

钴负载的凹凸棒土催化剂的制备、表征及其催化氧化性能

张妍^{1,2}, 李臻¹, 孙伟¹, 夏春谷^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用浸渍法制备了一系列不同钴含量的凹凸棒土催化剂, 使用 X 射线衍射 (XRD), X 射线光电子能谱 (XPS) 和红外光谱 (IR), 详细研究了催化剂的构效关系, 结果表明钴和载体发生作用形成了 CoAl_2O_4 和 CoFe_2O_4 两种晶相. 研究了催化剂在无溶剂条件下对环己烯的催化氧化性能, 实验结果表明 Co-AT-1 (钴含量 0.46%) 催化剂对环己烯氧化表现出较好的催化活性. 催化剂的有效活性成分是 CoFe_2O_4 .

关键词: 凹凸棒土; 钴; 分子氧; 催化氧化; 环己烯氧化

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

将烯烃烯丙位选择氧化制得 α , β -不饱和酮是天然产物合成中一类非常重要的反应^[1~4], 尤其是环己烯的氧化产物 2-环己烯-1-酮是一种重要的医药中间体. 人们在环己烯的氧化方面作了大量的工作并已取得了很大的进展^[5~10], 然而大都集中在环氧化上, 对烯丙位氧化研究甚少, 而且文献所报道的大部分过程都存在着反应条件苛刻、环境不友好、转化率或选择性低等缺点. 随着环境立法的日趋完善和公众环保意识的不断加强, 开发一种新的环境友好的更高效的多相催化体系势在必行.

担载催化剂是将一种或多种活性成分沉积到具有高表面积的载体上, 使得催化剂的活性成份得以高分散从而阻止它们团聚. 凹凸棒土 (AT) 是一种天然的具有独特的层链状晶体结构的粘土矿物^[11], 凹凸棒土廉价易得, 储量丰富, 比表面积较大, 耐高温, 表现出优异的纳米效应、吸附活性和化学活性. 基于它的独特结构, 凹凸棒土已被广泛用作聚合物的过滤器^[12], 吸附剂^[13] 及药物修饰剂等^[14]. 然而到目前为止使用凹凸棒土作为载体用于环己烯氧化尚未见报道.

近年来, 关于金属和载体间的相互作用的研究报道日益增多. 众所周知, 金属和载体间特殊的相互作用会影响催化剂的表面性能, 进而影响它的催化活性. 比如, 在 Al_2O_3 载体担载金属钴的过程中,

钴离子会迁移到 Al_2O_3 的晶格中形成 CoAl_2O_4 化合物. 铁的氧化物和过渡金属氧化物或其碳酸盐发生固-固作用形成相应的铁氧体氧化物如 CoFe_2O_4 ^[15, 16]. CoAl_2O_4 已被用于催化许多反应^[17~19]. 而目前关于 CoFe_2O_4 的报道主要集中在研究材料的磁学性质上^[20, 21], CoAl_2O_4 和 CoFe_2O_4 用于催化环己烯氧化的研究至今还未见报道. 本文采用浸渍法制备了钴负载的凹凸棒土催化剂, 使用多种表征手段分析了催化剂的晶相结构. 结合实验室已有的工作^[22] 以环己烯的氧化为探针反应, 系统地研究了无溶剂条件下催化剂组成、反应温度、氧气压力、时间等因素对反应活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂用常规浸渍法制备. 将一系列不同浓度的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入到一定量的 AT 中, 浸渍过夜, 过滤后再用大量水洗涤, 393 K 干燥 12 h, 773 K 于空气中焙烧 2 h 制得了 Co-AT 催化剂. 依据不同的金属含量, 催化剂依次被记作 Co-AT-1 到 Co-AT-5, Co 含量由 ICP 电感耦合等离子体发射光谱测得, 分别为 0.44%, 0.57%, 2.82%, 4.01%, 17.14%. 参比材料 CoAl_2O_4 ^[23] 和 CoFe_2O_4 ^[24] 根据文献自行制备.

收稿日期: 2007-11-21; 修回日期: 2007-12-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20373082 和 No. 20625308).

作者简介: 张妍, 女, 生于 1980 年, 博士生.

* 通讯联系人, E-mail: cgxia@lzb.ac.cn.

