

CoSAPO-5 分子筛的快速合成及高效催化 α -蒎烯与空气环氧化反应

夏坤, 王艺, 周丹, 黄哲, 伍忠汉, 夏清华
(湖北大学有机化工新材料湖北省协同创新中心 & 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要 构建了用于催化空气环氧化 α -蒎烯合成 α -环氧蒎烷的高效、节能、绿色催化反应体系. 首先, 采用转动水热晶化模式合成了 SAPO-5 分子筛前驱体. 相比于静态水热晶化模式, 转动水热晶化模式可以显著缩短分子筛成核时间和晶化时间, 同时可有效减小晶粒尺寸并显著提高晶粒尺寸的均一性. 进一步对 SAPO-5 分子筛前驱体进行改性制得 CoSAPO-5 分子筛催化剂, 并对反应溶剂、催化剂用量、反应温度和反应时间进行了优化. 在获得的最优催化反应条件下, α -蒎烯转化率可达 96.5%, α -环氧蒎烷产率可达 89.0%. 催化剂循环实验结果表明, 该催化剂是稳定的、可多次循环使用的多相催化剂.

关键词 水热转动晶化; 分子筛; 催化环氧化; α -蒎烯; CoSAPO-5

中图分类号 O643 **文献标志码** A

α -环氧蒎烷是一种重要的有机合成中间体和化工反应原料, 可由 α -蒎烯经环氧化反应制得^[1,2]. α -蒎烯是松节油的主要成分, 自然界储量丰富, 是一种重要的可再生资源^[3]. 因此, 由 α -蒎烯经环氧化反应合成 α -环氧蒎烷具有重要的工业应用价值^[4]. 烯烃环氧化合成环氧化合物的方法主要包括卤醇法(以 Cl_2 或 Br_2 为氧化剂)^[5]、过氧酸法(以过氧乙酸、过氧甲酸或间氯过氧苯甲酸等为氧化剂)^[6]、过氧化氢法(以过氧化氢或有机过氧化物为氧化剂)^[7-11]和分子氧氧化法(以空气或氧气为氧化剂)^[12-14]. 前3种方法因存在副产物多、环境污染严重、氧化剂价格高或不稳定(容易分解)等诸多问题而不利于实际应用. 分子氧氧化法以其清洁环保、廉价易得及符合可持续发展的优势, 引起了人们的研究兴趣, 是一种理想的环氧化方法.

沸石分子筛因具有均匀规整的孔道结构、高热/水热稳定性及酸碱性等特点, 而被广泛应用于石油与天然气加工、精细化工、环保和核废料处理等领域, 在国民经济中占据重要战略地位^[15-23]. 本文采用转动水热晶化模式, 首先实现 SAPO-5 分子筛的快速合成, 合成效率远高于静态水热晶化模式; 再将合成的 SAPO-5 分子筛经空气焙烧、钴离子交换制得 CoSAPO-5 分子筛催化剂. CoSAPO-5 分子筛在催化空气环氧化 α -蒎烯合成 α -环氧蒎烷(图 1)的反应中表现出优异的催化活性. 循环实验研究表明, CoSAPO-5 是一种绿色、高效且可多次循环使用的多相催化剂.

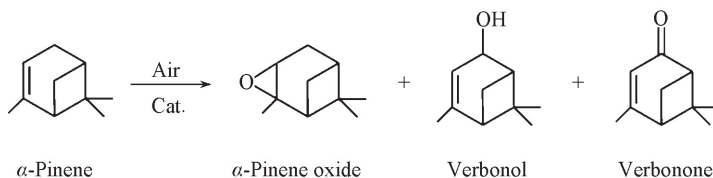


Fig.1 Catalytic epoxidation of α -pinene with air

收稿日期: 2017-11-22. 网络出版日期: 2018-04-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21571055, 21673069)和湖北省自然科学基金杰出青年项目(批准号: 2016CFA040)资助.

联系人简介: 周丹, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事分子筛类孔材料的合成、表征及应用方面的研究.

E-mail: d.zhou@hubu.edu.cn

夏清华, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事新材料的开发及催化方面的研究. E-mail: xiaqh518@aliyun.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

过氧化氢异丙苯(CHP, 70%)、磷酸(H_3PO_4 含量 85%)、冰乙酸(HAc, 99%)、三乙胺(TEA, 99%)和苯乙烯(99%)购于上海国药集团; 硅溶胶(Ludox-HS, 40%)购于Sigma-Aldrich公司; 去离子水(自制); 异丙醇铝(Al_2O_3 含量 24.7%)、 α -蒎烯(98%)、 α -甲基苯乙烯(99%)、环辛烯(95%)、二聚环戊二烯(97%)、1-癸烯(95%)和四水乙酸钴[$Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, 99.5%]购于阿拉丁试剂公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 99%)、吡啶(Pyridine, 99%)、乙酰丙酮(Hacac, 99%)、甲基异丁基酯(MIBE, 99%)、1,4-二氧六环(1,4-Dioxane, 99%)和氯苯(99.5%)购于天津博迪化工。

