

Co 取代介孔磷铝分子筛的合成、表征及催化性能

李新柱¹, 张记市²

(1. 南京理工大学 化工学院, 南京 210094;

2. 山东轻工业学院 轻化与环境工程学院, 济南 250353)

摘 要: 以十六烷基三甲基氯化铵为模板剂, 在碱性条件下采用水热晶化法合成 Co 取代介孔磷铝分子筛。研究溶剂种类和用量、反应温度、反应时间、催化剂用量以及 H_2O_2 和苯乙烯摩尔比等因素对反应的影响。催化性能测试表明: 该分子筛在苯乙烯氧化制苯甲醛反应中有很好的活性, 以乙腈为溶剂, 当 H_2O_2 和苯乙烯摩尔比为 3、催化剂用量为 5% 时, 在 70 °C 反应 4 h 后, 苯乙烯的转化率为 42.2%, 苯甲醛的选择性为 82.0%, 苯甲醛产率达到 34.6%。

关键词: 介孔磷铝分子筛; Co; 苯乙烯; 苯甲醛; 催化性能

中图分类号: TQ 426

文献标识码: A

Synthesis, characterization and catalytic performance of Co-substituted mesoporous aluminophosphate molecular sieves

LI Xin-zhu¹, ZHANG Ji-shi²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Light Chemistry and Environment Engineering,
Shandong Institute of Light Industry, Ji'nan 250353, China)

Abstract: The Co-substituted mesoporous aluminophosphate molecular sieve (Co-MAP) was prepared by hydrothermal crystallizing process under alkaline conditions using cetyltrimethylammonium chloride as the templating agent. The influences of solvents, reaction temperature, reaction time, amount of catalyst and mole ratio of H_2O_2 to styrene were also studied. The results show that, under the conditions of $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene})=3$, catalyst of 5%, reaction temperature of 70 °C and reaction time of 4 h, the conversion rate of styrene, the selectivity to benzaldehyde and the yield of benzaldehyde reach 42.2%, 82.0% and 34.6%, respectively.

Key words: mesoporous aluminophosphate molecular sieve; cobalt; styrene; benzaldehyde; catalytic performance

1982 年, WILSON 等^[1]在水热条件下首先合成了新型微孔磷铝分子筛, 这种分子筛由铝氧四面体和磷氧四面体严格有序交替排列而成, 其骨架接近中性。当骨架中 Al^{3+} 离子被低价过渡金属离子如 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 等取代时, 或 P^{5+} 离子被 Si^{4+} 离子取代后, 则产生酸性位, 也可产生氧化还原活性位, 成为潜在的催化材料, 已有多项离子引入磷铝分子筛的报道^[2-7], 并

表现出较好的催化性能, 如 CoAPO-20 ^[2], MAPO-36 ^[3], MAPO-5 ^[4] 和 SAO-11 ^[6] 等。其中 Co 由于其重要的工业应用, 如可用于烯烃环氧化^[8] 和环己胺氧化^[9] 等反应, 而被引入多种磷铝分子筛进行应用研究, 如 APO-5、APO-11、APO-18、APO-34 和 APO-44 等^[10]。但由于孔径的限制使微孔磷铝分子筛不能用于有较大分子参与的反应, 研究者曾尝试将 Co 引入介孔硅基分子筛

以解决该问题,如 MCM-41、MCM-48 和 SBA-1 等。硅基分子筛相对磷铝分子筛,其骨架网状结构更为致密,同时由于 Co^{2+} 与 Si^{4+} 离子半径及所带电荷的不同,使 Co^{2+} 在硅基分子筛中易形成氧化物团簇而影响催化活性^[11]。而介孔磷铝分子筛的出现提供了新的选择,目前已有过渡金属如 Fe、Cr 和 Mg 等取代介孔磷铝分子筛的报道^[12-14],但应用研究较少,也未见用于苯乙烯催化氧化反应的研究报道。因此,本文作者研究了 Co 取代介孔磷铝分子筛的合成与表征,并对其在苯乙烯氧化制苯甲醛反应中的催化性能进行了研究。

