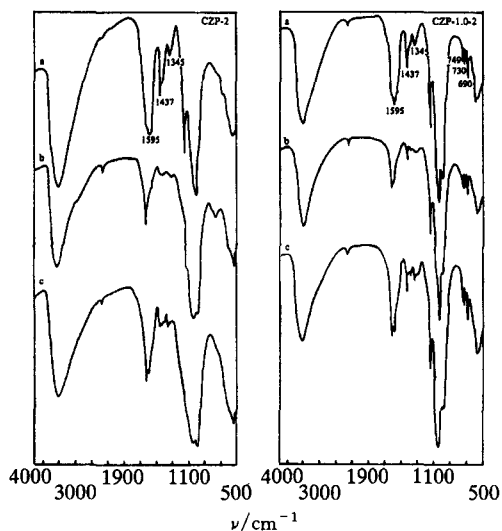


图2 样品的红外光谱

a: 未焙烧; b: 250℃空气中焙烧; c: 400℃氮气中焙烧

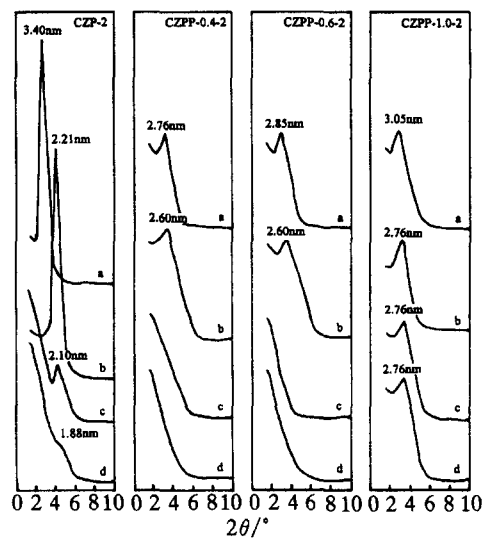


图3 样品的XRD图谱

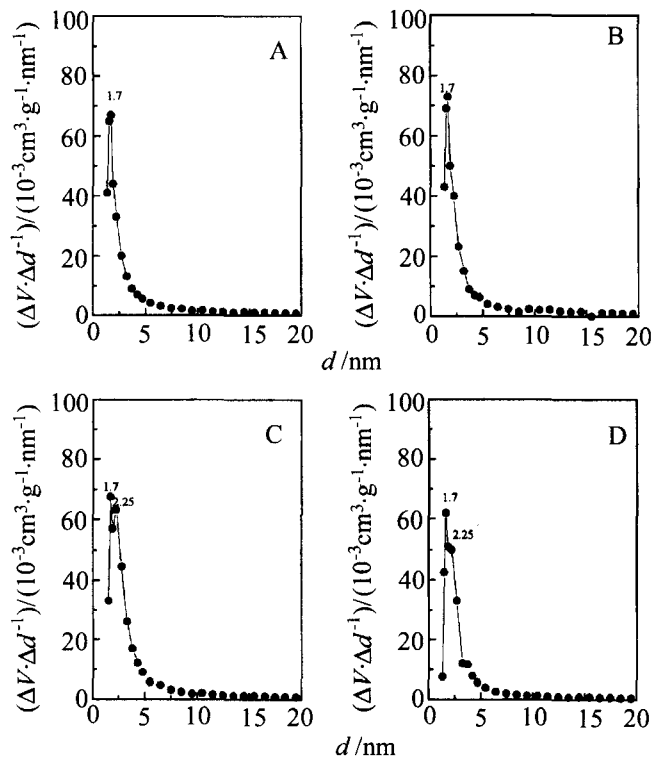
a: 未焙烧; b: 250℃空气中焙烧;
c: 300℃空气中焙烧; d: 400℃氮气中焙烧

图4 样品的孔分布曲线

A: CZP-2 (250℃, air); B: CZP-2 (400℃, N₂); C: CZPP-1.0-2 (250℃, air); D: CZPP-1.0-2 (400℃, N₂)

2.3 比表面和孔结构

经 250℃ 空气和 400℃ 氮气焙烧的样品的比表面和孔结构数据列于表 2. CZP 和 CZPP 样品的比表面积较大,焙烧后仍保持在 316 ~ 462 m²/g 范围内,而且样品中以孔径 ≥ 2 nm 的介孔为主, CZP-2 样品中微孔孔容占总孔容的 30% 左右,而几个 CZPP 样品中的微孔孔容只占总孔容的 9 ~ 14%. 典型样品的孔分布曲线见图 4,图上样品的孔径集中在 2 nm 左右,表明 CZP 和 CZPP 样品中的介孔孔径是比较均一的.