Bruker D8 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司, $Cu K\alpha$ 射线, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 45^\circ$); 日本 JEOL 公司 JSM-7100F 型扫描电子显微镜, 工作电压 15.0 kV; 日本岛津公司 UV-3600 型紫外-可见分光光度计, 扫描波长为 400~800 nm; 美国 PE 公司 optimal 8000 型 ICP 原子发射光谱仪; 德国 Bruker 公司 AVANCE III 400 WB 型核磁共振仪; 浙江福立公司 GC-9800 型气相色谱仪。

1.2 实验过程

SAPO-5 分子筛的制备: 用于合成 SAPO-5 分子筛的反应凝胶中 $Al_2O_3/P_2O_5/SiO_2/TEA/HAc/H_2O$ 的摩尔比为 1.0:1.1:1.0:14.0:17.0:250^[24]。在 120 mL 聚四氟乙烯烧杯中依次加入 45.0 g 去离子水、10.2 g 冰乙酸和 4.168 g 异丙醇铝(磁力搅拌 4 h), 再缓慢加入 14.17 g 三乙胺(搅拌 12 h)、2.54 g 磷酸(逐滴加入, 搅拌 2 h)和 1.5 g 硅溶胶(搅拌均匀为止)。将上述凝胶转移到 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 分别放入静态烘箱和动态烘箱中进行晶化。晶化结束后, 取出反应釜在水槽中迅速冷却至室温, 抽滤后在 100 °C 下烘干过夜, 于 550 °C 空气气氛下焙烧 6 h 去除有机模板剂。静态水热条件下合成样品命名为 SAPO-5-Static- t , t (h)代表晶化时间, 如样品 SAPO-5-Static-24 表示静态条件下晶化 24 h 得到的 SAPO-5 样品。动态水热条件下合成样品命名为 SAPO-5-S- t , S (r/min)代表转速, t (h)代表晶化时间, 如样品 SAPO-5-140-3 表示在转速为 140 r/min 的条件下晶化 3 h 得到的 SAPO-5 样品。

CoSAPO-5 催化剂的制备: 在 250 mL 单颈烧瓶中, 加入 0.38 g 四水乙酸钴和 150 mL 去离子水, 待溶解完全后, 加入 3.0 g 制备的 SAPO-5 分子筛, 混合均匀后, 将烧瓶置于 90 °C 水浴中搅拌 9~10 h, 趁热过滤, 用热水充分洗涤, 除去多余的酸根离子, 于 100 °C 烘干得样品, 储存于干燥器中待用。

1.3 催化 α -蒎烯与空气环氧化反应

在 50 mL 双颈圆底烧瓶中分别加入 100 mg CoSAPO-5 分子筛催化剂、10 g 溶剂 DMF、3 mmol α -蒎烯和 0.3 mmol 引发剂 CHP, 搅拌均匀后, 通入经过干燥处理后的空气(流速为 40 mL/min), 并用低温循环冷凝泵连接的冷凝管冷却回流, 搅拌下进行反应。反应结束后, 待体系冷却至室温, 加入 2 滴氯苯作为内标, 经离心, 过滤, 滤液用气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 2 分别为静态和动态(转速分别为 56, 120 和 140 r/min)水热晶化条件下合成的 SAPO-5 分子筛的粉末 XRD 谱图。在静态水热条件下, 晶化 8~12 h 才能观察到 SAPO-5 分子筛特有的 AFI 型特征峰。在动态水热条件下, 当转速为 56 r/min 时, 出现 AFI 型拓扑峰的时间为 6~8 h, 当转速为 120~140 r/min 时, 出现 AFI 型拓扑峰的时间为 2 h。可见, 随着转速从 0 提高到 140 r/min, 晶化速率被显著加快。

2.2 SEM 表征

SEM 表征结果显示, 样品 SAPO-5-Static-24 为正六边形晶体和不规则块状晶体的混合物, 六边形晶体边长约 9 μm [图 3(A)和(A')]。样品 SAPO-5-56-24[图 3(B)和(B')]和 SAPO-5-56-12[图 3(C)和(C')]主要为具有不同尺寸正六边形晶体的混合物, 六边形晶体边长范围较宽(3~7 μm)。相比之下,