1 实验

1.1 试剂

磷酸(85%(质量分数),水溶液),四甲基氢氧化铵(25%,水溶液),乙酸 $\text{Co}(\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$,异丙醇铝,十六烷基三甲基氯化铵,苯乙烯,乙腈,丙酮,甲醇和叔丁醇均为 AR 级,水为蒸馏水。

1.2 分子筛的制备

首先将 3.46 g 磷酸用 10 mL 蒸馏水稀释,剧烈搅拌下加入 6.13 g 异丙醇铝,并持续搅拌 1 h 后,加入 14.40 g 十六烷基三甲基氯化铵并继续搅拌 1 h,最后缓慢滴入 10.94 g 四甲基氢氧化铵,并持续搅拌 48 h,形成均一凝胶液,凝胶组成为: $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{TMAC}):n(\text{TMAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:1:3:2:70$,最后将凝胶液于晶化釜中 80 ℃ 晶化 6 d。经过滤,蒸馏水洗涤后,在 80 ℃ 恒温箱中干燥 12 h,得到分子筛前驱体。前驱体焙烧时,先慢速升温至 250 ℃ 焙烧 1 h,再慢速升温至 550 ℃ 焙烧 5 h,制得介孔磷铝分子筛,记为 MAP。为合成 Co 取代介孔磷铝分子筛以乙酸钴代替部分异丙醇铝,凝胶液组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{CoO}):n(\text{TMAC}):n(\text{TMAOH}):n(\text{H}_2\text{O})=0.92:1:0.16:3:2:70$,焙烧后的分子筛记为 Co-MAP。

1.3 分子筛的表征

XRD 测试在日本理学 2308X 射线衍射仪上进行,扫描范围为 $0.8^\circ \sim 10^\circ$,电压为 27.5 kV,电流为 30 mA, Cu K_α 辐射。氮气吸附在 Quantachrom 公司的 CHEMBET3000 脉冲化学吸附仪上进行测定,在温度 77 K 下以 N_2 为吸附质,比表面积采用 BET 法计算,孔径分布用 BJH 法计算。FT-IR 测试使用 Shimadzu IR Prestige-21 型红外光谱仪,扫描范围为 $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4.0 cm^{-1} ,10 次扫描累加,KBr 压片制

样。紫外-可见光谱分析(UV-Vis)在 Shimadzu UV-2550 光度计上进行,参比样品为 BaSO_4 ,波长范围 200~800 nm。元素分析采用 TJAIRIS 1000 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)测定。

1.4 催化性能

催化反应在带有磁力搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶中进行,称取 2.08 g 苯乙烯和一定量的 H_2O_2 加入到相应体积的溶剂中,搅拌混合均匀并在水浴中加热至所需温度后,加入一定量催化剂,反应至一定时间。当反应完成后,溶液在高速离心机上离心 10 min,取上清液,用 Shimadzu GC-14C 型气相色谱仪进行分析,毛细管色谱柱 SGE AC1(60 m $\times$ 0.22 mm $\times$ 0.25 μm),柱温 120 ℃,检测器温度 180 ℃, N_2 为载气, FID 检测。并以苯乙烯转化率及苯甲醛的产率评价催化剂的催化活性。

2 结果与分析

2.1 表征

图 1 所示为 MAP 和 Co-MAP 的 XRD 谱。由图 1 可看出,取代前后的分子筛具有相似的图谱,仅在低角度区出现一个较宽的衍射峰,表明这些材料都具有介孔结构,同时也说明焙烧对分子筛晶体结构有一定的破坏作用。图 2 所示为分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的 N_2 吸附等温线。在图 2 中两者的低温 N_2 吸附等温线表现为典型 IV 型,并在相对压力较高的区域有吸附滞后环存在,呈现出介孔吸附特征^[15]。图 3 所示为分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的孔径分布曲线。由图 3 可看出,取代后的分子筛孔径变大,MAP 的孔径为

