

Cu-BTC 及其衍生物在苯甲醇选择氧化反应中的催化活性

李和健, 吴藏藏, 郑丽, 廖卫平, 徐秀峰*

(烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005)

摘要: 以硝酸铜和均苯三甲酸(BTC)为原料, 水热合成了一种金属有机骨架化合物 Cu-BTC, 在水相中催化苯甲醇选择氧化反应, H_2O_2 氧化剂, 优化了 Cu-BTC 的晶化条件. 70 °C 反应 1 h, Cu-BTC(110C/24 h) 上的苯甲醇转化率为 75.4%、苯甲醛选择性 83.5%, 但反应后 Cu-BTC 骨架完全塌陷. 在氮气中高温焙烧 Cu-BTC, 制得衍生物 Cu@C, 也用于催化苯甲醇氧化反应. 结果表明: Cu@C 催化剂重复使用 5 次, 可维持较高的苯甲醇转化率, 但苯甲醛选择性有所下降. 用 X 射线衍射(XRD)、 N_2 物理吸附(BET)、热分析(TG-DSC)、红外光谱(FTIR)、能量色散 X 射线光谱分析(EDX)等技术对催化剂进行了结构表征, 发现: Cu@C 在反应中生成的 Cu_2O 促进了苯甲醛的深度氧化.

关键词: 苯甲醇选择氧化; Cu-BTC; Cu-BTC 衍生物; Cu@C; 催化活性

中图分类号: O643.3

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. 其合成方法主要有: 苯乙烯氧化法、甲苯氧化法、苯甲酸还原法、苯甲醇氧化法. 其中, 苯甲醇选择氧化法工艺简单、环境友好, 有良好的应用前景^[1-8]. 苯甲醇氧化催化剂主要有: 负载型贵金属、杂多酸、过渡金属催化剂等. 其中负载型杂多酸催化剂, 在液相氧化反应中易发生溶脱, 实际应用受到限制. 近年来, 以 Co、Mn、Cu 为活性组分的非贵金属催化剂^[2-6]报道居多. 例如, Ragupathi 等^[2-3]制备了 CuAl_2O_4 和 CoAl_2O_4 催化剂, 用于苯甲醇氧化反应, 氧化剂为 H_2O_2 , 溶剂为乙腈, 80 °C 反应苯甲醇转化率较高. Tang 等^[7-8]用浸渍法制备了 K-Mn/ Al_2O_3 催化剂, 用于苯甲醇氧化反应, 氧化剂为 O_2 , 催化剂重复使用 5 次, 苯甲醇转化率达 71.4%.

近年来, 一种新型材料—金属有机骨架化合物(MOF)受到了广泛关注. MOF 是由过渡金属离子和多齿有机配体形成的配合物, 有较高的孔隙率、巨大的表面积和功能化的不饱和位点, 在气体吸附、分离、催化等方面得到应用^[9-11]. Cu-BTC, 也称为 HKUST-1, 是一种典型的 MOF 材料. 任蕾等^[12]用溶剂热方法制备 Cu-BTC, 用于苯甲醇- H_2O_2 氧化反应, 乙腈作溶剂, 60 °C 反应, 苯甲醇

转化率 30.7%. Cu-BTC 是一种金属-有机配合物, 其催化苯甲醇氧化反应遵循“配位催化”机理: 反应过程中, 苯甲醇分子充当一种有机配体, 键合在 Cu-BTC 的不饱和金属位点而活化.

文献报道: 在空气中焙烧 Cu-BTC, 可制得衍生物 Cu_2O 或 CuO; 在氮气中焙烧 Cu-BTC, 也可制得其衍生物, 还保留了碳组分^[13-15]. 目前, Cu-BTC 衍生物催化苯甲醇氧化反应, 尚无文献报道.

我们以硝酸铜和均苯三甲酸为原料, 水热法合成了 Cu-BTC. 在 N_2 中焙烧 Cu-BTC 制得其衍生物 Cu@C. 以双氧水(H_2O_2)为氧化剂, 用于水相条件下催化苯甲醇选择氧化(水为溶剂的绿色合成反应), 并分析了影响催化剂活性稳定性的原因.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 1.087 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15 mL 去离子水, 0.525 g 均苯三甲酸溶于 15 mL 乙醇, 超声处理 10 min. 将两种溶液均匀混合, 转移到 100 mL 配有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 升温至设定温度(100、110 或 120 °C), 晶化一段时间(12、24 或 48 h). 然后, 冷却至室温, 将获得的蓝色晶体用水-乙醇混合液(体积比 1:1)多次洗涤. 110 °C 干燥

收稿日期: 2017-06-21; 修回日期: 2017-07-10.