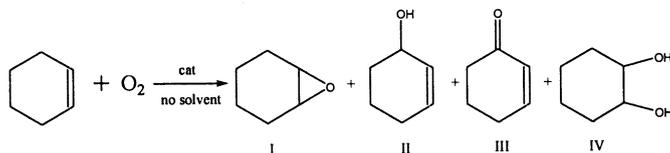
1.2 催化剂表征

采用 PHILIPS X'Pert Pro 型 X 射线多晶粉末衍射仪对样品进行物相分析, 靶材为 Cu K α ; 采用 VG ESCALAB 210 型光电子能谱仪测定催化剂的 XPS 谱图(使用 C2p 285.0eV 定标); 催化剂的 IR 谱图用 Nicolet Nexus 870 付里叶变换红外光谱仪测定, 用 Hitachi H-600 型透射电镜观测催化剂的微观形貌和粒子尺寸. 用 Hitachi180-80 型原子吸收光谱仪测量催化剂的金属含量.

1.3 催化剂活性评价

液相氧化环己烯在装有磁力搅拌和自动控温仪

的 30 mL 不锈钢高压反应釜中进行. 通常的方法是: 在反应釜中加入 15 mg 催化剂和 4.0 mL 环己烯(39.4 mmol), 向反应釜中充入一定压力的氧气后(在充气前先用氧气将反应釜置换三次), 在磁力搅拌下加热至预定温度并开始计时. 反应结束后, 反应釜自然冷却到室温缓慢放出剩余气体. 反应产物用 Agilent 6890/5973N 气相色谱/质谱联用仪进行定性分析, 用 Agilent 6820 气相色谱仪进行定量分析. 主要产物是环氧环己烷(I)、2-环己烯-1-醇(II)、2-环己烯-1-酮(III)、环己二醇(IV)(见 Scheme 1).



2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品 AT 和 Co-AT 的 XRD 表征结果见图 1. 对

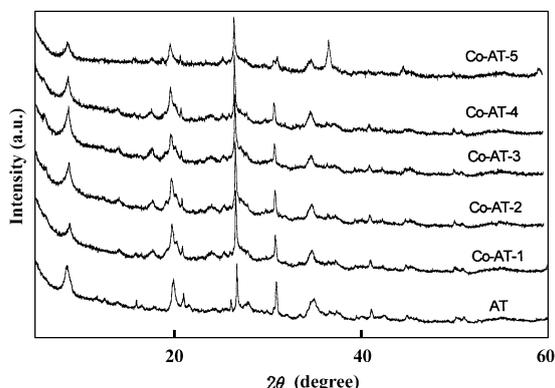


图 1 AT 和 Co-AT 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of AT and Co-containing AT

比载体 AT 和担载后的 Co-AT 催化剂 XRD 谱图, 发现担载后衍射峰形变宽, 这可能是因为 Co 进入了 AT 骨架中, 或者是 Co 与 AT 中的 Al 和 Fe 发生了作用. 在 Co-AT-1 到 Co-AT-5 的 XRD 谱图中, 无明显钴氧化物的特征峰, 这说明样品不存在钴氧化物晶相或是含量太低检测不到^[25]. 从 Co-AT-5 的谱图中看出, 在 31.3°、36.9°、44.4°、49°处出现了较强的 CoAl₂O₄尖晶石型的特征衍射峰, 这说明 Co 与 AT 中的 Al 发生了相互作用^[26~28]. 而在 Co-AT-1 到 Co-AT-4 的谱图中未出现 CoAl₂O₄的特征峰, 可能是因为它含量低且高分散. 从 Co-AT-1 到 Co-AT-5 的 XRD 谱图中还发现一个新的衍射峰, 其 2 θ 为

17.7°, 对应于 CoFe₂O₄的特征衍射峰^[29]. 而且随着负载量的增大, CoFe₂O₄衍射峰的强度先增强后减弱. 以上现象说明 Co 进入了 AT 骨架中, 而且 Co 与 AT 中的 Al 和 Fe 发生作用, 生成了 CoAl₂O₄和 CoFe₂O₄两种晶相.

2.2 XPS 分析

通过比较样品 Co-AT-1 与参比材料 Co₃O₄^[30], CoAl₂O₄^[30], 和 CoFe₂O₄^[31]中 Co 和 Fe 的电子结合能(表 1), 得出 Co-AT-1 样品的表面组成是 CoAl₂O₄和 CoFe₂O₄.