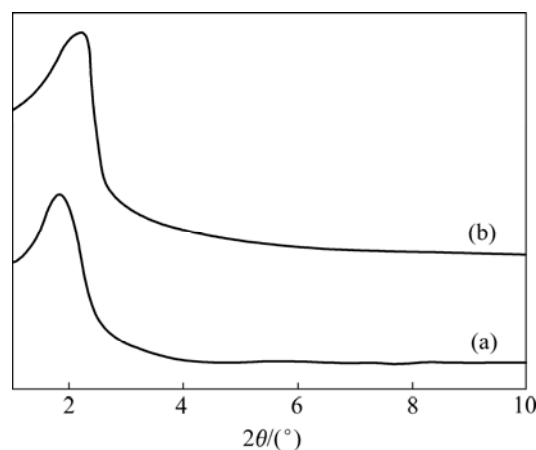


图 1 分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of MAP(a) and Co-MAP(b)

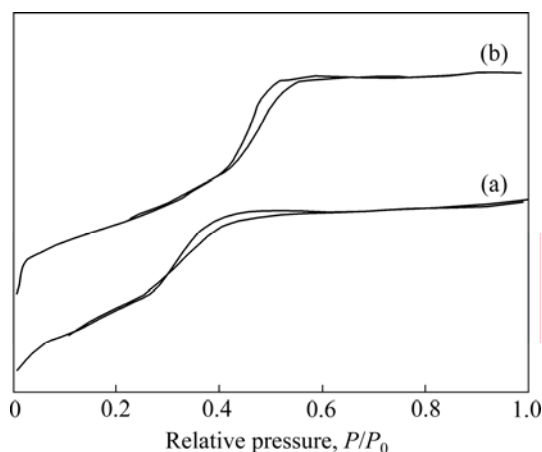
图 2 分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的 N_2 吸附等温线

Fig.2 Nitrogen isotherms of MAP(a) and Co-MAP(b)

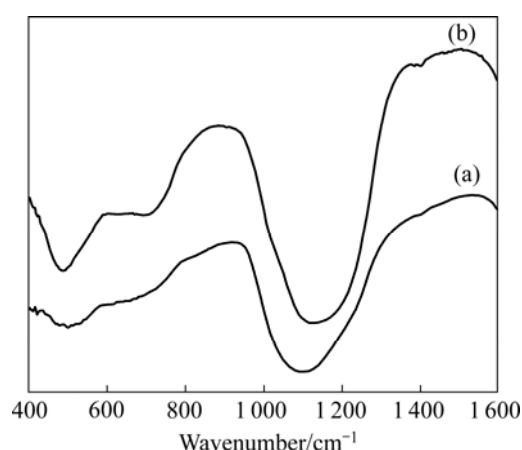


图 4 分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的 FT-IR 谱

Fig.4 FT-IR spectra of MAP(a) and Co-MAP(b)

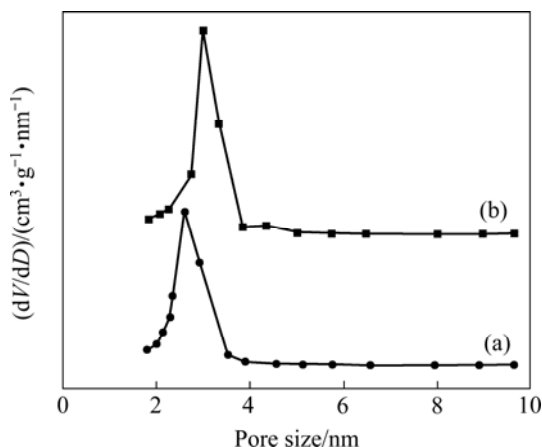


图 3 分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的孔径分布曲线

Fig.3 Pore size distribution curves of MAP(a) and Co-MAP(b)

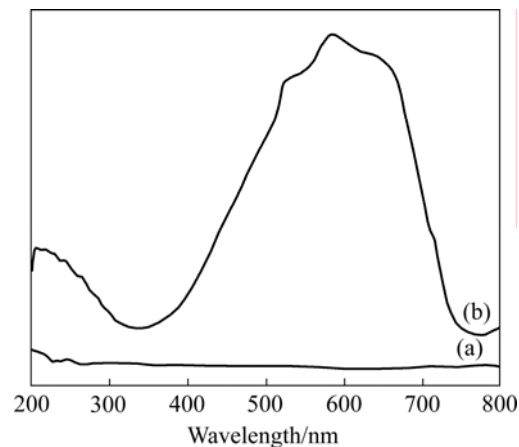


图 5 分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的 UV-Vis 谱

Fig.5 UV-Vis spectra of MAP(a) and Co-MAP(b)