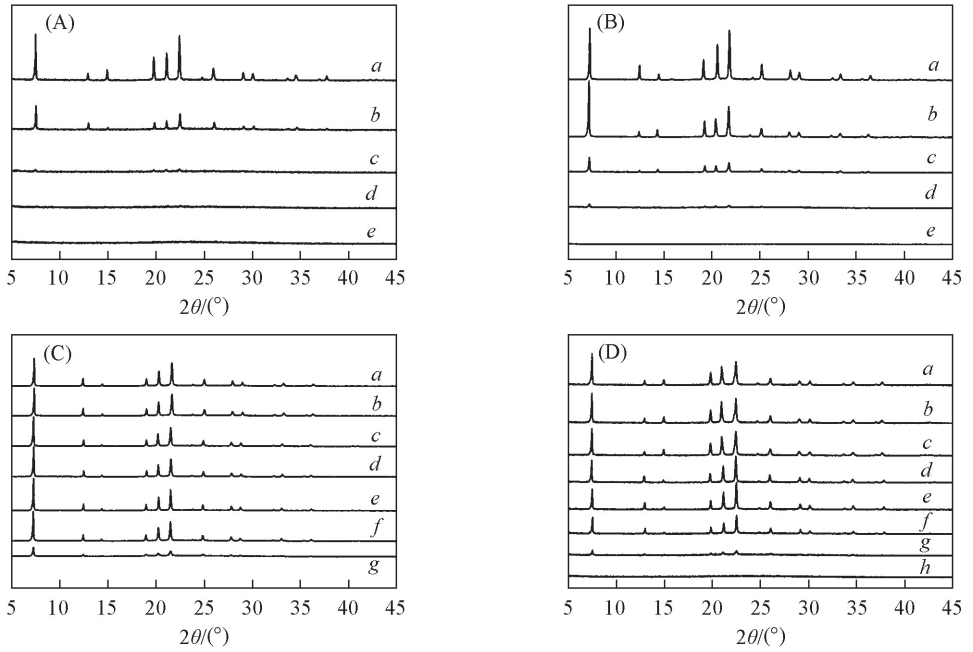


Fig.2 XRD patterns of SAPO-5 samples prepared under static(A) and at rotating rates of 56 r/min(B) , 120 r/min(C) and 140 r/min(D) , respectively

Reaction time/h: a. 24; b. 12; c. 8; d. 6; e. 4; f. 3; g. 2; h. 1.

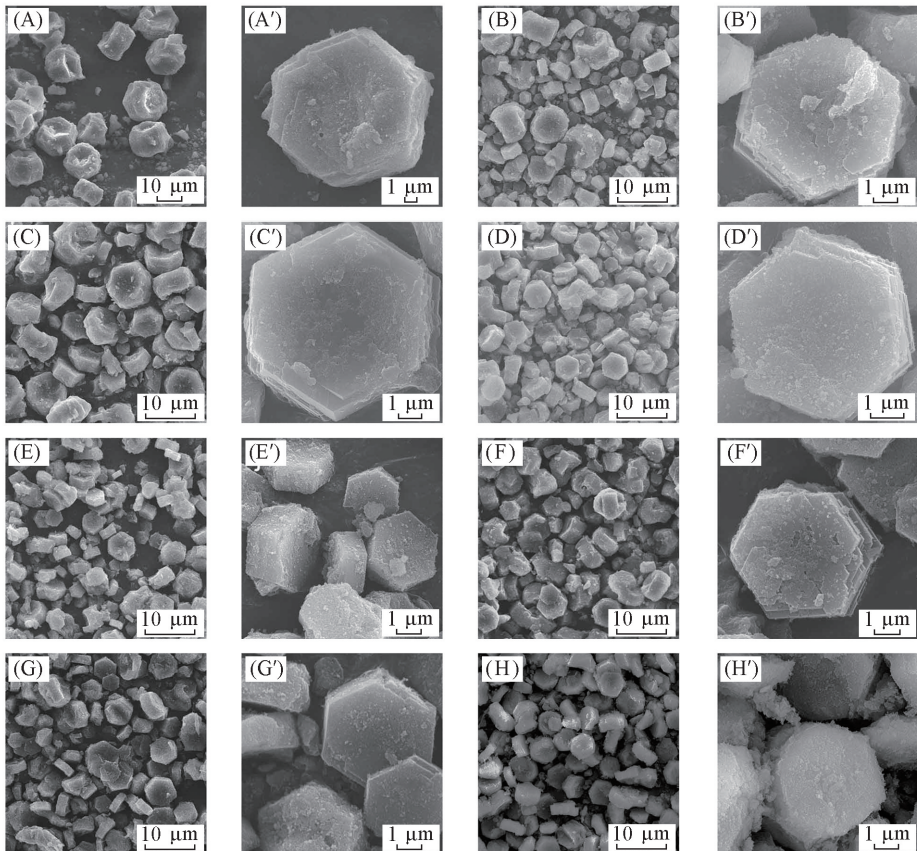


Fig.3 SEM images of SAPO-5 samples prepared under static and rotating conditions with different magnifications

(A) , (A') SAPO-5-Static-24; (B) , (B') SAPO-5-56-24; (C) , (C') SAPO-5-56-12; (D) , (D') SAPO-5-120-12; (E) , (E') SAPO-5-140-24; (F) , (F') SAPO-5-140-12; (G) , (G') SAPO-5-140-4; (H) , (H') SAPO-5-140-3.

样品 SAPO-5-120-12[图 3(D)和(D')]的六边形晶体晶粒尺寸明显缩小,且晶粒尺寸分布较均匀,六边形晶体边长约为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$. 样品 SAPO-5-140-24[图 3(E)和(E')]、SAPO-5-140-12[图 3(F)和(F')]、SAPO-5-140-4[图 3(G)和(G')]和 SAPO-5-140-3[图 3(H)和(H')]晶粒尺寸分布均匀且尺寸显著减小,六边形晶体边长仅约 $3\ \mu\text{m}$. 显然,在高转速($140\ \text{r}/\text{min}$)条件下晶粒尺寸更小且尺寸分布更均匀,而在静态条件下晶粒尺寸较大且尺寸分布不均匀. 分析其原因,可归结为转动条件下各凝胶物种碰撞更频繁,混合更均匀,因此在组分总量相同的条件下,动态晶化使晶体成核数目增多,从而更有利于小晶体的生成.