表 2 样品的比表面与孔容

样 品	处理条件	BET 比表面积 (m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	微孔孔容 (cm ³ /g)
CZP-2	250℃ (air)	427	0.259	0.080
	400℃ (N ₂)	428	0.266	0.076
CZPP-0.4-2	250℃ (air)	411	0.302	0.035
	400℃ (N ₂)	462	0.312	0.040
CZPP-0.6-2	250℃ (air)	403	0.299	0.027
	400℃ (N ₂)	414	0.283	0.030
CZPP-1.0-2	250℃ (air)	382	0.269	0.028
	400℃ (N ₂)	316	0.206	0.028

2.4 催化氧化反应

以苯和环己烷为底物,30% 的 H₂O₂ 为氧化剂,在不同的催化剂上得到的氧化反应结果列于表 3. 苯在催化剂上发生羟基化反应生成苯酚,而环己烷则发生选择氧化反应生成环己醇和环己酮,两个反应的转化率中等. 从反应结果来看,绝大多数 250℃ 空气中焙烧的催化剂活性高于 400℃ 氮气中焙烧的相应催化剂,而且 250℃ 空气中焙烧的 CZPP-0.6-2 和 CZPP-1.0-2 催化剂的活性略高于 CZPP-0.4-2 催化剂. 另外,所有的 CZP 和 CZPP 催化剂的反应活性均比 CrAPO-11 和 CrMCM-41 高.

表 3 苯和环己烷氧化反应结果

催化剂	处理条件	苯			环己烷		
		时间 (h)	转化率 (%)	产物收率 (%)	时间 (h)	转化率 (%)	产物收率 (%)
CZP	250℃ (air)	12	34.1	苯酚(27.9)	6	651.7	环己醇(38.6) + 环己酮(13.1)
CZP	400℃ (N ₂)	12	21.9	苯酚(16.4)	6	646.5	环己醇(38.7) + 环己酮(7.8)
CZPP-0.4-2	250℃ (air)	12	37.9	苯酚(30.6)	6	646.5	环己醇(34.2) + 环己酮(12.3)
CZPP-0.4-2	400℃ (N ₂)	12	29.8	苯酚(22.5)	6	623.1	环己醇(15.8) + 环己酮(7.3)
CZPP-0.6-2	250℃ (air)	12	58.6	苯酚(46.8)	6	649.1	环己醇(38.5) + 环己酮(10.6)
CZPP-0.6-2	400℃ (N ₂)	12	14.5	苯酚(11.1)	6	619.4	环己醇(11.8) + 环己酮(7.6)
CZPP-1.0-2	250℃ (air)	12	40.3	苯酚(31.8)	6	656.5	环己醇(41.9) + 环己酮(14.6)
CZPP-1.0-2	400℃ (N ₂)	12	37.3	苯酚(29.7)	6	657.2	环己醇(40.2) + 环己酮(17.0)
CrAPO-11[4]		12	8.0	苯酚(8.0)	—	—	—
CrMCM-41[5]		12	7.8	苯酚(7.6)	12	25	环己醇(10) + 环己酮(15)

以甲苯、乙苯、环己烯、正庚烷和正丁醇为底物,30% H₂O₂ 为氧化剂,在 250℃ 空气焙烧的 CZP-2, CZPP-0.6-2 和 CZPP-1.0-2 催化剂上得到的反应结果列于表 4. 甲苯和乙苯在这类催化剂上比苯更易氧化,其转化率均达到 100%,甲苯氧化产物苯甲酸的选择性大于 90%,而乙苯氧化产物苯乙酮的选择性接近 100%. 正丁醇在催化剂上的转化率亦很高,接近 90%.

其氧化产物为正丁醛,选择性亦接近 100%. 环己烯和正庚烷的转化率中等,环己烯的氧化产物是环己酮和氧化环己烯的混合物,正庚烷的氧化产物为 2-庚酮和 3-庚酮的混合物. 根据文献已报道的结果,在甲苯,乙苯和正庚烷的氧化反应中,CZP和CZPP催化剂的活性亦高于 CrAPO-11 或 CrMCM-41.