表 1 Co-AT-1 和参比材料的 XPS 结合能

Table 1 Binding energy of Co-AT catalysts and Co-containing reference materials

Sample	Co 2P _{3/2} (eV)	Fe 2P _{3/2} (eV)
Co-AT-1	782.0	712.6
Co ₃ O ₄ ^a	781.0	-
CoAl ₂ O ₄ ^b	782.2	-
CoFe ₂ O ₄ ^c	781.9	712.3

^a Pure Co₃O₄ reference value^[30]

^b Pure CoAl₂O₄ reference value^[30]

^c Pure CoFe₂O₄ reference value^[31]

由 XPS 给出的不同负载量 Co-AT 的表面原子浓度列于表 2. 随着 Co 含量的增加表面铁原子的浓度逐渐降低, 而表面 O 和 Al 原子浓度呈现相反的趋势, 这说明随着钴含量升高, Co 与 AT 中的 Fe 作用生成的 CoFe₂O₄从催化剂表面逐渐迁移到体相中, 而 Co 与 AT 中的 Al 作用生成的 CoAl₂O₄则易于在催化剂表面富集.

表2 不同负载量的 Co-AT 的表面原子浓度

Table 2 Surface atomic concentration of Co-AT catalysts derived from XPS

Sample	Surface atomic concentration (%)			
	Co	Fe	O	Al
Co-AT-1	1.509	3.713	63.513	5.257
Co-AT-2	1.625	3.020	62.501	5.369
Co-AT-3	2.306	2.935	63.962	5.654
Co-AT-4	2.472	2.198	65.179	5.680
Co-AT-5	3.172	2.074	65.268	5.727

2.3 IR 分析

为了进一步证实样品 Co-AT 的结构组成,我们分析了 AT 和 Co-AT 的 IR 谱图. 由图 2 可以看出,载体 AT 在 517 cm^{-1} 处的吸收峰随着 Co 含量的增加逐渐变弱直至消失, Si-O-Si 键的吸收峰从 1090 cm^{-1} 迁移到 1042 cm^{-1} , 而且 1042 和 475 cm^{-1} 的吸收峰的峰形变宽, 表明 Co 进入到 AT 骨架中^[32]. 在所有 Co-AT 样品中并未出现 Si-O-M⁺ 基团的特征振动吸收峰(960 cm^{-1})^[33], 说明不存在 Si-O-Co 键. CoFe_2O_4 的特征吸收峰(879 cm^{-1})

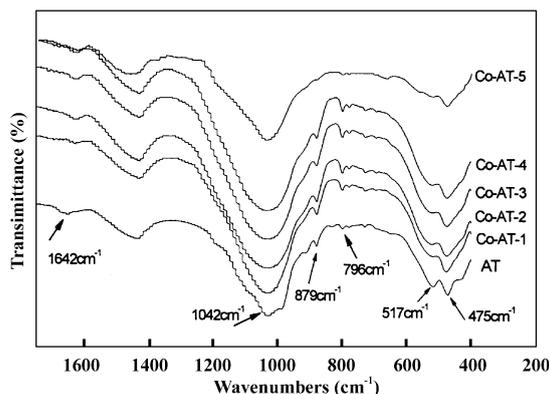


图2 AT 和 Co-AT 样品的 IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of AT and Co-AT

的强度随着 Co 含量的增加先增强后减弱^[34, 35], 这与 XRD 的结果一致. 在所有 Co-AT 催化剂中均没有 CoAl_2O_4 ($500, 555, 660\text{ cm}^{-1}$) 的特征吸收峰^[36], 有可能是被载体 AT 谱峰覆盖.

2.4 催化性能

2.4.1 不同催化剂的对比 实验表明(表3), 仅用载体 AT 做催化剂, 环己烯的转化率很低.

