文章编号:1001-3555(2016)06-0532-08

# Mn-Al和 Cu-Mn-Al复合氧化物催化苯甲醇选择氧化反应

吴藏藏,郑 丽,徐秀峰\* (烟台大学应用催化研究所,山东烟台 264005)

摘要:用溶胶-凝胶法制备了不同组成的 Mn-Al 和 Cu-Mn-Al 复合氧化物两组催化剂,用于苯甲醇选择氧化反应. 用 X 射线衍射(XRD)、N<sub>2</sub>物理吸附(BET)、扫描电镜(SEM)、H<sub>2</sub> 程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)、O<sub>2</sub> 程序升温脱附(O<sub>2</sub>-TPD)和 X 射线光电子能谱(XPS)技术对催化剂进行了结构表征,考察了催化剂组成对催化活性的影响.结果表 明:以甲苯为溶剂,O<sub>2</sub>为氧化剂,353 K 反应 5 h, Mn<sub>2</sub>Al 和 Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> 催化剂上的苯甲醇转化率分别为36.6% 和 40.9%,苯甲醛选择性均为 100%.进一步研究表明:催化剂活性与其 H<sub>2</sub> 还原性和 O<sub>2</sub> 吸附性有关,高活性的 催化剂吸附氧多,生成的活性氧易参与反应.

关键词:苯甲醇选择氧化; Mn-Al 复合氧化物; Cu-Mn-Al 复合氧化物; 催化活性; 苯甲醛选择性

中图分类号: 0643.3 文献标志码: A

苯甲醛是有机合成的重要中间体, 广泛用于医 药、染料、香料等行业,合成方法主要有苯乙烯氧 化法[1-2]、甲苯氧化法[3-4]、苯甲酸及其酯类加氢还 原法<sup>[5-6]</sup>以及苯甲醇选择氧化法<sup>[7-12]</sup>.其中.苯甲 醇氧化法工艺简单、环境友好.具有良好的应用前 景. 苯甲醇氧化法分为气相氧化法和液相氧化法. 相比较而言, 气相氧化温度较高, 要求有固定床反 应器,而液相氧化法通常使用氧气、双氧水等绿色 氧化剂,无需专门的反应器,条件较温和.催化剂 主要包括:杂多酸<sup>[13-14]</sup>、过渡金属氧化物<sup>[15-19]</sup>、负 载型贵金属催化剂<sup>[20-22]</sup>等.贵金属催化剂有优异 的催化性能,但价格较贵,限制了它们的实际应 用. 负载型杂多酸催化剂在液相反应中易发生溶 脱. 从经济角度考虑, 倾向于研制以非贵金属为活 性组分的催化剂,其中 MnO<sub>x</sub> 基催化剂<sup>[23-26]</sup>多有报 道. 刘刚等<sup>[23]</sup>制备了纳米孔炭负载 MnO<sub>x</sub> 催化剂 (MnO\_/NC), 苯甲醇转化率 80.4%. 胡敬等<sup>[24]</sup>研 究了焙烧温度对氧化锰结构及其催化性能的影 响,发现 Mn 物种的化学形态影响了催化性能,易 于还原的 MnO<sub>x</sub> 有利于催化反应. 汤清虎等<sup>[25]</sup>制备 了不同 Mn/Zr 比的复合催化剂,用于催化苯甲醇氧 化反应,发现 Mn/Zr=3(摩尔比)的催化剂活性

较高.

在组成为 MnAl<sub>2</sub>(Mn/Al=1/2, 摩尔比)催化剂的基础上,改变 Mn/Al 比、添加组分 Cu,用溶胶-凝胶法<sup>[27-28]</sup>制备了 Mn-Al、Cu-Mn-Al 复合氧化物两组催化剂,用于苯甲醇选择氧化反应,考察了催化剂组成对催化活性的影响.