表 4 其它有机化合物的氧化反应结果

催化剂	反应物	时间(h)	转化率(%)	产物收率(%)
CZP-2	甲苯	12	100	苯甲酸 (92.1)
CZPP-0.6-2	甲苯	12	100	苯甲酸 (93.4)
CZPP-1.0-2	甲苯	12	100	苯甲酸 (90.7)
CrMCM-41[5]	甲苯	20	50	苯甲酸 (45)
CrAlPO-11[4]	甲苯	12	7.7	甲基酚 (7.2)
CZP-2	乙苯	6	100	苯乙酮 (100)
CZPP-0.6-2	乙苯	6	100	苯乙酮 (100)
CZPP-1.0-2	乙苯	6	100	苯乙酮 (100)
CrMCM-41[5]	乙苯	12	88	苯乙酮 (85)
CZP-2	环己烯	6	61.8	环己酮 (10.9) + 氧化环己烯 (50.9)
CZPP-0.6-2	环己烯	6	77.5	环己酮 (13.2) + 氧化环己烯 (64.3)
CZPP-1.0-2	环己烯	6	65.6	环己酮 (13.1) + 氧化环己烯 (52.5)
CZP-2	正庚烷	6	51.2	2-庚酮 (37.1) + 3-庚酮 (14.1)
CZPP-0.6-2	正庚烷	6	45.4	2-庚酮 (25.7) + 3-庚酮 (19.7)
CZPP-1.0-2	正庚烷	6	48.5	2-庚酮 (32.9) + 3-庚酮 (15.6)
CrMCM-41[5]	正庚烷	12	20	2-庚酮 (10) + 3-庚酮 (8)
CZP-2	正丁醇	12	88	正丁醛 (88)
CZPP-0.6-2	正丁醇	12	89	正丁醛 (89)
CZPP-1.0-2	正丁醇	12	90	正丁醛 (90)

上述反应结果表明 CZP 和 CZPP 是一类很有前途的新型选择氧化催化剂,它们在以 H_2O_2 为氧化剂的液相氧化反应中活性明显地优于 CrAPO-11 和 CrMCM-41 分子筛,其原因可能是它们除了具有均一的介孔结构外,还具有较高的 Cr 含量,因而有可能形成更多的氧化还原活性位.

References

- 1 G. Cainelli, G. Cardillo, "Chromium Oxidations in Organic Chemistry", Springer - Verlag, Berlin, 1984.
- 2 B. C. Choudhary, A. D. Prasad, V. Bhuma, V. Swapna, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5841.
- 3 J. D. Chen, J. Dakka, E. Neeleman, R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1379.
- 4 M. Eswaramoorthy, N. J. Jebarathinan, N. Ulagappan, V. Krishnasamy, *Catal. Lett.*, **1996**, 38, 255.
- 5 T. K. Das, K. Chaudhari, E. Nandan, A. J. Chandwadkar, A. Sudalai, T. Ravindranathan, S. Sivasanker, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3631.
- 6 P. Maireles - Torres, P. Olivera - Pastor, E. Rodriguez - Castellon, A. Jimenez - Lopez, A. A. G. Tomlinson, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 739.
- 7 Y. Tang, H. Zhang, X. Wang, Z. Gao, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, 18, 1337 (in Chinese).
- 8 J. B. Xiao, J. S. Xu, Y. Tang, Z. Gao, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, 7, 1107 (in Chinese).
- 9 A. Clearfield, J. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1964**, 26, 117.
- 10 S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 1982.
- 11 R. W. Cranston, F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, **1957**, 9, 143.
- 12 J. B. Xiao, J. S. Xu, Y. M. Wu, Z. Gao, *Appl. Catal. A: General*, in press.

Studies on Preparation and Selective Oxidation Activities of Chromia-Pillared Zirconium Phenylphosphonate

XIAO Jin-Bing XU Jin-Suo GAO Zi *

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract Chromia-pillared zirconium phenylphosphonate and phosphate were prepared via preswelling the layered phosphates by ethylamine prior to the intercalation of the pillaring species. The Cr contents of the pillared materials reach 22.5% ~ 36.5%. They have surface areas in the range of 316 ~ 462 m²/g and narrow pore size distributions with > 70% mesoporosity. The diameters of the mesopores are centered around 2 nm. The pillared zirconium phenylphosphonates are thermally more stable than the pillared zirconium phosphates. The chromia - pillared materials are efficient catalysts for selective oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, cyclohexane, cyclohexene, *n*-heptane and *n*-butanol using 30% H₂O₂ as oxidant. Their catalytic activities are much higher than those of CrAPO-11 and CrMCM-41.

Keywords chromia-pillared zirconium phenylphosphonate, chromia-pillared zirconium phosphate, thermal stability, surface area and pore size distribution, selective oxidation

(Ed. JIN Ru-Ren)