

有机化工与催化

凹凸棒粘土负载 WO_3 催化环戊烯环氧化

岳莉, 赖仕全*, 薛晓茜, 陈莹, 赵雪飞, 高丽娟

(辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁鞍山 114051)

摘要:以钨酸钠为钨源,凹凸棒粘土(AT)为载体,采用浸渍法制备了凹凸棒粘土负载 WO_3 (WO_3/AT) 催化剂,采用 FT-IR 和 XRD 对其进行了表征。以 30% H_2O_2 为氧源,叔丁醇为溶剂,研究了凹凸棒粘土负载 WO_3 在环戊烯环氧化反应中的催化性能。结果表明, WO_3 与凹凸棒粘土载体中的金属离子(Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+}) 之间有强的相互作用,形成了 $M^+—O—W$ 键。反应的最佳工艺条件为:反应温度 308 K,反应时间 24 h,催化剂用量 1.5 g, WO_3 负载质量分数 40%,催化剂焙烧温度 823 K,焙烧时间 3 h。在此条件下,环戊烯环氧化物收率为 42.2%,环戊烯转化率为 96.3%。

关键词:有机合成化学;凹凸棒粘土; WO_3/AT 催化剂;环戊烯环氧化

doi:10.3969/j.issn.1008-1143.2010.02.013

中图分类号:TQ426.94;TQ231.2⁺² 文献标识码:A 文章编号:1008-1143(2010)02-0054-05

Epoxidation of cyclopentene catalyzed by attapulgite-supported WO_3

YUE Li, LAI Shiquan*, XUE Xiaoqian, CHEN Ying, ZHAO Xuefei, GAO Lijuan

(School of Chemical Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: Attapulgite supported WO_3 (WO_3/AT) catalyst was prepared using impregnation method, using sodium tungstate as the precursor and attapulgite clay (AT) as the carrier, and its structure was characterized by FT-IR and XRD. Catalytic behaviors of WO_3/AT for epoxidation of cyclopentene were investigated using 30% H_2O_2 as the oxidant and tert-butyl alcohol as the solvent. The experimental results showed that there was a strong interaction between WO_3 and metal cations (Mg^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+}) in the attapulgite carrier, forming $M^+—O—W$ bond. The optimum condition for the reaction and catalyst preparation was as follows: reaction temperature 308 K, reaction time 24 h, dosage of the catalyst 1.5 g, loadings of WO_3 = 40%, catalyst calcination temperature 823 K, catalyst calcination time 3 h. 1, 2-epoxycyclopentane (CPO) yield of 42.2% and cyclopentene (CPE) conversion of 96.3% were attained under the optimum condition.

Key words: organic synthesis chemistry; attapulgite; $WO_3/attapulgite$ catalyst; cyclopentene epoxidation

doi:10.3969/j.issn.1008-1143.2010.02.013

CLC number: TQ426.94; TQ231.2⁺² **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2010)02-0054-05

环氧化合物是有机合成的重要中间体,烯烃的环氧化反应是合成环氧化合物的重要途径^[1]。由于环氧化合物中含有三元氧环结构,化学性能活泼,在碱或酸催化剂的作用下,易与水、醇、氨、胺或羧酸等亲核物质发生开环加成反应,生成一系列重要的有机化合物,在石油化工、精细化工和有机合成等领域

域得到广泛应用^[2]。

随着石油化工的迅速发展和煤气化的普及,大量的环戊烯能从石油乙烯裂解的 C_5 馏分以及煤焦油中分离得到,对环戊烯下游产品的开发越来越受到关注^[3]。环戊烯催化氧化合成相应的醇、醛、酮和酸均有报道^[4-7],但关于其环氧化的研究文献较少^[8]。

收稿日期:2009-06-12;修回日期:2009-11-04

作者简介:岳莉,1976年生,女,辽宁省沈阳市人,讲师,研究方向为催化材料的制备及应用。

通讯联系人:赖仕全。E-mail:laishiquan@ustl.edu.cn

凹凸棒粘土(AT)是层链状结构的含水镁铝硅酸盐晶体矿物,是天然纳米材料,其晶体呈棒状或纤维状,理想化学式为 $(\text{Mg}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[9]}$ 。由于具有较大的比表面积、良好的稳定性且价格低廉,凹凸棒粘土是优良的催化剂载体。本文以凹凸棒粘土为载体,钨酸钠为钨源,采用浸渍法制备凹凸棒粘土负载 WO_3 (WO_3/AT) 催化剂,并以 30% H_2O_2 为氧源,叔丁醇为溶剂,研究其在环戊烯环氧化反应中的催化性能,考察 WO_3 负载量、 WO_3/AT 催化剂用量、反应时间、反应温度以及催化剂的焙烧温度和焙烧时间等因素对环戊烯催化环氧化反应的影响。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