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: 李和健(1994-), 男, 硕士生(Li He-jian(1994-), Male, Master candidate).

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

12 h, 100 ℃ 减压干燥 6 h, 制得 Cu-BTC. 如: Cu-BTC(110C/24 h) 表示 110 ℃ 晶化 24 h 制得的 Cu-BTC.

取 2 g Cu-BTC(110C/24 h) 样品置于 N_2 中, 流量 30 mL/min, 以 10 ℃/min 的速率升温至 500、600 或 700 ℃, 各恒温处理 2 h, 得到 Cu-BTC 衍生物. 如: Cu@C(N_2 , 500C) 表示 N_2 气氛中 500 ℃ 焙烧制得的 Cu-BTC 衍生物.

1.2 催化剂表征

1.2.1 物相分析(XRD) 测试仪器为日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪, CuK α 射线($\lambda=0.154$ nm), 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 闪烁计数器记录衍射强度. 用 Scherrer 方程计算晶粒尺寸.

1.2.2 红外光谱(FTIR) 测试仪器为日本岛津 FTIR-8400s 红外光谱仪, KBr 压片.

1.2.3 N_2 物理吸附(BET) 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 150 ℃ 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 公式计算比表面积.

1.2.4 热分析(TG-DSC) 测试仪器为德国耐驰 STA409PC 型同步热分析仪, 样品用量 4 mg, 以 10 ℃/min 的速率升温至 800 ℃, N_2 气氛, 流量 30 mL/min.

1.2.5 能量色散 X 射线光谱(EDX) 测试仪器为日本日立 S-4800 型电镜附带 Horiba EX-350 型能谱仪, 对 Cu@C 样品进行分析.

1.3 催化反应

将装有 1 mL 苯甲醇、10 mL 水、0.05 g 催化剂的 50 mL 三口烧瓶放入油浴锅中, 磁力搅拌, 并加热至 70 ℃. 滴入 4 mL 质量浓度为 30% 的双氧水, 反应 1 h. 之后, 加入 10 mL 甲苯进行萃取, 用吸管吸取上层液体, 放于离心管中, 用高速离心机进行分离, 再用针式过滤器(孔径 0.45 μ m)过滤, 得到分析试样. 用日本岛津 GC-2010Plus 型气相色谱仪检测各组分的含量, 进样量 0.5 μ L. 测试条件: Wax 毛细管柱, FID 检测器, 汽化温度 260 ℃, 柱温 180 ℃. 根据各组分含量, 计算苯甲醇转化率和苯甲醛选择性.

2 结果与讨论

2.1 Cu-BTC 的结构表征

图 1、图 2 是不同晶化条件制备 Cu-BTC 的 XRD

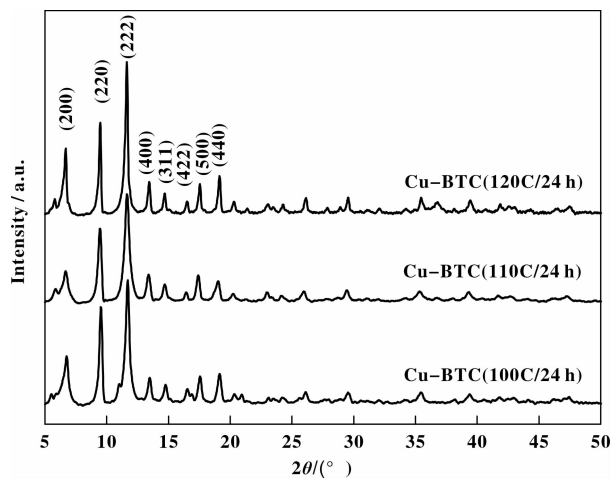


图 1 不同晶化温度制备 Cu-BTC 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Cu-BTC prepared at different crystallization temperature