### 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

1.1.1 Mn-Al 复合氧化物 在组成为 MnAl<sub>2</sub> 催化 剂的基础上,改变 Mn/Al 组成,制备不同组成的 Mn-Al 复合氧化物,过程如下:以 Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 和 50wt. %的 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液为原料,配制总 金属离子浓度为 1 mol/L 的混合盐溶液,配制 1 mol/L 的柠檬酸溶液,将柠檬酸溶液缓慢滴加至金 属盐溶液中,在 25 ℃水浴剧烈搅拌,用 2.5%稀氨 水(质量浓度)调节母液的 pH=2,调节完毕,持续 搅拌 30 min.将母液在 65 ℃下旋转蒸发至紫色透 明的胶状物,120 ℃干燥 12 h,600 ℃焙烧 4 h.制 得的 催化剂分别记为 MnAl<sub>2</sub>、Mn<sub>1.5</sub>Al<sub>1.5</sub>、Mn<sub>2</sub>Al、 Mn<sub>2.5</sub>Al<sub>0.5</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

1.1.2 Cu-Mn-Al 复合氧化物 在组成为 MnAl, 催

收稿日期: 2016-11-16; 修回日期: 2016-12-10.

\* 通讯联系人, E-mail: xxf@ytu. edu. cn, Tel: 0535-6902746.

基金项目:山东省重点研发计划项目 (2016GSF117003) (This work was supported by the Department of Science and Technology of Shandong Province (No. 2016GSF117003)).

作者简介: 吴藏藏(1990-), 女, 硕士生(Wu Cang-cang(1990-), Female, Master candidate).

化剂的基础上,以Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O为原料,添加 组分Cu,制备不同组成的Cu-Mn-Al系列复合氧化 物,分别记为MnAl<sub>2</sub>、Cu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>2</sub>、Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>、 Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>、Cu<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>2</sub>、Cu<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>2</sub>、CuAl<sub>2</sub>. **1.2 苯甲醇氧化反应** 

将 1 mmol 苯甲醇、10 mL 甲苯(溶剂)加入 50 mL 三口烧瓶中,磁力搅拌,油浴加热,待温度升到 80 ℃,将 0.3 g 催化剂(粒径 0.154 ~ 0.104 mm)加 入烧瓶,通入 0,(流量 30 mL/min)反应 5 h.

待产物冷却至室温,离心分离,取上层清液经 有机膜过滤.用日本岛津 GC-2010Plus 型气相色谱 仪检测各组分的含量,测试条件:Rtx<sup>®</sup>-Wax 毛细管 柱,FID 检测器,N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、空气分别作载气、燃气、 助燃气,汽化温度 260  $\mathbb{C}$ ,柱温 180  $\mathbb{C}$ ,FID 温度 260  $\mathbb{C}$ .根据各组分含量,计算苯甲醇转化率和苯 甲醛选择性.

### 1.3 催化剂表征

 1.3.1 物相分析 测试仪器为日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪, CuK α射线, 石墨单色器, 管压、管流分别为 40 kV 和 30 mA, 闪烁计数器记 录衍射强度.

1.3.2 比表面积测定 测试仪器为美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA3000 型自动吸附仪,测试 前样品先经 300 ℃减压处理 2 h,除去表面吸附的 杂质.  $N_2$  为吸附气,液氮温度下吸附,室温脱附, 用 BET 公式计算催化剂的比表面积.

1.3.3 形貌分析 用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电镜对试样表面进行扫描分析.为增加 样品的导电性,测试前用离子溅射仪(E-1045 型, Hitachi 公司生产)对样品表面进行喷 Pt 处理.

1.3.4 H<sub>2</sub>-程序升温还原 测试仪器为北京彼奥 德公司生产的 PCA-1200 型化学吸附仪,样品用量 约 80 mg. 测试前对样品进行预处理:在 Ar 中从室 温升至 500 ℃(升温速率 10 ℃/min),恒温吹扫 30 min,然后冷却至室温.关闭 Ar 气,打开 10% H<sub>2</sub>/ Ar 混合气(流量为 20 mL/min),程序升温,升温速 率 10 ℃/min, TCD 检测器记录耗氢信息.