表3 不同催化剂对环己烯氧化的影响

Table 3 The oxidation of cyclohexene over different catalyst^a

Sample	Conversion (%)	Selectivity (%)			
		I	II	III	IV
Carrier	24.4	5.6	31.8	60.2	2.4
$\text{CoAl}_2\text{O}_4^b$	26.4	2.7	29.2	64.9	3.2
$\text{CoFe}_2\text{O}_4^c$	55.2	3.7	30.6	60.9	4.8
Co-AT-1	52.9	3.9	31.8	61.4	2.9

a. Reaction Conditions: temperature, $95\text{ }^\circ\text{C}$; pressure, 1.2 MPa O_2 ; time, 4 h; catalyst amount 15 mg, cyclohexene 39.4 mmol; b. Pure CoAl_2O_4 reference material^[23], 5.0 mg;

c. Pure CoFe_2O_4 reference material^[24], 5.0 mg

CoAl_2O_4 的催化活性与载体 AT 接近. 而 CoFe_2O_4 的催化活性远高于 CoAl_2O_4 , 与 Co-AT-1 相当. 因此可以认为 CoAl_2O_4 对环己烯的氧化具有很小的催化

作用, Co-AT-1 的主要催化活性成分是 CoFe_2O_4 .

2.4.2 金属含量的影响 从表4可以看出, 随着金属负载量的增加, 环己烯转化率先升高后下降,

表4 钴含量对催化活性的影响

Table 4 The effect of cobalt contents in the catalyst on the conversion and selectivity^a

Catalyst (Co content)	Conversion (%)	TON ^b	Selectivity (%)			
			I	II	III	IV
Co-AT-1 (0.44%)	52.9	18 632	4.4	31.8	61.4	2.4
Co-AT-2 (0.57%)	51.0	13 866	3.0	31.0	62.7	3.3
Co-AT-3 (2.82%)	58.8	3 231	1.3	30.4	63.1	5.2
Co-AT-4 (4.01%)	48.0	1 855	0.6	30.7	61.8	6.9
Co-AT-5 (17.14%)	46.1	417	0.7	29.4	63.6	6.3

a. Reaction Conditions: temperature, $95\text{ }^\circ\text{C}$; pressure, 1.2 MPa O_2 ; time, 4 h; catalyst amount 15mg; cyclohexene 39.4 mmol

b. Moles of substrate converted per mole of metal (Co) in the catalyst

这是因为钴含量升高, CoFe_2O_4 从催化剂表面迁移到体相中, CoAl_2O_4 在催化剂表面富集, 而催化反应发生在催化剂的表面, 催化剂的活性成分 CoFe_2O_4 在催化剂表面减少, 减小到一定程度引起催化剂活性下降. 而产物选择性的变化情况则各不相同: 环氧环己烷的选择性下降, 环己二醇的选择性在增加, 2-环己烯-1-醇和 2-环己烯-1-酮总的选择性基本保持不变. 其中 Co-AT-1 具有最高的转化数 18632. 考虑到催化效率我们选择 Co-AT-1 用于其它条件的考察.

2.4.3 氧压的影响 图3给出了不同氧压对环己

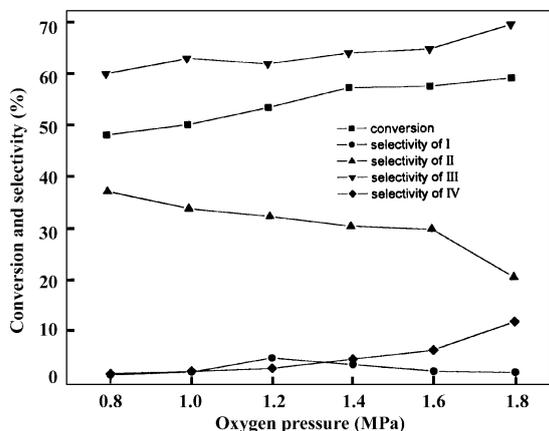


图3 氧压对环己烯转化率及产物选择性的影响

Fig.3 Effect of oxygen pressure on cyclohexane conversion and selectivity

Reaction Conditions: temperature, 95 °C; time, 4 h; catalyst amount 15mg, cyclohexene 39.4 mmol

烯氧化的影响. 随着氧压的增加, 环己烯的转化率和环己二醇的选择性逐渐增加, 而 2-环己烯-1-醇的选择性降低; 而 2-环己烯-1-酮的选择性受氧压影响不大; 环氧环己烷的选择性先升高后降低.

2.4.4 温度的影响 如图4所示, 升高反应温度有利于环己烯的转化, 环己烯的转化率升高了 41.7%. 就产物的选择性而言, 升高温度有利于 2-环己烯-1-酮和环己二醇的生成, 而 2-环己烯-1-醇的选择性随温度升高降低; 从 75 °C 升到 80 °C, 环氧环己烷的选择性升高, 继续升高温度, 其选择性降低, 当温度高于 95 °C 时, 就只能检测到极少量的环氧环己烷.