2.3 固体 ^{29}Si MAS NMR 表征

利用固体 ^{29}Si MAS NMR 谱考察了动态晶化条件下 SAPO-5 分子筛晶化过程中硅原子化学环境的变化. 在样品 SAPO-5-140-1 的 ^{29}Si MAS NMR 谱中(图 4 谱线 a), $\delta -99\sim -123$ 范围内的振动可归属为 Si(2Al), Si(1Al)和 Si(0Al)的硅环境,其中 Si(0Al)的振动中心位于 $\delta -112$, Si(1Al)的振动中心位于 $\delta -101$. 在样品 SAPO-5-140-2 的 ^{29}Si MAS NMR 谱(图 4 谱线 b)中 Si(1Al)的振动中心移动到 $\delta -105$ 处,同时在 $\delta -95$ 处出现新的振动,可归属为 Si(2Al)的硅环境. 在样品 SAPO-5-140-3 的 ^{29}Si MAS NMR 谱(图 4 谱线 c)中,硅环境的化学位移范围扩大至 $\delta -87\sim -127$. 其中 $\delta -99\sim -127$ 处的振动可归属为 Si(2Al), Si(1Al)和 Si(0Al)的硅环境,主峰位置由原来的 $\delta -112$ 移动到 $\delta -113$. $\delta -92$ 处出现的新峰可归属为 Si(3Al)的硅环境^[25]. 可见,随着晶化时间的延长,硅原子与更多的铝原子键连,形成了更加丰富的硅化学环境.

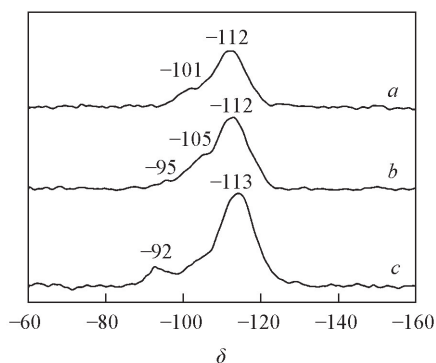


Fig.4 Solid-state ^{29}Si MAS NMR spectra of SAPO-5-140-1(a), SAPO-5-140-2(b), and SAPO-5-140-3(c)

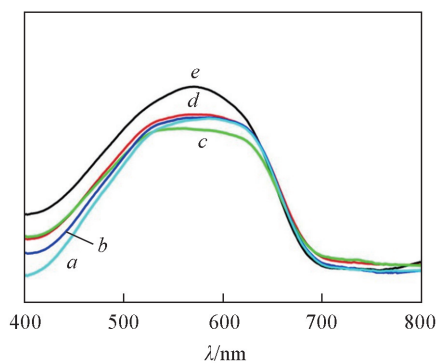


Fig.5 UV-Vis spectra of CoSAPO-5 samples prepared under static and rotating conditions

a. CoSAPO-5-Static-24; b. CoSAPO-5-140-3; c. CoSAPO-5-140-4; d. CoSAPO-5-140-12; e. CoSAPO-5-140-24.

2.4 紫外光谱(UV)、原子发射光谱(ICP)与相对结晶度表征

图 5 为静态与动态条件下合成的 CoSAPO-5 分子筛的 UV 谱图, $400\sim 700\ \text{nm}$ 之间的宽峰可归属为 Co^{2+} 的特征峰. 由 ICP 表征结果(表 1)可见, 样品 CoSAPO-5-Static-24 的 Co^{2+} 含量为 0.421% , 样品 CoSAPO-5-140-3, CoSAPO-5-140-4, CoSAPO-5-140-12 和 CoSAPO-5-140-24 的 Co^{2+} 含量分别为 0.545% , 0.696% , 0.711% 和 0.738% . 在 $140\ \text{r}/\text{min}$ 转速条件下, 随着晶化时间的延长, Co^{2+} 含量也逐渐增大. 样品 CoSAPO-5-Static-24 的 Co^{2+} 含量小于样品 CoSAPO-5-140-3, 这是因为在 $140\ \text{r}/\text{min}$ 转速条件下, 样品 CoSAPO-5-140-3 的晶粒尺寸更小, 这有利于离子交换反应时 Co^{2+} 的进入, 因此 $140\ \text{r}/\text{min}$ 转速条件下样品的 Co^{2+} 含量更大. 由 XRD 谱图 2θ 为 7.3° , 12.7° , 14.7° , 19.6° , 20.9° , 22.3° , 24.6° , 25.8° , 28.9° , 29.9° , 33.5° , 34.4° , 36.9° 和 37.6° 处的峰为参考峰, 计算所得样品的相对结晶度数据列于

Table 1 ICP characterization results of CoSAPO-5 samples

Sample	Mass fraction of Co(%)	Sample	Mass fraction of Co(%)
CoSAPO-5-Static-24	0.421	CoSAPO-5-140-12	0.711
CoSAPO-5-140-3	0.545	CoSAPO-5-140-24	0.738
CoSAPO-5-140-4	0.696		

表 2. 在 140 r/min 转速条件下动态晶化 3 h 的样品(SAPO-5-140-3)的相对结晶度(81.1%)较静态条件下晶化 24 h 的样品(SAPO-5-Static-24, 76.7%)还要高,表明在高转速条件下 SAPO-5 的晶化速率明显加快.