1.3.5  $O_2$ -程序升温脱附 测试仪器为北京彼奥 德公司生产的 PCA-1200 型化学吸附仪,样品用量 约 100 mg. 测试前对样品进行预处理:在  $O_2$ (流量 30 mL/min)中从室温升至 120 ℃(升温速率 10 ℃/ min),恒温吸附 30 min,然后冷却至室温.关闭  $O_2$ ,打开 He(流量为 50 mL/min),程序升温(升温 速率 10 ℃/min), TCD 记录脱附信息.

1.3.6 X 射线光电子能谱(XPS) 测试仪器为英国 Thermo Fisher Scientific 公司生产 ESCALAB250型 X 射线光电子能谱仪, Al Kα 射线, 功率150 W, 通过能量 20 eV, 用 C 1s(284.6 eV)校正催化剂表面元素的电子结合能.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 Mn-Al 复合氧化物的结构表征与催化活性

图 1 给出了不同组成 Mn-Al 复合氧化物的 XRD谱图,制得的锰铝复合氧化物不是尖晶石,且



(a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Mn<sub>1.5</sub>Al<sub>1.5</sub>; (c) Mn<sub>2</sub>Al;
 (d) Mn<sub>2.5</sub>Al<sub>0.5</sub>; (e) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

其晶相结构与 Mn 含量密切相关. MnAl<sub>2</sub>、Mn<sub>1.5</sub>Al<sub>1.5</sub> 为无定型结构, Mn<sub>2.5</sub>Al<sub>0.5</sub>、Mn<sub>2</sub>Al 中有 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物 相, 而纯氧化锰以 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为主要物相. 表 1 列出了 Mn-Al 复合氧化物的比表面积数据, 可以看出:比 表面积也与Mn含量密切相关,呈现抛物线式的变

表1 Mn-Al 复合氧化物的比表面积

Table 1 Surface area of Mn-Al composite oxides

Catalysts	BET surface area/( $m^2  \cdot  g^{1}$ )
$MnAl_2$	16.7
$\mathrm{Mn}_{1.5}\mathrm{Al}_{1.5}$	75.6
$Mn_2Al$	47.8
${\rm Mn}_{2.5}{\rm Al}_{0.5}$	40.6
$\mathrm{Mn}_3\mathrm{O}_4$	19.0

化趋势,其中组成为 Mn<sub>1.5</sub> Al<sub>1.5</sub> 的比表面积较高 (75.6 m<sup>2</sup>/g). 选做了两个催化剂的 SEM 测试(图



2),发现 MnAl<sub>2</sub> 催化剂有较大的孔洞,而 Mn<sub>2</sub>Al 粒 子较小且均匀.



图 2 Mn-Al 复合氧化物的 SEM 图像 Fig. 2 SEM images of Mn-Al composite oxides (a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Mn<sub>2</sub>Al

图 3 为 Mn-Al 复合氧化物的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱. MnAl<sub>2</sub> 的还原峰形很特别,两个很宽的小还原峰位



(a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Mn<sub>1.5</sub>Al<sub>1.5</sub>; (c) Mn<sub>2</sub>Al;
 (d) Mn<sub>2.5</sub>Al<sub>0.5</sub>; (e) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

于 330 ~ 580 °C 和 580 ~ 810 °C 区间,分别对应  $Mn_2O_3/MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ 和  $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ ,其低温还 原峰温度较低,说明  $MnAl_2$ 中有易还原的  $MnO_x$ . 而  $Mn_{1.5}Al_{1.5}$ 的两步还原反应发生了重叠,峰温为 545 °C.  $Mn_{2.5}Al_{0.5}$ 、 $Mn_2Al$ 分别在 594 和 576 °C 处 出现了较大还原峰,两步还原反应也发生了重叠. 纯氧化锰在 527 °C 附近的弱还原峰归属为  $Mn_2O_3$ (及少量  $MnO_2$ )  $\rightarrow Mn_3O_4$ , 637 °C 处的强还原峰为  $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ .

图 4 给出了 MnAl<sub>2</sub> 和 Mn<sub>2</sub>Al 表面 Mn 元素的



图 4 Mn-Al 复合氧化物 Mn 元素的 XPS 图谱 Fig. 4 XPS spectra of Mn element on the surface of Mn-Al composite oxides (a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Mn<sub>2</sub>Al

XPS 图谱, Mn 2p<sub>3/2</sub> 电子结合能均位于 641.6 和 644.2 eV, 分别归属于 Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>, 其中 MnAl<sub>2</sub> 表 面 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>摩尔比(2.47)低于 Mn<sub>2</sub>Al(2.75), 说 明 MnAl<sub>2</sub> 表面有更多高价态的 MnO<sub>2</sub>, 这是图 3 中 MnAl<sub>2</sub> 的低温还原峰温度(330 ~ 580 ℃)低于 Mn<sub>2</sub>Al(576 ℃)的一个原因. 另外, 由于 MnAl<sub>2</sub> 少 Mn 多 Al, 其 Mn 元素的 XPS 谱峰面积比 Mn<sub>2</sub>Al 小 很多, 耗氢量也显著低于其它催化剂(图 3).

图 5 给出了 Mn-Al 复合氧化物的 O<sub>2</sub>-TPD 图 谱. 500 ℃以上的晶格氧脱附信息没有给出. 从图 5 可以看出,各 Mn-Al 催化剂表面的弱吸附氧物种在 250 ℃发生了脱附,400~500 ℃区间的脱附峰归属



图 5 Mn-Al 复合氧化物的 O<sub>2</sub>-TPD 图谱 Fig. 5 O<sub>2</sub>-TPD profiles of Mn-Al composite oxides (a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Mn<sub>1.5</sub>Al<sub>1.5</sub>; (c) Mn<sub>2</sub>Al; (d) Mn<sub>2.5</sub>Al<sub>0.5</sub>; (e) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

于表面强吸附的氧物种.而  $Mn_3O_4$  的  $O_2$  脱附峰出 现在 190 °C 附近,且峰形较窄,说明氧物种在催化 剂表面吸附较弱.相比较而言, $Mn_2Al$  催化剂的氧 脱附峰面积较大,其表面吸氧量多.文献[18-19] 报道: $MnO_x$ 基催化剂在苯甲醇氧化反应中遵循 Mars-van Krevelen 机理,即:催化剂表面吸附、活化  $O_2$  分子,生成活性氧,与苯甲醇反应生成产物.  $O_2$ -TPD 测试表明: $Mn_2Al$  催化剂的氧吸附量较大、 氧物种易脱除,因而有较高的催化活性(见图 6). 实验表明:各催化剂上的苯甲醛选择性均为 100%.

### 2.2 Cu-Mn-Al 复合氧化物的结构表征与催化活性

图 7 为 Cu<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub> 系列催化剂的 XRD 谱图, 其中 MnAl<sub>2</sub>、Cu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>2</sub>、Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> 为无定型 结构,提高铜元素含量至 Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>,开始出现 CuO 晶相,且 Cu 含量越高、CuO 物相峰越强.表 2 给出了 Cu-Mn-Al 复合氧化物的比表面积,其中 Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> 的比表面积很高(137.6 m<sup>2</sup>/g). SEM 图像(图 8)表明: Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> 粒子较均一,没有 出现 MnAl<sub>2</sub> 那样的大孔洞(图 2a).