2.6 nm, 而 Co-MAP 的孔径变为 3.0 nm, 这种现象是由 Co^{2+} 离子进入分子筛骨架而引起的。并且 Co^{2+} 离子取代对比表面积的影响也很大, MAP 的比表面积为 $861 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 Co-MAP 的比表面积为 $694 \text{ m}^2/\text{g}$ 。引起这种变化的原因主要如下: 一方面是由于 Co 的原子质量要大于 P 和 Al 原子的, 从而使比表面积数值变小; 另一方面可能是 Co^{2+} 离子的引入降低了分子筛的有序性, 进而导致比表面积减小。

图 4 所示为分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的红外谱。其中 490 cm^{-1} 附近的峰归于分子筛骨架的双环振动, 1110 cm^{-1} 附近的峰归于 AlO_4 和 PO_4 的不对称伸缩振动峰^[16]。在 Co-MAP 样品中对应于双环振动的峰向低波数方向移动至 487 cm^{-1} , 同时引入 Co^{2+} 离子后在 700 cm^{-1} 处出现较为明显的吸收峰, 而纯 MAP 在该处只有很弱的吸收峰, 这说明 Co^{2+} 离子的插入明显增强了 700 cm^{-1} 附近的吸收峰 相类似现象在 CoHMA

中也有报道^[17]。图 5 所示为分子筛样品 MAP 和 Co-MAP 的 UV-Vis 谱。由图 5 可看出, MAP 样品无明显紫外吸收峰, 而 Co-MAP 在 $500\sim 680 \text{ nm}$ 区域内存在较强的峰, 可归于配合物 $[CoO_4]^{2-}$ 中 Co^{2+} 离子的 $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ 电子跃迁^[10]。对于 $300\sim 400 \text{ nm}$ 区域内的峰, 有研究者将其归于骨架外 Co 氧化物或四配位 Co^{2+} 的扭曲变形^[18-19]。而 Co-MAP 在此区域无明显吸收峰, 这也表明在 Co-MAP 中 Co^{2+} 离子可能主要以四配位形式存在于骨架结构中。

2.2 催化苯乙烯氧化性能

表 1 所列为分子筛样品的结构参数和催化性能。由表 1 可看出, 纯磷铝分子筛对苯乙烯氧化反应的活性很低, 同未加催化剂的空白实验(苯乙烯转化率 3.9%)结果相近, 因此反应主要表现为 H_2O_2 本身对苯乙烯的氧化作用。而引入过渡金属的分子筛表现出较

表 1 MAP 和 Co-MAP 的结构参数和催化性能

Table 1 Structure parameters and catalytic activities of MAP and Co-MAP

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore size/nm	w(Co)/%	Styrene conversion/%	Benzaldehyde selectivity/%
MAP	861	2.6	0	4.1	42.8
Co-MAP	694	3.0	5.25	33.2	86.7

$n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene})=3$; $m(\text{catalyst})/m(\text{styrene})=5\%$; $V(\text{acetonitrile})/V(\text{styrene})=2$; 60 ; 3 h.

强的催化活性，苯乙烯转化率达到 33.2%，说明 Co^{2+} 是苯乙烯氧化反应的活性中心。

实验分别以乙腈、丙酮、甲醇和叔丁醇为溶剂考察 Co-MAP 介孔分子筛的催化活性(见表 2)。由表 2 可看出，在两种醇中的转化率较在酮中的高，但苯甲醛选择性较低。陈晓晖等^[20]认为，甲醇与叔丁醇不但作为反应的溶剂而且参与了反应，因此，促进苯乙烯氧化反应的进行，同时由于叔丁醇的空间位阻要大于甲醇，使得在甲醇中的转化率要大。但 Co-MAP 在乙腈中转化率最高，可能是部分乙腈与 H_2O_2 反应生成过亚氨酸 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{NH})-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ，促进氧化反应的进行^[21]。此外，乙腈对于苯乙烯具有良好的溶解性，使得苯乙烯能够很好地分散在溶剂中，与催化剂及 H_2O_2 充分混合，从而提高反应活性。