Table 2 Relative crystallinity of SAPO-5 samples prepared under rotation and static conditions

Sample	Relative crystallinity(%)	Sample	Relative crystallinity(%)
SAPO-5-Static-24	76.7%	SAPO-5-140-12	96.3%
SAPO-5-140-3	81.1%	SAPO-5-140-24	100%
SAPO-5-140-4	87.5%		

2.5 催化反应结果

2.5.1 CoSAPO-5 分子筛催化 α -蒎烯的空气环氧化 表 3 比较了不同 CoSAPO-5 分子筛催化 α -蒎烯的空气环氧化反应结果. 由表 3 可见,静态水热合成条件下,样品 CoSAPO-5-Static-24 的催化活性最优,可实现 83.3%的 α -环氧蒎烷产率;56 r/min 转速条件下,CoSAPO-5-56-24 的催化活性最优,可实现 85.1%的 α -环氧蒎烷产率;120 r/min 转速条件下,各催化剂催化活性和选择性近似, α -环氧蒎烷产率约为 87%;140 r/min 转速条件下,样品 CoSAPO-5-140-3 即可实现 89.0%的 α -环氧蒎烷产率.与传统静态水热晶化模式相比,动态晶化反应时间被显著缩短,不仅节能、环保,同时降低了催化剂的合成成本.

与静态合成的分子筛前驱体 SAPO-5-Static-24 相比,动态合成的 SAPO-5-140-3 因具有更小的晶粒尺寸,有利于合成较高 Co^{2+} 交换的 CoSAPO-5-140-3 催化剂,使催化剂暴露出更多的活性位点,促进底物和氧分子形成过渡态,从而促进催化反应的进行.与催化剂 CoSAPO-5-140-3 的 Co 含量(0.55%)相比,虽然催化剂 CoSAPO-5-140-12 的 Co^{2+} 含量更高(0.71%),但不利于 Co^{2+} 的高度分散,有效活性位含量并未显著提高.因此,催化剂 CoSAPO-5-140-3 与 CoSAPO-5-140-12 的催化活性近似.

Table 3 Epoxidation of α -pinene with air over various CoSAPO-5 catalysts*

Catalyst	Conversion(%)	Selectivity(%)	Yield(%)
CoSAPO-5-Static-8	15.3	92.3	14.6
CoSAPO-5-Static-12	19.2	92.6	17.7
CoSAPO-5-Static-24	90.2	92.4	83.3
CoSAPO-5-56-8	22.6	92.9	21.0
CoSAPO-5-56-12	91.5	92.2	84.4
CoSAPO-5-56-24	92.1	92.5	85.1
CoSAPO-5-120-3	93.7	92.3	86.5
CoSAPO-5-120-4	93.9	92.4	86.8
CoSAPO-5-120-8	94.3	92.2	86.9
CoSAPO-5-120-12	93.8	92.5	86.8
CoSAPO-5-140-3	96.5	92.2	89.0
CoSAPO-5-140-4	96.3	92.3	88.9
CoSAPO-5-140-8	95.9	92.1	88.3
CoSAPO-5-140-12	96.0	92.2	88.5

* Reaction conditions: α -pinene: 3 mmol; DMF: 10.0 g; m_{cat} : 100 mg; CHP: 0.3 mmol; reaction time: 5 h; reaction temperature: 90 $^{\circ}\text{C}$; flow rate of dry air: 40 mL/min.

2.5.2 溶剂类型、催化剂用量、反应温度和反应时间对催化 α -蒎烯空气环氧化的影响 以 CoSAPO-5-140-3 为催化剂,分别考察了不同溶剂类型、催化剂用量、反应温度和反应时间对催化 α -蒎烯空气环氧化反应的影响.

图 6(A) 比较了不同溶剂对催化 α -蒎烯空气环氧化反应的影响. 结果表明,酰胺类溶剂 DMF 展现出很好的催化活性,转化率为 96.5%, α -环氧蒎烷的产率为 89.0%;该催化剂在吡啶体系中无活性;对于极性溶剂 1,4-二氧六环、乙酰丙酮和甲基异丁基酯,1,4-二氧六环表现出较高的活性, α -蒎烯的转化率达到 94.5%,但 α -环氧蒎烷的选择性较差,仅为 52.4%,在其它 2 个溶剂中催化活性则很差.这可能是因为 DMF 强的配位 Co^{2+} 和 O_2 的能力促使 O_2 分子活化形成一种活性中间体,该中间体进一步与 α -蒎烯反应生成 α -环氧蒎烷.