图 9 为 Cu-Mn-Al 复合氧化物的  $H_2$ -TPR 图谱,





(a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Mn<sub>1.5</sub>Al<sub>1.5</sub>; (c) Mn<sub>2</sub>Al;
 (d) Mn<sub>2.5</sub>Al<sub>0.5</sub>; (e) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



图 7 Cu-Mn-Al 复合氧化物的 XRD 谱图 Fig. 7 XRD patterns of Cu-Mn-Al composite oxides (a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Cu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>2</sub>; (c) Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>; (d) Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>; (e) Cu<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>2</sub>; (f) Cu<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>2</sub>; (g) CuAl<sub>2</sub>

#### 表 2 Cu-Mn-Al 复合氧化物的比表面积

Table 2 Surface area of Mn-Al composite oxides

Catalysts	BET surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$
$MnAl_2$	16.7
$Cu_{0.1}Mn_{0.9}Al_2$	45.0
$Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$	137.6
${\rm Cu}_{0.5}{\rm Mn}_{0.5}{\rm Al}_2$	73.2
$Cu_{0.7}Mn_{0.3}Al_2$	23.7
$Cu_{0.9}Mn_{0.1}Al_2$	37.9
$CuAl_2$	19.3



图 8 Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图像 Fig. 8 SEM image of Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> catalyst



图 9 Cu-Mn-Al 复合氧化物的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱 Fig. 9 H<sub>2</sub>-TPR profiles of Cu-Mn-Al composite oxides (a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Cu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Al<sub>2</sub>; (c) Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>; (d) Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>; (e) Cu<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>2</sub>; (f) Cu<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>2</sub>; (g) CuAl<sub>5</sub>

 $MnAl_2$ 有两个很宽的还原峰,位于 330~580 ℃和 580~810 ℃区间.  $Cu_{0.1}Mn_{0.9}Al_2$ 也有两个宽峰,位 于 330~540 ℃、540~810 ℃,分别归属于  $Mn_2O_3/$  $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ 和 CuO→Cu、 $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ 反应. 随 着 Cu 含量的增加,  $Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$ 和  $Cu_{0.5}Mn_{0.5}Al_2$ 的还原峰变成了单峰(即 MnO<sub>x</sub>、CuO 的还原反应发 生了重叠),而且峰形变窄,峰温前移. 当 Cu 含量 继续增多,  $Cu_{0.7}Mn_{0.3}Al_2$ 、 $Cu_{0.9}Mn_{0.1}Al_2$ 和 CuAl\_2的 还原峰面积(耗氢量)没有太大变化,但还原温度发 生了后移. 对比 Cu-Mn-Al 系列的各催化剂,发现  $Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$ 和  $Cu_{0.5}Mn_{0.5}Al_2$ 的还原温度较低,说 明其氧物种更易脱除.

XPS 测试表明: Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> 表面 Cu 元素以 CuO形态存在(图谱未给出).图10列出了MnAl<sub>2</sub>



Cu-Mn-Al composite oxides (a) MnAl<sub>2</sub>; (b) Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>

和  $Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$  催化剂表面 Mn 元素的 XPS 图谱, Mn  $2p_{3/2}$  电子结合能均位于 641.6 和 644.2 eV,分 別对应于 Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>,其中  $Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$ 表面  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ 摩尔比(2.09)低于  $MnAl_2$ (2.47),说明  $Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$ 表面有更多高价态的  $MnO_2$ ,与其还 原温度较低一致(图 8).

图 11 为不同组成 Cu-Mn-Al 复合氧化物的 O<sub>2</sub>-TPD 图谱,各Cu-Mn-Al催化剂的O<sub>2</sub>脱附峰均较



图 11 Cu-Mn-Al 复合氧化物的 O<sub>2</sub>-TPD 图谱

Fig. 11 O2-TPD profiles of Cu-Mn-Al composite oxides

(a)  $MnAl_2$ ; (b)  $Cu_{0.1}Mn_{0.9}Al_2$ ; (c)  $Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$ ;