凹凸棒粘土粉末,安徽明光粘土有限公司,化学组成为: $w(\text{SiO}_2) = 54.5\%$, $w(\text{MgO}) = 8.9\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5.9\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2.8\%$, $w(\text{CaO}) = 1.25\%$, $w(\text{TiO}_2) = 0.05\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) = 0.05\%$, $w(\text{K}_2\text{O}) = 1.24\%$, $w(\text{MnO}) = 1.0\%$;钨酸钠,分析纯,天津市化学试剂四厂;草酸,分析纯,沈阳市新城化工厂;环戊烯,纯度 $\geq 97\%$,成都科龙化工试剂厂; H_2O_2 , 30%,沈阳市东兴试剂厂;叔丁醇,分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司。

1.2 凹凸棒粘土的预处理

用溶液倾析法对凹凸棒粘土进行提纯。称取一定量的工业凹凸棒粘土置于烧杯,加入适量去离子水,室温超声搅拌 30 min,回流状态处理 6 h,得到凹凸棒粘土悬浮液。悬浮液静止沉降过夜,取上部悬浮液,离心分离,得到的固体物 378 K 真空干燥箱烘干,粉碎过筛,得到提纯凹凸棒粘土。

1.3 催化剂制备

将计量的钨酸钠溶于草酸水溶液,加入一定量的提纯凹凸棒粘土,搅拌下缓慢蒸干体系中大部分水,378 K 进一步蒸干水分,马弗炉 823 K 处理 3 h,得到凹凸棒粘土负载 WO_3 催化剂,表示为 WO_3/AT 。

1.4 催化剂表征

用北京第二光谱仪厂生产的 WQF-200 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)对 AT 和 WO_3/AT 催化剂的结构进行表征。用荷兰帕纳科公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相结构, $\text{CoK}\alpha$, 石墨单色滤光片,狭缝 $\text{SS } 2^\circ$, $\text{DS } 1^\circ$, $\text{RS } 6.6 \text{ mm}$,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA。采用北京海光仪器公司生产的 WLY100-1 型等离子体单道扫描光电直读光谱仪测定样品中钨含量和反应后溶液中钨溶脱量,阳极电压 3 000 V,阳极电流 0.7 A,栅极电流 125 mA,

冷却气 $11 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,辅助气 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,载气压力 0.07 MPa,溶液提升量 $1.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,观察高度为感应线圈上方 12 mm。

1.5 催化剂活性评价

环戊烯催化氧化反应在密闭的圆底烧瓶中进行。向烧瓶加入一定量制备的 WO_3/AT 催化剂,50 mL 叔丁醇溶剂,11 mL 的 30% H_2O_2 和 5 mL 环戊烯,一定温度进行反应。反应一定时间后,取反应液 5 mL,离心分离除去催化剂,采用美国惠普公司生产的 HP6890/5973 型气相色谱/质谱联用仪进行定性分析,用美国安捷伦公司生产的 Agilent 6890 型气相色谱仪进行定量分析。用高锰酸钾法测定 H_2O_2 含量。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR

凹凸棒粘土及 WO_3/AT 催化剂的红外分析谱图如图 1 所示。

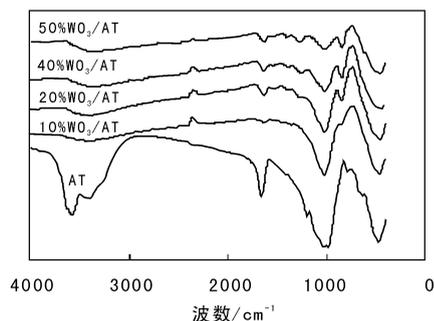


图 1 凹凸棒粘土及 WO_3/AT 的 FT-IR 谱图
Figure 1 FT-IR spectra for attapulgite and WO_3/AT

从图 1 可以看出,凹凸棒粘土晶格中的金属离子(Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+})上的羟基伸缩振动峰位于 3616 cm^{-1} ,而其弯曲振动峰位于 788 cm^{-1} ^[10]。 3580 cm^{-1} 、 3560 cm^{-1} 、 3400 cm^{-1} 和 3267 cm^{-1} 的吸收峰归因于粘土中结晶水和吸附水的羟基伸缩振动,而 1650 cm^{-1} 的吸收峰是粘土中结晶水和吸附水的羟基弯曲振动峰。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称和对称伸缩振动峰分别位于 1199 cm^{-1} 和 640 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} 、 1032 cm^{-1} 和 984 cm^{-1} 的峰是 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动引起,而 477 cm^{-1} 的峰是 $\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动峰。对于 WO_3/AT 催化剂,其峰形明显不同于凹凸棒粘土的峰形,在高频区 [$3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$] 仅有一个扁平的宽峰,说明催化剂在 823 K 焙烧 3 h 后,催化剂载体中的结晶水和吸附水几乎都失去,而且随着催化剂中 WO_3 负载量的增加,这个扁平的宽峰有向低

频区移动的趋势。在 WO_3/AT 催化剂中,没有观察到位于 $1\ 199\ \text{cm}^{-1}$ 和 $640\ \text{cm}^{-1}$ 处的 Si—O—Si 反对称和对称伸缩振动峰,而在 $1\ 090\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 和 $984\ \text{cm}^{-1}$ 的 Si—O 伸缩振动峰变成一个尖锐的单峰(位于 $1\ 012\ \text{cm}^{-1}$),且随着催化剂中 WO_3 负载量的增加,这个单峰强度减弱,说明催化剂焙烧后,粘土载体中的 Si—O—Si 桥键发生断裂,并形成 Si—O 键,而 WO_3 负载量的增加导致 Si—O 键的强度减弱。 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰迁移到 $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$,且随着 WO_3 负载量的增加其强度变化不大。从图 1 还可以看出,在 $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 和 $845\ \text{cm}^{-1}$ 出现了新的吸收峰, $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 处的小峰归属于 W—OH 和 W—O 特征振动峰,而 $845\ \text{cm}^{-1}$ 处的尖峰归属于 $\text{M}^+—\text{O—W}$ 特征振动峰^[11],说明 WO_3 与粘土的金属离子(Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+})发生了相互作用,而且随着 WO_3 负载量的增加,其相互作用强度越大。另外,在所有的 WO_3/AT 催化剂中,并未出现 Si—O—M^+ 特征振动吸收峰($960\ \text{cm}^{-1}$),说明不存在 Si—O—W 键^[12]。

2.2 XRD

采用 XRD 进一步对凹凸棒粘土载体和 40% WO_3/AT 催化剂的结构进行分析,结果如图 2 所示。

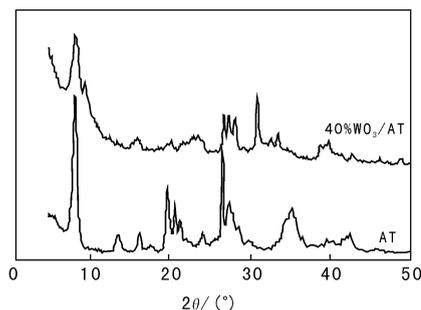


图 2 凹凸棒粘土及 WO_3/AT 的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns for attapulgite and WO_3/AT

从图 2 可以看出,凹凸棒粘土是高晶态粘土, $2\theta = 8.4^\circ$ 、 13.7° 、 16.3° 、 19.9° 和 20.9° 是凹凸棒粘土的特征衍射峰。但在 40% WO_3/AT 催化剂中, $2\theta = 8.6^\circ$ ($d_{110} = 1.04\ \text{nm}$) 衍射峰的强度减少,说明 WO_3 的引入导致凹凸棒粘土晶体结构的有序性下降,而且没有观察到 $2\theta = 13.7^\circ$ 、 16.3° 、 19.9° 和 20.9° 的衍射峰,进一步证明,催化剂在焙烧过程中,粘土晶体的 Si—O—Si 桥键发生断裂,与 FT-IR 分析结果一致。 $2\theta = 26.6^\circ$ ($d_{101} = 3.34\ \text{nm}$) 是石英杂质的衍射峰,而在催化剂中没有观察到这个衍射峰,说明通过溶液倾析法对凹凸棒

粘土进行提纯,从而除去粘土中的石英等杂质是可行的。在 40% WO_3/AT 催化剂中, $2\theta = 26.8^\circ$ 、 27.4° 及 28.2° 和 $2\theta = 31.0^\circ$ 分别是单斜晶型和三斜晶型 WO_3 的衍射峰,说明在 40% WO_3/AT 催化剂中存在多余的未掺入到凹凸棒粘土骨架中的 WO_3 。