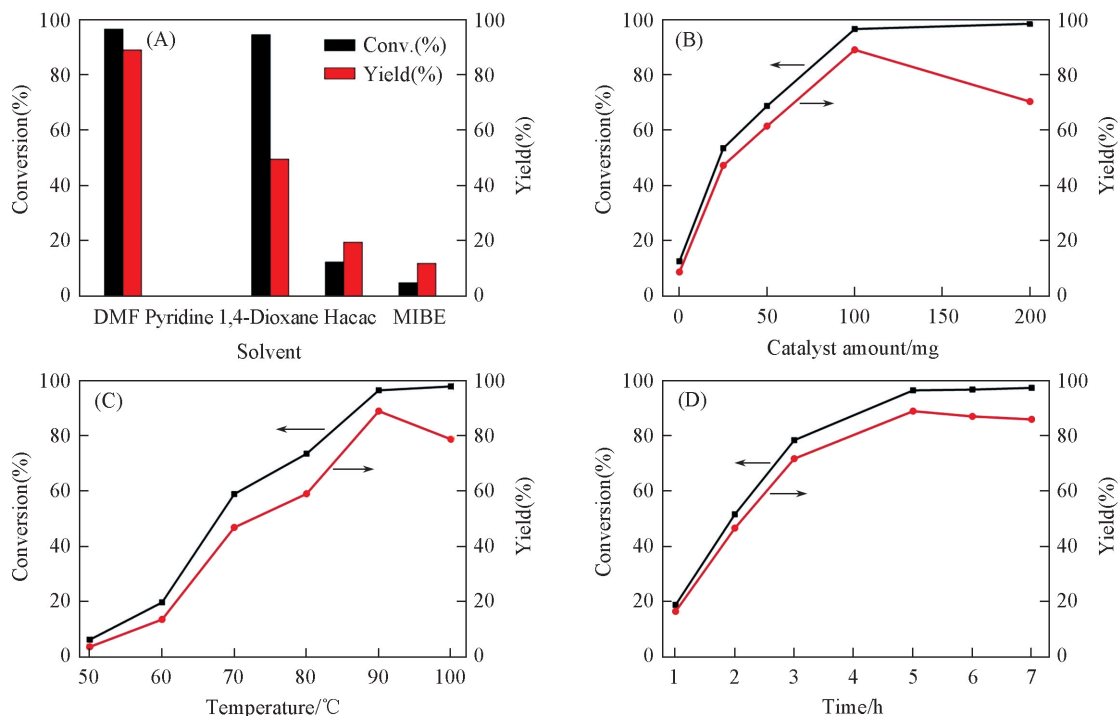


Fig.6 Effects of solvent (A), catalyst amount (B), reaction temperature (C) and time (D) on the epoxidation of α -pinene over CoSAPO-5-140-3

Reaction conditions: α -pinene: 3 mmol; solvent: 10.0 g; flow rate of dry air: 40 mL/min; catalyst: 0—200 mg; CHP: 0.3 mmol; reaction temperature: 50—100 °C; reaction time: 1—7 h.








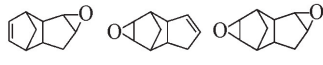
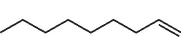
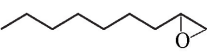
图 6(B) 示出了催化剂用量对催化 α -蒎烯空气环氧化反应的影响. 当未加入催化剂时, α -蒎烯的转化率为 12.5%, 产率仅为 8.6%; 随着催化剂用量的增加, 转化率和产率也随之增加, 当催化剂用量为 100 mg 时, 二者达到最佳值, α -蒎烯的转化率为 96.5%, α -环氧蒎烷的产率为 89.0%; 当进一步增加催化剂用量, 达到 200 mg 时, 转化率则略微增加, 为 98.4%, 但是产率显著降低, 仅为 70.3%. 其原因是催化活性中心的增加使环氧产物与活性中心接触的机率也显著增加, 产物发生异构化或过度氧化, 从而使产率明显降低.

图 6(C) 示出了反应温度对催化 α -蒎烯空气环氧化反应的影响. 当反应温度为 50 °C 时, 转化率仅为 6.3%, 产率为 3.7%; 随着反应温度的增加, 催化活性逐渐增加, 产物 α -环氧蒎烷的产率也随之逐渐增加; 当反应温度为 90 °C 时, 二者达到最佳值, α -蒎烯的转化率为 96.5%, 产率为 89.0%. 当反应温度继续提高到 100 °C 时, 转化率提高到 97.9%, 但是 α -环氧蒎烷的产率下降到 78.8%. 这可能是由于温度超过最佳反应温度后, 产物 α -环氧蒎烷发生了进一步氧化反应和异构化反应的速率大大加快, 从而使产率降低.