(d) Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>; (e) Cu<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>2</sub>; (f) Cu<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>2</sub>; (g) CuAl<sub>2</sub> 宽,位于250和400℃附近的脱附峰分别对应于催 化剂表面弱吸附和强吸附的氧物种.Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>和Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>催化剂的氧脱附量较大,说明其表 面有较多的氧空位,这有利于吸附氧气;氧脱附温 度较低(与图9中,Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>和Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>的还原温度较低相吻合),这有利于氧物种在催化 剂表面的流动而参与反应.活性评价实验表明: Cu-Mn-Al系列催化剂上的苯甲醛选择性100%; Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>和Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>催化剂的苯甲醇转化 率高于其他催化剂(图12).受文献[26]启发,我 们的后续研究计划是,在催化剂中添加电子助剂 K、提高反应温度,进一步提高催化剂活性.



图 12 Cu-Mn-Al 复合氧化物上的苯甲醇转化率 Fig. 12 Conversion of benzyl alcohol over Cu-Mn-Al composite oxides

(a)  $MnAl_2$ ; (b)  $Cu_{0.1}Mn_{0.9}Al_2$ ; (c)  $Cu_{0.3}Mn_{0.7}Al_2$ ; (d)  $Cu_{0.5}Mn_{0.5}Al_2$ ; (e)  $Cu_{0.7}Mn_{0.3}Al_2$ ; (f)  $Cu_{0.9}Mn_{0.1}Al_2$ ; (g)  $CuAl_2$ 

## 3 结论

用溶胶-凝胶法制备的 Mn-Al 和 Cu-Mn-Al 复合 氧化物催化苯甲醇氧化反应,表现出较高的催化活 性和选择性.以甲苯为溶剂、 $O_2$  为氧化剂、353 K 反应 5 h, Mn<sub>2</sub>Al 和 Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> 催化剂上的苯甲 醇转化率分别为 36.6% 和 40.9%,苯甲醛选择性 均为 100%.研究表明:催化剂活性与其  $H_2$  还原性 和  $O_2$  吸附性有关,高活性催化剂有较多的氧空位、 吸附氧量多,生成的活性氧易参与反应.

#### 参考文献:

 Clara S, Pierella L B. Studies on styrene selective oxidation to benzaldehyde catalyzed by Cr-ZSM-5: Reaction parameters effects and kinetics [J]. *Appl Catal A*: *Gen*, 2011, **400**(1/2): 117–121.

- [2] Li N Z, Gao Y, Zhang X X, et al. Oxidation of styrene to benzaldehyde by p-toluenesulfonic acid using hydrogen peroxide in the presence of activated carbon [J]. Chin J Catal, 2015, 36(5): 721-727.
- [3] a. Li X, Lu B, Sun J, et al. Selective solvent-free oxidation of toluene to benzaldehyde over zeolite supported iron
  [J]. Catal Commun, 2013, 39: 115-118.
  b. Xu Yang-yang(徐阳阳), Liu Zi-li(刘自力), Xiong Xiao-long(熊小龙), et al. V-Mo-O catalyst preparation and catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde (V-Mo-O 催化剂的制备及催化甲苯合成苯甲醛的研究) [J].
  J Mol Catal (China)(分子催化), 2014, 28(1): 39-46.
- [4] Sun Z G, Li G, Zhang Y, et al. Ag-Cu-BTC prepared by postsynthetic exchange as effective catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde [J]. Catal Commun, 2015, 59: 92-96.
- [5] Cheng D G, Hou C Y, Chen F S, et al. Effect of manganese and potassium addition on CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogenation of benzoic acid to benzaldehyde [J]. J Rare Earths, 2009, 27(5): 723-727.
- [6] Pan C, Chen G, Shen W, et al. Effect of alkali species on performance of MnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the hydrogenation of methyl benzoate to benzaldehyde [J]. Catal Commun, 2009, 10(13): 1718-1721.
- [7] a. Liu Cheng(刘成), Tan Rong(谭蓉), Yin Donghong(银董红), et al. Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed Pd/PMO-SBA-15 catalyst (Pd/PMO-SBA-15 催化剂催化苯甲醇选择氧化反应性能) [J]. Chin J Catal (催化学报), 2010, 31(11): 1369-1373.
  b. Li Gui-xian(李贵贤), Bai Hong-wei(白宏伟), Ji Dong(季东), et al. Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by zinc monosubstituted phosphotungstic acid quaternary ammonium salt(Zn 取代的磷钨酸季铵盐无溶剂氧化苯甲醇合成 苯甲醛) [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2014, 28(6): 515-523.
- [8] Yu Yi-ling(余依玲), Gao Bao-jiao(高保娇), Li Yan-fei(李艳飞), et al. Catalytic property of co-catalyst of TEMPO/immobilized schiff base copper complex in oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen (TEMPO/固载化席夫碱铜配合物共催化剂在分子氧氧化苯甲醇过程中的催化性能) [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2014, 28(3): 210-217.
- [9] Zhang Cheng-ming(张成明), Sun Kun-peng(孙鲲鹏), Xu Xian-lun(徐贤伦). Preparation of CuMn-containing