2.3 WO_3 负载量

在反应温度 308 K、反应时间 24 h、催化剂用量 1.5 g、焙烧温度 823 K 和焙烧时间 3 h 条件下,考察了 WO_3/AT 催化剂上 WO_3 负载量对环戊烯转化率和环戊烯环氧化物收率的影响,结果见表 1。

表 1 WO_3 负载量对 WO_3/AT 催化剂性能的影响
Table 1 Effects of WO_3 loadings on properties of WO_3/AT catalyst

$w(\text{WO}_3)/\%$	环戊烯 转化率/%	环戊烯环氧 化物选择性/%	环戊烯环氧 化物收率/%
2.5	20.8	68.3	14.2
5.0	40.6	70.7	28.7
10	67.3	48.6	32.7
20	85.8	45.0	38.6
30	87.0	44.7	38.9
40	96.3	43.8	42.2
50	57.0	38.5	22.0

从表 1 可以看出,随着凹凸棒粘土载体上 WO_3 负载量的增加,环戊烯转化率和环戊烯环氧化物收率先增加后减小,而环戊烯环氧化物选择性基本上呈下降趋势。当凹凸棒粘土载体上 WO_3 负载质量分数为 40% 时, WO_3/AT 催化剂的催化效果最好,此时环戊烯转化率为 96.3%,环戊烯环氧化物收率为 42.2%;继续增加 WO_3 负载量, WO_3/AT 催化剂活性下降,当 WO_3 负载质量分数 50% 时,环戊烯转化率仅为 57.0%,环戊烯环氧化物收率仅为 22.0%,这可能是由于凹凸棒粘土载体上负载较多的 WO_3 ,导致 WO_3/AT 催化剂的比表面积和孔径减少,从而降低催化活性。因此,适宜的 WO_3 负载质量分数为 40%。另外,经过反应前后催化剂中钨含量的 ICP 分析以及反应体系中溶脱钨含量的分析发现,活性物种钨几乎不流失。

2.4 催化剂用量

在反应温度 308 K、反应时间 24 h、焙烧温度 823 K 和焙烧时间 3 h 条件下,考察了催化剂用量对环戊烯环氧化反应的影响,结果见表 2。由表 2 可以看出,随着催化剂用量的增加,环戊烯转化率、环戊烯环氧化物的选择性和收率都是先增加后减小,催化剂用量为 1.5 g 时,环戊烯转化率和环戊烯环氧化物收率最大;催化剂用量超过 1.5 g 时,环戊烯

转化率和环戊烯环氧化物收率减少;催化剂用量为 2.5 g 时,环戊烯转化率为 89.0%,环戊烯环氧化物收率仅为 25.9%。因此,适宜的催化剂用量为 1.5 g。

表 2 40% WO_3 /AT 催化剂用量对反应的影响
Table 2 Effects of dosage of 40% WO_3 /AT catalyst on the reaction

催化剂 用量/g	环戊烯 转化率/%	环戊烯环氧 化物选择性/%	环戊烯环氧 化物收率/%
0.5	46.4	39.9	18.5
1.0	60.3	58.2	35.1
1.5	96.3	43.8	42.2
2.0	96.1	41.6	40.0
2.5	89.0	38.8	25.9

2.5 反应时间

在反应温度 308 K、40% WO_3 /AT 催化剂用量 1.5 g、焙烧温度 823 K 和焙烧时间 3 h 的条件下,考察了反应时间对环戊烯环氧化反应的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对环戊烯环氧化反应的影响
Table 3 Effects of reaction time on the reaction

反应 时间/h	环戊烯 转化率/%	环戊烯环氧 化物选择性/%	环戊烯环氧 化物收率/%
2	15.0	30.6	4.6
4	30.0	31.3	9.4
6	39.8	31.7	12.6
8	45.7	40.5	18.5
12	70.4	41.9	29.5
24	96.3	43.8	42.2
36	99.2	40.7	40.4