图 6(D) 示出了反应时间对催化 α -蒎烯空气环氧化反应的影响. 当反应时间为 1 h 时, α -蒎烯的转化率为 18.9%, 产率为 16.5%; 随着反应时间的延长, 催化活性也随之提高; 反应 5 h 后, 产率达到最大值, α -蒎烯的转化率为 96.5%, α -环氧蒎烷的产率为 89.0%; 进一步延长反应时间, 转化率略微增大, 但是产率却下降了. 这是由于随着反应时间延长, 产物 α -环氧蒎烷发生了异构化反应和过度氧化反应, 从而导致产率降低.

2.5.3 CoSAPO-5 催化其它烯烃的空气环氧化反应 将烯烃底物分子扩展, 考察了 CoSAPO-5-140-3 的催化性能. 由表 4 可见, 该催化剂对苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和环辛烯均表现出很好的催化活性, 苯乙烯的转化率为 98.6%, 选择性为 83.7%, 环氧产率为 82.5%; α -甲基苯乙烯的转化率为 84.4%, 选择性为 85.1%, 环氧产率为 71.8%; 环辛烯的转化率为 61.8%, 选择性为 100%, 环氧产率为 61.8%. 但是, 当底物的分子量进一步增大时, 二聚环戊二烯的环氧产物包括单环氧和双环氧, 二聚环戊二烯的转化率为 42.5%, 选择性为 62.5%, 产率仅为 26.6%; 1-癸烯转化率只有 4.1%. 这是由于随着分子量的增

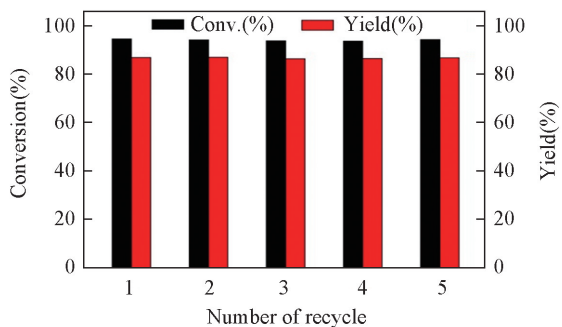
Table 4 Epoxidation of different substrates over Co-SAPO-5-140-3 catalysts^a

Alkene	Epoxide	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
		98.6	83.7	82.5
		84.4	85.1	71.8
		61.8	100	61.8
		42.5 ^b	62.5 ^b	26.6
		4.1	100	4.1

a. Reaction conditions: alkene: 3 mmol; DMF: 10.0 g; catalyst: 100 mg; CHP: 0.3 mmol; time: 5 h; temperature: 90 °C; flow rate of air: 40 mL/min; b. the conversion and selective include mono- and di-epoxidation.

大, 受分子筛孔道尺寸的限制, 使底物难以与活性中心接触, 因此反应活性会显著降低。

2.5.4 CoSAPO-5 催化剂的循环使用性 图 7 示出了催化剂 CoSAPO-5-140-3 的循环再生实验结果. 可见, CoSAPO-5-140-3 催化剂在经过 5 次重复使用后, 仍保持优异的催化活性和环氧产物的选择性. α -蒎烯转化率稳定在 93.6%~94.5% 之间, 环氧产物产率稳定在 86.3%~86.9% 之间, 表明此催化剂是稳定、可多次重复使用的多相催化剂。

**Fig.7** Recycling tests of CoSAPO-5-140-3 catalyst

Reaction conditions: α -pinene: 3 mmol; DMF: 10.0 g; catalyst: 100 mg; CHP: 0.3 mmol; time: 5 h; temperature: 90 °C; flow rate of air: 40 mL/min.

3 结 论

从催化剂的高效合成出发, 通过对静态水热和动态水热 2 种合成路线的对比研究发现, 转动水热晶化模式可显著缩短分子筛前驱体 SAPO-5 的成核时间和晶化时间, 在反应凝胶 [$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{TEA}/\text{HAc}/\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1.0:1.1:1.0:14.0:17.0:250] 体系下, 转速为 120~140 r/min 时分子筛前驱体的晶化效率最高, 远高于静态水热晶化模式; 同时, 动态水热晶化模式可以有效减小晶粒尺寸并提高晶粒尺寸分布的均一性, 当转速为 140 r/min 时, 六边形晶体边长约 3 μm , 仅为静态条件下合成样品的 1/3. 合成的 SAPO-5 分子筛前驱体经焙烧、钴离子交换后制得 CoSAPO-5 分子筛催化剂, 将其用于催化 α -蒎烯与空气环氧化反应制 α -环氧蒎烷. 通过对催化剂和催化反应条件的筛选和优化, 获得最优催化反应体系, α -蒎烯转化率可达 96.5%, α -环氧蒎烷产率可达 89.0%. 底物扩展研究表明, 优选催化剂 CoSAPO-5-140-3 对苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和环辛烯也表现出优异的催化活性; 此催化剂经过 5 次循环使用后, 仍能保持优异的催化活性, 表明该催化剂是稳定、高效、可多次重复使用的多相催化剂。