hydrotalcites and it's solvent-free catalytic oxidation of benzyl alcohol (含铜锰水滑石的制备及其对苯甲醇的 无溶剂催化氧化) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催 化), 2010, **24**(4): 304-308.

- [10] Yu Y Y, Lu B, Wang X G, et al. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by biphasic catalysis [J]. Chem Eng J, 2010, 162(2): 738-742.
- Ma L, Jia L H, Guo X F, et al. Catalytic activity of Ag/ SBA-15 for low-temperature gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. J Catal, 2014, 35 (1): 108-119.
- [12] Yamamoto R, Sawayama Y, Shibahara H, et al. Promoted partial oxidation activity of supported Ag catalysts in the gas-phase catalytic oxidation of benzyl alcohol[J]. J Catal, 2005, 234(2): 308-317.
- [13] Su H, Yang C. Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by (TEAH)<sub>n</sub>H<sub>3-n</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and its reaction mechanism [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(7): 1224–1234.
- [14] Weng Z H, Wang Jin Y, Zhang S H, et al. Synthesis and characterization of a polymer-supported heteropolytungstate catalyst for oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catal Commun*, 2008, **10**(2): 125–128.
- [15] Nasrollahzadeh M, Bagherzadeh M, Karimi H. Preparation, characterization and catalytic activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and reduction of organic dyes [J]. J Coll Interf Sci, 2016, 465: 271-278.
- [16] Ragupathi C, Vijaya J J, Kumar R T, et al. Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol catalyzed by copper aluminate nanostructures [J]. J Mol Strt, 2015, 1079: 182-188.
- [17] Forouzani M, Mardani H R, Ziari M, et al. Comparative study of oxidation of benzyl alcohol: Influence of Cudoped metal cation on nano ZnO catalytic activity [J]. *Chem Eng J*, 2015, 275: 220–226.
- [18] Arena F, Gumina B, Lombardo A F, et al. Nanostructured MnO<sub>x</sub> catalysts in the liquid phase selective oxidationof benzyl alcohol with oxygen: Part I. Effects of Ce and Fe addition onstructure and reactivity [J]. Appl Catal B: Environ, 2015, 162: 260–267.
- [19] Arena F, Gumina B, Cannilla C, et al. Nanostructured MnO<sub>x</sub> catalysts in the liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen Part II. Reaction mechanism, kinetics and deactivation pattern [J]. Appl Catal B: Environ, 2015, 170/171: 233-240.