由表 3 可见,环戊烯转化率都随着反应时间的增加而增加,当反应时间达到 36 h 时,环戊烯转化率超过 99%,几乎全部转化;而环戊烯环氧化物选择性和收率随着反应时间的增加先增加后减少,反应 24 h 时,环戊烯环氧化物选择性和收率都达到最大值,分别为 43.8% 和 42.2%,再进一步延长反应时间,环戊烯环氧化物选择性和收率反而减少,可能是因为随着反应时间的延长,一部分环戊烯环氧化物转化成戊二醛或戊二酸的缘故,研究认为,环戊烯环氧化物是环戊烯选择性氧化生成戊二醛或戊二酸的中间产物^[13]。因此,较适宜的反应时间为 24 h。

2.6 反应温度

在反应时间 24 h、40% WO_3 /AT 催化剂用量 1.5 g、焙烧温度 823 K 和焙烧时间 3 h 的条件下,考察了反应温度对环戊烯环氧化反应的影响,结果见表 4。

表 4 反应温度对环戊烯环氧化反应的影响
Table 4 Effects of reaction temperature on the reaction

反应 温度/K	环戊烯 转化率/%	环戊烯环氧 化物选择性/%	环戊烯环氧 化物收率/%
298	46.4	56.5	26.2
303	67.3	43.7	29.4
308	96.3	43.8	42.2
313	73.2	34.7	25.4
318	85.4	19.1	16.3

从表 4 可以看出,随着反应温度的提高,环戊烯转化率、环戊烯环氧化物选择性和收率都是先增加后减小,反应温度 308 K,环戊烯转化率、环戊烯环氧化物选择性和收率都达到最大;超过 308 K,环戊烯环氧化物选择性和收率都显著减小;318 K,环戊烯环氧化物选择性为 19.1%,而收率仅为 16.3%。原因是:(1)从动力学角度看,环戊烯的氧化反应为放热反应,反应温度过高对反应不利;(2)环戊烯的沸点(317 K)较低,反应温度过高导致环戊烯的挥发损失增加。因此,较适宜的反应温度为 308 K。

2.7 焙烧温度和焙烧时间

在反应温度 308 K、反应时间 24 h 和 40% WO_3 /AT 催化剂用量 1.5 g 条件下,考察了 40% WO_3 /AT 催化剂的焙烧温度和焙烧时间对环戊烯环氧化反应的影响,结果见表 5~6。

表 5 焙烧温度对催化剂性能的影响
Table 5 Effects of calcination temperature on properties of the catalyst

焙烧 温度/K	环戊烯 转化率/%	环戊烯环氧 化物选择性/%	环戊烯环氧 化物收率/%
623	33.9	50.4	17.1
723	46.3	47.1	21.8
773	88.4	46.7	41.3
823	96.3	43.8	42.2
923	56.0	8.4	4.7

焙烧时间 3 h

由表 5 可以看出,随着催化剂焙烧温度的升高,环戊烯转化率和环戊烯环氧化物收率先增加后减小,而环戊烯环氧化物选择性基本上呈下降趋势;催化剂焙烧温度为 823 K 时,环戊烯转化率和环戊烯环氧化物收率最大,分别为 96.3% 和 42.2%。焙烧温度过低,催化剂没有被充分活化,因而催化活性较低;而焙烧温度过高,可能破坏凹凸棒粘土载体的层链结构,使其晶体结构发生塌陷,从而导致凹凸棒粘土载体的表面积和孔径显著降低,因而催化活性也显著降低。催化剂的适宜焙烧温度为 823 K。

表6 焙烧时间对催化剂性能的影响
Table 6 Effects of calcination time on properties of the catalyst

焙烧时间/h	环戊烯转化率/%	环戊烯环氧化物选择性/%	环戊烯环氧化物收率/%
1	41.7	47.0	19.6
2	61.4	45.3	27.8
3	96.3	43.8	42.2
4	83.4	28.3	23.6
5	51.4	41.6	21.4

焙烧温度 823 K

从表6可以看出,随着催化剂焙烧时间的增加,环戊烯转化率和环戊烯环氧化物收率先增加后减小,而环戊烯环氧化物选择性基本上呈下降趋势;催化剂焙烧3 h,环戊烯转化率和环戊烯环氧化物收率最大;焙烧时间过短,催化剂活化不充分,而焙烧时间过长,可能导致凹凸棒粘土载体的晶体结构的破坏,从而降低催化剂的催化活性。催化剂的最佳焙烧时间为3 h。