2.4.5 时间的影响 我们考察了反应时间对环己烯氧化的影响, 如图5所示. 随着反应时间的延长, 环己烯的转化率, 2-环己烯-1-酮及环己二醇的选择性都在增加, 而 2-环己烯-1-醇的选择性在下降. 反

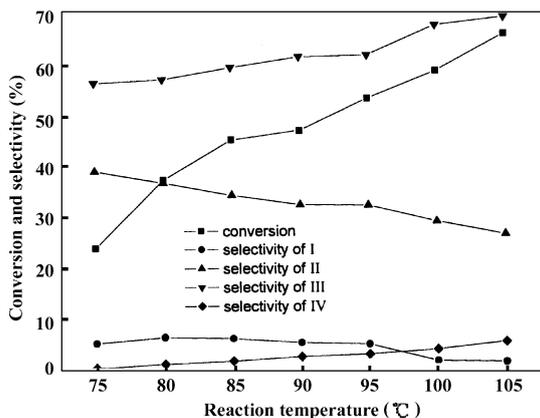


图4 温度对环己烯转化率及产物选择性的影响

Fig.4 Effect of temperature on cyclohexane conversion and selectivity

Reaction Conditions: pressure, 1.2 MPa O_2 ; time, 4 h; catalyst amount 15 mg, cyclohexene 39.4 mmol

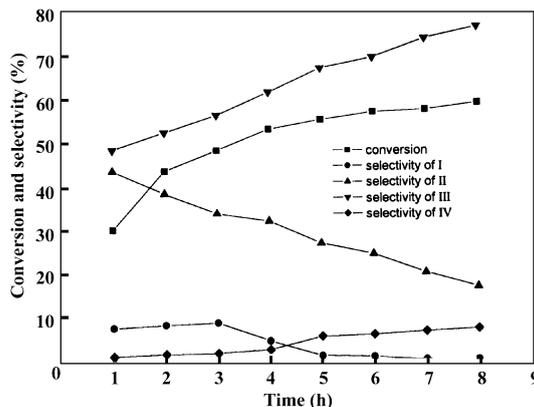


图5 反应时间对环己烯转化率和产物选择性的影响

Fig.5 Effect of time on cyclohexane conversion and selectivity

Reaction Conditions: pressure, 1.2 MPa O_2 ; temperature, 95 °C; catalyst amount 15 mg, cyclohexene 39.4 mmol

应在前 4 h 进行过程中, 环己烯转化较快, 而当反应进行到 5 h 后, 环己烯的转化率缓慢增加. 从图中还可以得出, 随着反应的进行, 环氧环己烷的选择性先增加后减小; 反应进行到 5 h 后, 只能检测到痕量的环氧环己烷.

2.4.6 催化剂的重复使用 为了考察催化剂的重复使用性, 在反应结束后, 催化剂通过过滤回收, 干燥后在相同条件下直接用于下一次反应. 实验结果表明(表5), 催化剂在重复使用四次后, 催化活性缓慢降低, 环己烯的转化率仅降低了 1.9%, 经 ICP 检测第一次循环后反应液中 Co 含量 0.02%, 第二次检测到的 Co 含量 0.01%, 第 3、4 次循环后

仅检测到痕量的 Co, 这说明催化剂的活性成分几乎没有流失, 说明 Co-AT-1 稳定性很好, 具有实用价值.

表 5 催化剂的重复使用

Table 5 Reuse of the catalyst

Recycle No.	Conversion (%)	Selectivity (%)			
		I	II	III	IV
Fresh	52.9	4.4	31.8	61.4	2.4
1	51.5	1.9	33.7	61.8	2.6
2	52.4	2.3	33.0	61.6	3.1
3	51.3	2.2	33.4	61.4	3.0
4	51.0	3.5	31.6	59.9	5.0

Reaction Conditions: pressure, 1.2 MPa O₂;
temperature, 95°C; catalyst amount 15 mg;
time, 4 h; cyclohexene 39.4 mmol

2.4.7 机理讨论 据文献报道^[22, 37-38], 用分子氧做氧源氧化环己烯时, 首先生成的是2-环己烯-1-过氧化氢, 如图6(step 1)所示. 2-环己烯-1-过氧化