- [20] Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Morgan D, et al. Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique [ J ]. Catal Today, 2007, 122 (3/4): 317-324.
- [21] Estrada S, Costa V V, Beloshapkin S, et al. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in methanol solutions over Au nanoparticles: Mg(OH)<sub>2</sub> vs MgO as the support [J]. Appl Catal A: Gen, 2014, 473: 96-103.
- [22] Alabbad S, Adil S F, Assal M E, et al. Gold & silver nanoparticles supported on manganese oxide: Synthesis, characterization and catalytic studies for selective oxidation of benzyl alcohol [J]. Arab J Chem, 2014, 7(6): 1192-1198.
- [23] Liu Gang (刘钢), Zhang Xiu-yan (张秀艳), Xu Yue (徐跃), et al. Nanoporous carbon supported MnO<sub>x</sub> catalysts for oxidation of benzyl alcohol (纳米孔炭负载 MnO<sub>x</sub> 催化剂上苯甲醇氧化反应性能) [J]. Chin J Catal (催化学报), 2010, **31**(8): 1025-1030.
- [24] Hu Jing (胡敬), Sun Ke-qiang (孙科强), He Daiping (何代平), et al. Amorphous manganese oxide for catalytic aerobic oxidation of benzyl alcohol (催化苯甲 醇液相氧化反应的高效无定形氧化锰催化剂)[J]. Chin J Catal (催化学报), 2007, 28 (12): 1025 -1027.
- [25] Tang Qing-hu (汤清虎), Liu Ting-ting (刘婷婷), Wu Cheng-ming (吴成明), et al. Preparation of Mn-Zr-O catalyst and its catalytic activity in benzyl alcohol oxidation Mn-Zr-O (催化剂的制备及其催化苯甲醇氧化反 应的活性) [J]. Petrochem Technol (石油化工), 2012, 41(11): 1253-1257.
- [26] Tang Q H, Huang X N, Wu C M, et al. Structure and catalytic properties of K-doped manganese oxide supported on alumina [J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, 306 (1/2): 48-53.
- [27] Wang Jian (王 建), Dou Zhe (窦 喆), Pan Yan-fei (潘燕飞), et al. Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> mixed oxides and modified catalysts (Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 复合氧化物及改性催化剂催化分解 N<sub>2</sub>O) [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2015, 29(3): 246-255.
- [28] Wu Cang-cang (吴藏藏), Zhang Hai-jie (张海杰), Wang Jian (王建), et al. Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Mn<sub>x</sub>Co<sub>2.5-x</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> ternary spinel oxides (Mn<sub>x</sub>Co<sub>2.5-x</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石型三元复合氧化物催化分 解 N<sub>2</sub>O) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2016, **30**(2): 131-139.

## Selective Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol over Mn-Al and Cu-Mn-Al Composite Oxide Catalysts

WU Cang-cang, ZHENG Li, XU Xiu-feng

(Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, China)

**Abstract**: A series of Mn-Al and Cu-Mn-Al composite oxides with different compositions were prepared by sol-gel method and applied in selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. The catalysts were characterized by means of techniques such as X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption (BET), Scanning electron microscope (SEM), Temperature-programmed reduction of hydrogen (H<sub>2</sub>-TPR), Temperature-programmed desorption of oxygen (O<sub>2</sub>-TPD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effect of catalyst compositions on catalytic activity was investigated. It is shown that the high conversion of benzyl alcohol can be obtained under the following reaction conditions: O<sub>2</sub> is used as oxidant, toluene as solvent, the content of benzyl alcohol 1mmol, reaction temperature 353 K, and reaction time 5 h, thus the 36.6% and 40.9% conversions of benzyl alcohol can be reached on Mn<sub>2</sub>Al and Cu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub> catalysts, respectively. Over all catalysts, the selectivity of benzaldehyde maintains 100%. The characterization data indicates that the catalyst with higher activity has more deficit sites and is more facile adsorption of oxygen for benzyl alcohol oxidation reaction.

Key words: selective oxidation of benzyl alcohol; Mn-Al composite oxides; Cu-Mn-Al composite oxides; catalytic activity; selectivity of benzaldehyde