参 考 文 献

- [1] Xia Q. H., Ge H. Q., Ye C. P., Liu Z. M., Su K. X., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1603—1662
- [2] Chu X., Zhou D., Li D., Xia K., Gan N., Lu X. H., Nie R. F., Xia Q. H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2016**, 230, 166—176
- [3] Kubička D., Kubičková I., Čejka J., *Catal. Rev.*, **2013**, 55, 1—78
- [4] Monteiro J., Veloso C., *Top. Catal.*, **2004**, 27, 80—169
- [5] Milchert E., Goc W., Meissner E., Myszkowski J., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1994**, 61(3), 251—254
- [6] Solati Z., Hashemi M., Ebrahimi L., *Catal. Lett.*, **2011**, 141, 163—167
- [7] Li K., Zhou D., Deng J. J., Lu X. H., Xia Q. H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, 387, 31—37
- [8] Zhou D., Zhang T. J., Xia Q. H., Zhao Y. R., Lv K. X., Lu X. H., Nie R. F., *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 4966—4972

- [9] Wang L., Sun J., Meng X. J., Zhang W. P., Zhang J., Pan S. X., Shen Z., Xiao F. S., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2012—2014
- [10] Qi B., Lu X. H., Zhou D., Xia Q. H., Tang Z. R., Fang S. Y., Pang T., Dong Y. L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 322, 73—79
- [11] Shan Z. C., Wang H., Meng X. J., Liu S. Y., Wang L., Wang C. Y., Li F., Lewis J. P., Xiao F. S., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1048—1050
- [12] Tang B., Lu X. H., Zhou D., Lei J., Niu Z. H., Fan J., Xia Q. H., *Catal. Commun.*, **2012**, 21, 68—71
- [13] Wei X. L., Lu X. H., Zhang T. J., Chu X., Zhou D., Nie R. F., Xia Q. H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2015**, 214, 80—87
- [14] Zhou D., Tang B., Lu X. H., Wei X. L., Li K., Xia Q. H., *Catal. Commun.*, **2014**, 45, 124—128
- [15] Wang Z., Yu J. H., Xu R. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1729—1741
- [16] Chang X. W., Yan W. F., Shi W., Xu R. R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(1), 12—18(常晓文, 闫文付, 师唯, 徐如人. 高等学校化学学报, **2018**, 39(1), 12—18)
- [17] Liu R., Zha F., Yang A. M., Chang Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(5), 964—971(刘蓉, 查飞, 杨爱梅, 常玥. 高等学校化学学报, **2016**, 37(5), 964—971)
- [18] Liu N., Wang J. Q., Chen B. H., Li Y. X., Zhang R. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(10), 1817—1825(刘宁, 王继琼, 陈标华, 李英霞, 张润铎. 高等学校化学学报, **2016**, 37(10), 1817—1825)
- [19] Li Y., Yu J. H., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 7268—7316
- [20] Xu R. R., Pang W. Q., Yu J. H., Huo Q. S., Chen J. S., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*, John Wiley & Sons, (Asia) Pte Ltd., **2007**
- [21] Zhou D., Chen L., Yu J. H., Li Y., Yan W. F., Deng F., Xu R. R., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4391—4397
- [22] Zhou D., Lu X. H., Xu J., Yu A. A., Li J. Y., Deng F., Xia Q. H., *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 4160—4165
- [23] Xi D. Y., Sun Q. M., Chen X. X., Wang N., Yu J. H., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 11987—11989
- [24] Li M., Zeng C. F., Zhang L. X., *CrystEngComm*, **2012**, 14, 3787—3792
- [25] Shen W. L., Li X., Wei Y. X., Tian P., Deng F., Han X. W., Bao X. H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, 158, 19—25

Rapid Synthesis of CoSAPO-5 Zeolite and Efficiently Catalytic Epoxidation of α -Pinene with Air[†]

XIA Kun, WANG Yi, ZHOU Dan*, HUANG Zhe, WU Zhonghan, XIA Qinghua*

(Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials,
Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules,
Ministry of Education, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract A green catalytic reaction system with characteristic of high efficiency and energy saving for the synthesis of α -epoxy pinane by catalytic epoxidation of α -pinene with air was constructed. By using rotating hydrothermal route, the necessary time for crystal nucleation and growth of SAPO-5 was shortened distinctly, meanwhile the crystal size was decreased and the crystal size distribution became more uniform. Then, CoSAPO-5 catalyst was prepared by post treatment of SAPO-5 precursor. Under the investigation for various catalytic reaction conditions systematically, including solvent type, the amount of catalyst, reaction temperature, and reaction time, the optimal reaction system was established, under which the conversion of α -pinene can reach 96.5%, the yield of α -epoxy pinane can reach 89.0%, better than the best results reported. Moreover, CoSAPO-5 catalyst was also used in the catalytic epoxidation of other bulky alkene molecules. The recycling experiments indicate that CoSAPO-5 is an excellent heterogeneous recyclability catalyst.

Keywords Rotation hydrothermal synthesis; Zeolite; Catalytic epoxidation; α -Pinene; CoSAPO-5

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21571055, 21673069) and the Outstanding Youth Project of Natural Science Foundation of Hubei Province, China (No.2016CFA040).