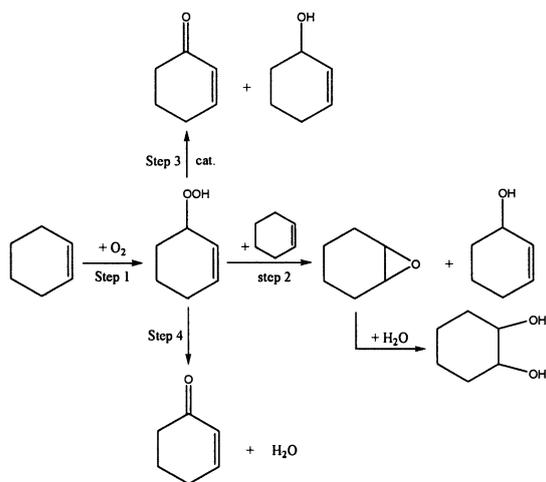


图 6 环己烯氧化机理

Fig. 6 The mechanism of cyclohexene oxidation

氢不稳定, 它可以按 step 2、step 3 或 step 4 分解. 从图 3~5 可以看出, 无论是增加氧压、升高反应温度还是延长时间, 环己烯的转化率和 1, 2-环己二醇的选择性都会增加. 这表明, 增加氧压、升高温度或延长反应时间均有利于 step 1 和 step 2 的反应. 而在本工作的实验条件下, 2-环己烯-1-酮的选择性比 2-环己烯-1-醇高得多. 这表明, 这些反应条件也利于 step 4 的反应, 而且 step 4 的反应速率比 step 2 快得多. 环氧环己烷与由 step 4 分解产生的水作用生成 1, 2-环己二醇, 但环氧环己烷不易水解, 因此 1, 2-环己二醇的收率很低. 环氧环己烷与 1, 2-环己二醇的选择性之和比 2-环己烯-1-醇小得

多, 说明 2-环己烯-1-过氧化氢也发生了 step 3 的分解. 基于以上给产物的选择性的结果得出 2-环己烯-1-过氧化氢的分解速率 step 4 > step 3 > step 2.

3 结 论

以凹凸棒土为载体, 采用浸渍法制备了 Co-AT 催化剂, 得出以下结论.

3.1 Co 与载体发生作用, 形成 CoAl₂O₄ 和 CoFe₂O₄ 两种晶相. 活性测试表明 CoFe₂O₄ 是有效的催化活性成分. 随着 Co 含量增加, CoFe₂O₄ 从表面迁入到体相中, CoAl₂O₄ 在表面上富集团聚, 导致催化活性下降.

3.2 在没有溶剂和任何添加剂的情况下用 Co-AT-1 催化环己烯氧化得到了很高的转化数和较好的选择性, 催化剂通过简单的回收可以重复使用 4 次.

参考文献:

- [1] Cainelli G, Cardillo G. Chromium Oxidation in Organic Chemistry, Springer Verlag, Berlin [M], 1984
- [2] Wiberg K B. Oxidation in Organic Chemistry, Academic Press, New York [M], 1965
- [3] Waters W A. Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, Methuen, London [M], 1964
- [4] Smith A B, Konopelski J P. *J. Org. Chem.* [J], 1984, **49**: 4 094 ~ 4 095
- [5] Tabushi I, Koga N. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1979, **101**: 6 456 ~ 6 458
- [6] Yamanaka I, Nakagaki K, Otsuka K, et al. *Chem. Lett.* [J], 1994, **9**: 911 ~ 917
- [7] Madhava R M, Punniyamurthy T, Javed I. *Tetra. Lett.* [J], 1995, **36**: 159 ~ 162
- [8] Noritaka M, Heiko W, Richard G F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1996, **114**: 15 ~ 28
- [9] Dai E, Pei S. *Catal. Today* [J], 1995, **26**: 3 ~ 11
- [10] a Sheldon R A. *J. Mol. Catal. A.* [J], 1996, **107**: 75 ~ 83
b Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李 臻), Chen Jing(陈 静). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271
- [11] Bradley W F. *Am. Miner.* [J], 1940, **24**: 405 ~ 410
- [12] Pan B L, Yue Q F, Ren J F, et al. *Poly. Test* [J], 2006, **25**: 384 ~ 391
- [13] Potgieter J H, Potgieter-Vermaak S S, Kalibantong P D. *Miner. Eng.* [J], 2006, **19**: 463 ~ 470