表 2 溶剂种类对苯乙烯氧化反应的影响

Table 2 Effect of solvents on oxidation of styrene

Solvent	Styrene conversion/%	Benzaldehyde selectivity/%	Benzaldehyde yield/%
Acetonitrile	33.2	86.7	28.8
Acetone	12.1	88.5	10.7
Methanol	25.5	76.3	19.5
tert-butanol	21.4	73.2	15.7

$n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene})=3$; $m(\text{Co-MAP})/m(\text{styrene})=5\%$; $V(\text{solvent})/V(\text{styrene})=2$; 60 ; 3 h.

反应温度(40~80)对苯乙烯氧化反应的影响如图 6 所示。由图 6 可看出，随着反应温度升高，苯乙烯转化率随之增加，苯甲醛选择性逐渐降低；但在 70~80 转化率增幅很小，苯甲醛选择性却有较大下降。出现这种现象可能与苯甲醛深度氧化有关，另外温度过高引起 H_2O_2 无效分解($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (1/2)\text{O}_2$)和苯乙烯聚合的加剧，也是一个重要因素。因此，在本实验条件下，反应控制在 70 左右为宜。

反应时间对苯乙烯氧化反应的影响如图 7 所示。由图 7 可看出，随着反应时间延长，苯乙烯转化率逐渐升高，对苯甲醛的选择性逐渐降低。结合产物的气

相色谱分析结果，产物中苯甲酸含量随反应时间增加略有增大，可以推测延长反应时间促进了苯甲醛的深度氧化，使苯甲醛选择性降低，并使其产率先增加后下降，在 4 h 达到最大。

催化剂用量对苯乙烯氧化反应的影响如图 8 所示。由图 8 可看出，随着催化剂用量的增加，表面活性位点增多，使苯乙烯转化率上升。但超过一定量后，

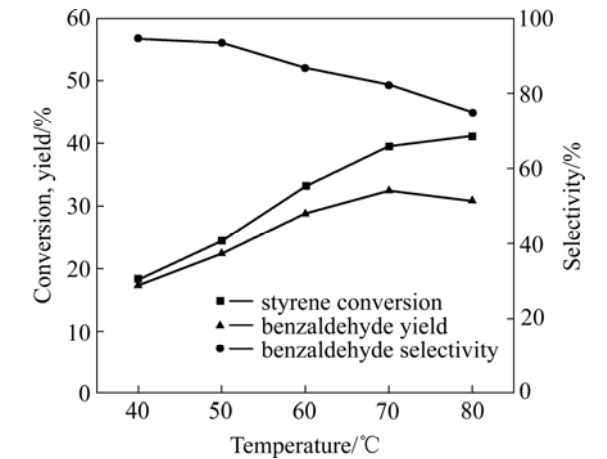


图 6 反应温度对苯乙烯氧化反应的影响
Fig.6 Effect of reaction temperature on oxidation reaction of styrene ($n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene})=3$; $m(\text{Co-MAP})/m(\text{styrene})=5\%$; $V(\text{acetonitrile})/V(\text{styrene})=2$; 3 h)

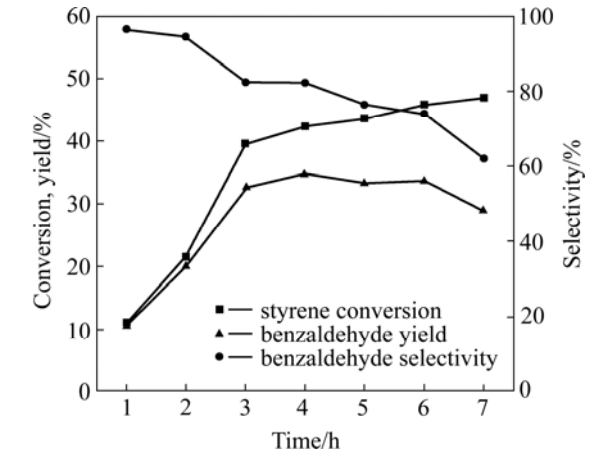


图 7 反应时间对苯乙烯氧化反应的影响
Fig.7 Effect of reaction time on oxidation reaction of styrene ($n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene})=3$; $m(\text{Co-MAP})/m(\text{styrene})=5\%$; $V(\text{acetonitrile})/V(\text{styrene})=2$; 70)