3 结论

采用浸渍法制备了负载型凹凸棒粘土催化剂(WO_3/AT)。在催化剂中,凹凸棒粘土中的金属阳离子与活性钨物种之间有强的相互作用,形成了 $M^+—O—W$ 键。在以30% H_2O_2 为氧源和叔丁醇为溶剂的体系中,该催化剂对环戊烯的环氧化反应表现处较好的催化活性。最佳工艺条件:反应温度308 K,反应时间24 h,催化剂用量1.5 g, WO_3 负载质量分数40%,催化剂焙烧温度823 K,焙烧时间3 h,在此条件下,环戊烯环氧化物收率为42.2%,环戊烯转化率为96.3%。

参考文献:

[1] 章亚东,高晓蕾,蒋登高. 烯烃液相环氧化反应研究进展[J]. 化工进展,2002,21(8):564-568.
Zhang Yadong, Gao Xiaolei, Jiang Denggao. Research progress of olefins liquid-phase epoxidation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 21(8):564-568.

[2] 李学峰,高焕新,陈庆龄. 介孔材料在烯烃环氧化中的催化应用[J]. 化学进展,2006,18(7/8):849-853.
Li Xuefeng, Gao Huanxin, Chen Qingling. Catalytic applications of the mesoporous materials in epoxidation of olefins [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 18(7/8):849-853.

[3] 钱伯章,朱建芳. 国内外裂解 C_5 馏分的综合利用及发展前景分析[J]. 石化技术与应用,2008,26(1):86-90.
Qian Bozhang, Zhu Jianfang. Comprehensive utilization and

development foreground analysis for cracking C_5 fractions at home and abroad [J]. Petrochemical Technology & Application, 2008, 26(1):86-90.

- [4] 徐泽辉,顾超然,郭世卓. 环戊烯合成环戊醇的研究[J]. 化学世界,2002,(4):200-203.
Xu Zehui, Gu Chaoran, Guo Shizhuo. Study on synthesis of cyclopentanol from cyclopentene [J]. Chemical World, 2002, (4):200-203.
- [5] Lu Yan, Yin Hengbo, Wu Huixiong, et al. Structural effect of tungsten oxides on selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde [J]. Catal Commun, 2006, (7):832-838.
- [6] 李华明,王燕,张琼芝. 醋酸钯/酞菁铁催化氧化环戊烯合成环戊酮的研究[J]. 化学世界,2001,(8):417-421.
Li Huaming, Wang Yan, Zhang Qiongzi. Oxidation of cyclopentene to cyclopentanone catalyzed by $PdAc_2/FePc$ [J]. Chemical World, 2001, (8):417-421.
- [7] 陈慧,戴维林,杨新丽,等. 环戊烯选择氧化合成戊二酸绿色催化过程[J]. 石油化工,2006,35(2):118-121.
Chen Hui, Dai Weilin, Yang Xinli, et al. Green catalytic process for synthesis of glutaric acid by selective oxidation of cyclopentene [J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(2):118-121.
- [8] 薛金娟,卢燕,殷恒波. 二元羧酸为配体制备的钨钼复合物催化氧化环戊烯[J]. 工业催化,2008,16(2):53-57.
Xue Jinjuan, Lu Yan, Yin Hengbo. Selective oxidation of cyclopentene to cyclopentene epoxide over molybdenum and tungsten complex compounds with dicarboxylic acids as ligands [J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(2):53-57.
- [9] Lei Ziqiang, Zhang Qinghua, Wang Rongmin, et al. Clean and selective baeyer-villiger oxidation of ketones with hydrogen peroxide catalyzed by Sn-palygorskite [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2006, 691:5767-5773.
- [10] Augsburger M S, Strasser E, Perino E, et al. FTIR and mossbauer investigation of a substituted palygorskite silicate with a channel structure [J]. J Phys Chem Solids, 1998, 59(2):175-180.
- [11] 张妍,李臻,孙伟,等. 钴负载的凹凸棒粘土催化剂的制备、表征及其催化氧化性能[J]. 分子催化,2008,22(4):302-307.
Zhang Yan, Li Zhen, Sun Wei, et al. Preparation, characterization and catalytic oxidation performance of Co supported attapulgite catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2008, 22(4):302-307.
- [12] Xu X Q, Shen H, Xiong X Y. Gasochromic effect of sol-gel WO_3-SiO_2 films with evaporated platinum catalyst [J]. Thin solid films, 2002, 415:290-295.
- [13] Deng Jingfa, Xu Xinhua, Chen Haiying, et al. A new process for preparing dialdehydes by catalytic oxidation of cyclic olefins with aqueous hydrogen peroxide [J]. Tetrahedron, 1992, 48(17):3503-3514.