- [14] Viseras C, Lopez-Galindo A. *Appl. Clay Sci.* [J], 1999, **14**: 69 ~ 82
- [15] El-Shobaky G A, Abdalla F H A, Fouad Zikry A A. *Thermochim. Acta.* [J], 1996, **289**: 81 ~ 89
- [16] El-Shobaky H G. *Thermochim. Acta.* [J], 2000, **343**: 145 ~ 150
- [17] Liotta L F, Pantaleo G, Carlo G D, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2004, **52**: 1 ~ 10
- [18] Xiong H F, Zhang Y H, Liew K Y, Li J L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **231**: 145 ~ 151
- [19] Ivarez P M, Beltr n F J, Pocostales J P, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2007, **72**: 322 ~ 330
- [20] Rondinone A J, Samia A C S, Zhang Z J. *J. Phys. Chem. B* [J], 1999, **103**: 6 876 ~ 6 880
- [21] De Vicente J, Delgado A V, Gonzalez-Caballero F, *et al.* *Langmuir* [J], 2000, **16**, 7 954 ~ 7 961
- [22] Tong J H, Zhang Y, Xia C G, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **249**: 47 ~ 52
- [23] Maaz K, Mumtaz A, Hasanain S K, Ceylan A. *J. Magn. Magn. Mater.* [J], 2007, **308**: 289 ~ 295
- [24] Choa W S, Kakihana M. *J. Alloy. Compd.* [J], 1999, **287**: 87 ~ 90
- [25] Vo M, Borgmann D, Wedler G. *J. Catal.* [J], 2002, **212**: 10 ~ 21
- [26] Somjit B J, Panpranet J J, Goodwin J G. *J. Catal.* [J], 2001, **204**: 98 ~ 109
- [27] Ouahdi N, Guillemet S, Demai J J, *et al.* *Mater. Lett.* [J], 2005, **59**: 334 ~ 340
- [28] Xiong H F, Zhang Y H, Liew K Y, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **231**: 145 ~ 151
- [29] Liu X M, Fua S Y, Xiao H M, *et al.* *Physica B* [J], 2005, **370**: 14 ~ 21
- [30] Zsodos Z, Gucci L. *J. Phys. Chem.* [J], 1992, **99**: 9 393 ~ 9 400
- [31] Thimmaiah S, Rajamathi M, Singh N, *et al.* *J. Mater. Chem.* [J], 2001, **11**: 3 215 ~ 3 221
- [32] Chen C Y, Li H X, Davis M E. *Micro. Mater.* [J], 1993, **2**: 17 ~ 26
- [33] Laha S C, Mukherjee P, Sainkar S R, *et al.* *J. Catal.* [J], 2002, **207**: 213 ~ 223
- [34] Radwana N R E, El-Shobaky H G. *Thermochim. Acta.* [J], 2000, **360**: 147 ~ 156
- [35] Yue Z X, Zhou J, Li L T, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* [J], 2000, **208**: 55 ~ 60
- [36] Ivarez P M, Beltr n F J, Pocostales J P, Masa F J. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2004, **267**: 47 ~ 58
- [37] Liu Y Y, Murata K, Inaba M, *et al.* *Chem. Lett.* [J], 2004, **33**: 200 ~ 201
- [38] Yang Z W, Kang Q X, Ma H C, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **213**: 169 ~ 176

Preparation, Characterization and Catalytic Oxidation Performance of Co Supported Attapulgite Catalysts

ZHANG Yan^{1,2}, LI Zhen¹, SUN Wei¹, XIA Chun-gu¹

- (1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences Lanzhou 73000, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: A series of Co-AT (attapulgite) catalyst samples were prepared by wetness impregnation method. Detailed characterization was conducted by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Infrared spectra (IR), and the results indicated that there existed interaction between Co and support and which can lead to the formation of spinel of CoAl_2O_4 and CoFe_2O_4 . All catalysts were employed in the liquid-phase oxidation of cyclohexene with oxygen in the absence of any solvents or reducing agents. Among the catalysts tested, Co-AT-1 (0.46% Co) gives the best result, and it can be efficiently reused at least four times. The oxidation activity of catalysts could be mainly attributed to the presence of CoFe_2O_4 rather than CoAl_2O_4 resulting from characterization.

Key words: Attapulgite; Co; Molecular oxygen; Catalyst; Cyclohexene oxidation