苯乙烯转化率反而下降, 这可能是过多的催化剂加速了 H_2O_2 的分解, 降低了 H_2O_2 的有效利用率。MAURYA 等^[22]认为, 增加催化剂用量同时增大了两种反应物吸附于催化剂不同颗粒的可能, 从而减少了反应机会, 使得苯乙烯转化率降低。而催化剂表面活性位点的增多, 也促进了苯甲醛的深度氧化, 表现在苯甲醛选择性随催化剂用量的增加而下降, 因此, 选择催化剂用量在 5% 较为适宜。

图 9 所示为 H_2O_2 和苯乙烯摩尔比对苯乙烯氧化反应的影响。由图 9 可看出, 随着 H_2O_2 与苯乙烯摩尔比增加, 苯乙烯转化率逐渐升高, 苯甲醛选择性逐渐降低。其中 H_2O_2 和苯乙烯摩尔比增至 4 时, 由于 30% H_2O_2 中水的稀释作用, 反应体系中氧化剂浓度增加不是很明显, 同时有研究^[23]表明催化剂活性位点与

水分子间存在的强烈吸附, 也可影响催化剂活性, 从而使苯乙烯转化率和苯甲醛选择性变化相对平缓。考虑苯甲醛产率, 选择 H_2O_2 与苯乙烯摩尔比为 3 比较好。

溶剂用量对苯乙烯氧化反应的影响如表 3 所示。由表 3 可看出, 溶剂用量对反应转化率和选择性影响很大, 当溶剂用量较少时, 苯乙烯转化率降低, 苯甲醛选择性也降低, 这可能是因为溶剂量过少苯乙烯溶解不充分, 因而参与反应的苯乙烯总量相对少, 使苯乙烯转化率偏低。虽然溶剂量少时, 溶液中反应物的浓度较高, 可促进苯乙烯和 H_2O_2 的反应, 但同时也促进了苯乙烯的聚合及苯甲醛的深度氧化, 并占相对优势, 使苯甲醛选择性降低。相反溶剂量的增加会对反应体系起到稀释作用, 从而降低了苯乙烯和 H_2O_2 与催化剂活性位点的接触几率, 导致转化率下降, 同时也抑制了苯乙烯的聚合及苯甲醛的深度氧化, 使苯甲醛选择性略有增加。

表 3 溶剂用量对苯乙烯氧化反应的影响

Table 3 Effect of solvent amount on oxidation reaction of styrene

$V(\text{acetonitrile})/V(\text{styrene})$	Styrene conversion/%	Benzaldehyde selectivity/%	Benzaldehyde yield/%
1	32.8	56.9	18.7
2	42.2	82.0	34.6
3	26.7	86.7	23.1

$n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene})=3$; $m(\text{Co-MAP})/m(\text{styrene})=5\%$; 70°C ; 4 h.

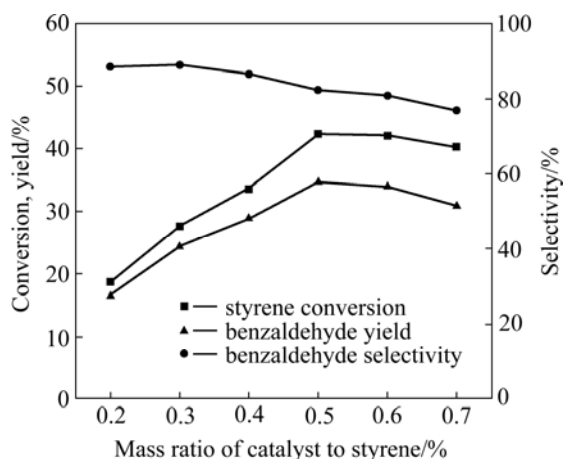


图 8 催化剂用量对苯乙烯氧化反应的影响

Fig.8 Effect of mass ratio of catalyst to styrene on oxidation reaction of styrene ($n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{styrene})=3$; $V(\text{acetonitrile})/V(\text{styrene})=2$; 70°C ; 4 h)

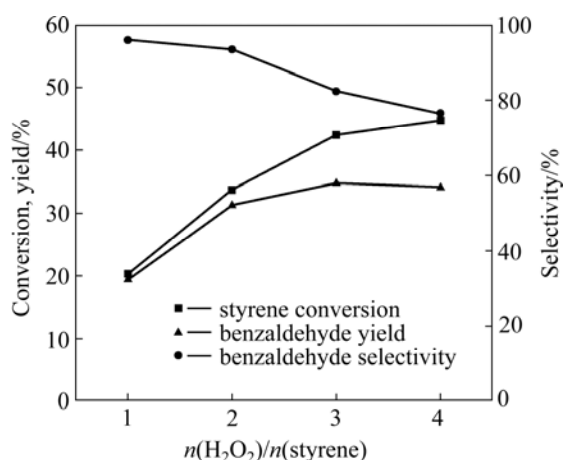


图 9 H_2O_2 /苯乙烯摩尔比对苯乙烯氧化反应的影响

Fig.9 Effect of mole ratio of H_2O_2 to styrene on oxidation reaction of styrene ($m(\text{Co-MAP})/m(\text{styrene})=5\%$; $V(\text{acetonitrile})/V(\text{styrene})=2$; 70°C ; 4 h)

3 结论

1) 采用水热晶化法可以合成磷铝分子筛和 Co 取代磷铝分子筛。合成的分子筛具有长程有序的介孔结构, Co^{2+} 离子可能主要以四配位的形式存在于分子筛骨架结构中。

2) Co-MAP 分子筛催化剂能有效催化苯乙烯氧化反应, 在反应温度 70°C , 乙腈为溶剂的条件下, 苯乙烯转化率为 42.2%, 苯甲醛选择性为 82.0%, 苯甲醛产率达到 34.6%, 具有很好的应用前景。

REFERENCES

- [1] WILSON S T, LOK B M, MESSINA C A, CANNAN T R, FLANIGEN E M. Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids[J]. Journal of

- the American Chemical Society, 1982, 104(4): 1146–1147.
- [2] ZHAO Rui-hua, DONG Mei, QIN Zhang-feng, WANG Jian-guo. Synthesis of small particle-sized CoAPO-5 and CoAPO-20 by surfactant-assisted method[J]. Materials Letters, 2008, 62(30): 4573–4575.
- [3] PRIYA S V, MABEL J.H, GOPALAKRISHNAN S, PALANICHAMY M, MURUGESAN V. Lewis acid metal ion-exchanged MAPO-36 molecular sieve: characterisation and catalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 290(1/2): 60–66.
- [4] GOPALAKRISHNAN S, VISWANATHAN K R, PRIYA S V, MABEL J H, PALANICHAMY M, MURUGESAN V. Lewis acid metal ion-exchanged MAPO-5 molecular sieves for solvent free synthesis of coumarin derivative[J]. Catalysis Communications, 2008, 10(10): 23–28.
- [5] KARANIKOLOS G N, GARCIA H, CORMA A, TSAPATSIS M. Growth of AlPO₄-5 and CoAPO-5 films from amorphous seeds[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 115(1/2): 11–22.
- [6] LOPEZ C M, ESCOBAR V, ARCOS M E, NOBREGA L D, YANEZ F, GARACIA L V. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of SAPO-11 obtained at low crystallization times and with low organic agent content[J]. Catalysis Today, 2008, 133/135: 120–128.
- [7] 孔黎明, 杨森林, 刘晓勤. FeAPO-5 分子筛的合成及其催化氧化水溶液中苯酚的性能[J]. 化工学报, 2008, 59(2): 348–353.
- KONG Li-ming, YANG Sen-lin, LIU Xiao-qin. Synthesis and activity of FeAPO-5 molecular sieve for catalytic oxidation of phenol in aqueous solution[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(2): 348–353.
- [8] POZZI G, MONTANARI F, QUICI S. Cobalt tetraarylporphyrin-catalysed epoxidation of alkenes by dioxygen and 2-methylpropanal under fluoruous biphasic conditions[J]. Chemical Communications, 1997, 1: 69–70.
- [9] SANKAR G, RAJA R, THOMAS J M. Redox solid catalysts for the selective oxidation of cyclohexane in air[J]. Catalysis Letters, 1998, 55: 15–23.
- [10] VERBERCKMOES A A, WECKHUYSEN B M, SCHOONHEYDT R A. Spectroscopy and coordination chemistry of cobalt in molecular sieves[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1998, 22(1): 165–178.
- [11] VINU A, DEDEEK J, MURUGESAN V, HARTMANN M. Synthesis and characterization of CoSBA-1 cubic mesoporous molecular sieves[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(6): 2433–2435.
- [12] SELVAM P, MOHAPATRA S K. Thermally stable trivalent iron-substituted hexagonal mesoporous aluminophosphate (FeHMA) molecular sieves: Synthesis, characterization, and catalytic properties[J]. Journal of Catalysis, 2006, 238(1): 88–99.
- [13] SHAIKH R A, CHANDRASEKHAR G, BISWAS K, CHOI J S. Tetralin oxidation over chromium-containing molecular sieve catalysts[J]. Catalysis Today, 2008, 132(1/4): 52–57.
- [14] KARTHIK M, VINU A, TRIPATHI A K, GUPTA N M, PALANICHAMY M, MURUGESAN V. Synthesis, characterization and catalytic performance of Mg and Co substituted mesoporous aluminophosphates[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 70(1/3): 15–25.
- [15] LUAN Zhao-hua, ZHAO Dong-yuan, HE He-yong, KLINOWSKI J, KEVAN L. Characterization of aluminophosphate-based tubular mesoporous molecular sieves[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(7): 1250–1259.
- [16] DONGARE M K, SABDE D P, SHAIKH R A, KAMBLE K R, HEGDE S G. Synthesis, characterization and catalytic properties of ZrAPO-5[J]. Catalysis Today, 1999, 49(1): 267–276.
- [17] MOHAPATRA S K, SELVAM P. Synthesis, characterization and catalytic properties of mesoporous cobalt aluminophosphate molecular sieves[J]. Topics in Catalysis, 2003, 22(1/2): 17–22.
- [18] FRACHE A, GIANOTTI E, MARCHESE L. Spectroscopic characterisation of microporous aluminophosphate materials with potential application in environmental catalysis[J]. Catalysis Today, 2003, 77(4): 371–384.
- [19] THOMSON S, LUCA V, HOWE R. Framework Co() in CoAPO-5[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, 1(4): 615–619.
- [20] 陈晓晖, 苏建峰, 魏可镁. 含Bi中空分子筛()苯乙炔氧化反应机理及条件的优化[J]. 化工学报, 2005, 56(5): 865–869.
- CHEN Xiao-hui, SU Jian-feng, WEI Ke-mei. Bi-Si mesoporous zeolites () Reaction mechanism and optimisation of reaction conditions in styrene oxidation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(5): 865–869.
- [21] HULEA V, MOREAU P. The solvent effect in the sulfoxidation of thioethers by hydrogen peroxide using Ti-containing zeolites as catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996, 113(3): 499–505.
- [22] MAURYA M R, CHANDRAKAR A K, CHAND S. Zeolite-Y encapsulated metal complexes of oxovanadium(), copper() and nickel() as catalyst for the oxidation of styrene, cyclohexane and methyl phenyl sulfide[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 274(1/2): 192–201.
- [23] PIERRILLA L B, SAUX C, CAGLIERI S C, BERTORELLO H R, BERCOFF P G. Catalytic activity and magnetic properties of Co-ZSM-5 zeolites prepared by different methods[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 347(1): 55–61.

(编辑 李艳红)