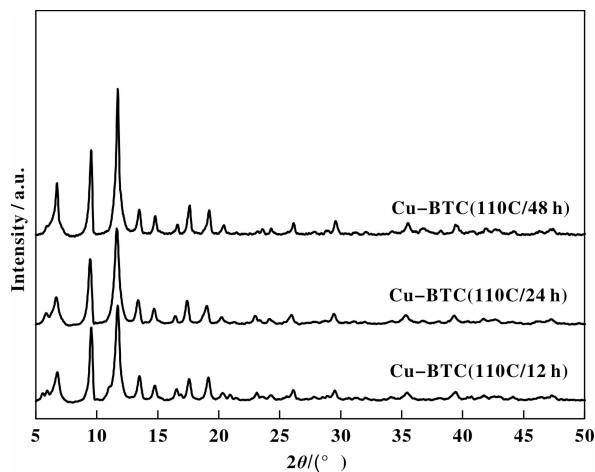


图 2 110 ℃ 晶化不同时间制备 Cu-BTC 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Cu-BTC prepared at 110 ℃ with different crystallization time

谱图. 各样品均出现了金属有机骨架化合物 Cu-BTC 的(200)、(220)、(222)、(400)、(440)等晶面的特征衍射峰^[16]. 根据 Scherrer 方程, 计算得到 Cu-BTC(100C/24 h)、Cu-BTC(110C/24 h)、Cu-BTC(120C/24 h)的晶粒尺寸分别为 38.4、21.1、40.6 nm, 而 Cu-BTC(110C/12 h)、Cu-BTC(110C/24 h)、Cu-BTC(110C/48 h)的晶粒分别为 26.0、21.1、59.6 nm. 可见, 110 ℃ 晶化 24 h 得到的 Cu-BTC 晶粒较小, 测得其比表面积高达 1 047.9 m²/g.

图 3、图 4 给出了 Cu-BTC 的 FTIR 光谱. 其中 760 和 730 cm⁻¹ 处的 IR 峰归属 C—H 键的弯曲振动, 1 630 和 1 560 cm⁻¹ 为羧基团(—COO⁻)的不对称

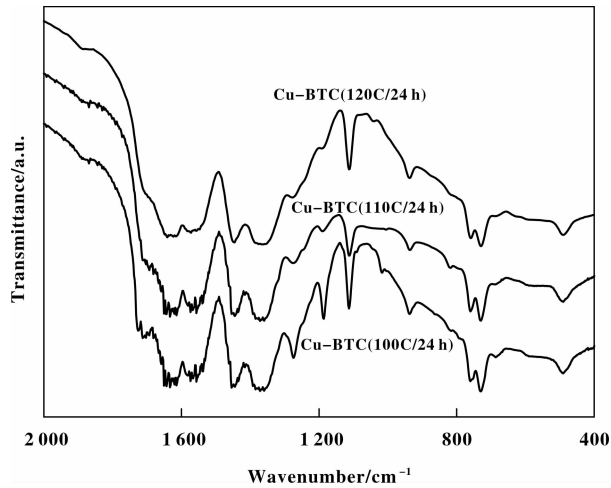


图3 不同晶化温度制备 Cu-BTC 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of Cu-BTC prepared at different crystallization temperature

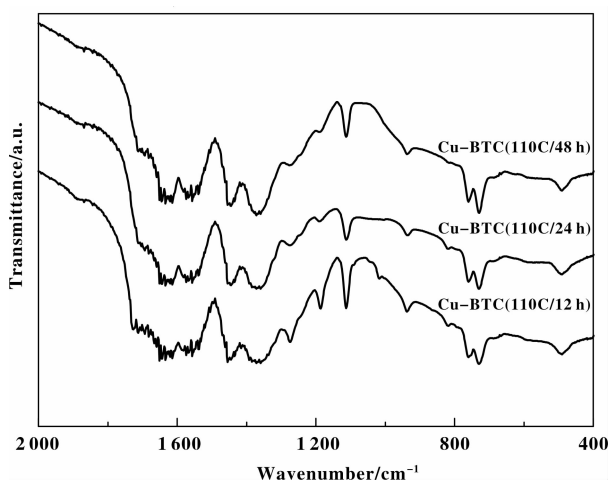


图4 110 °C 晶化不同时间制备 Cu-BTC 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of Cu-BTC prepared at 110 °C with different crystallization time

伸缩振动峰, 1 444 和 1 371 cm^{-1} 为其对称伸缩振动峰. 与纯 BTC 的 IR 光谱(未列出)对比发现, Cu^{2+} 与 BTC 之间的配位反应还生成了新的官能团^[16-17].

2.2Cu-BTC 的催化活性

表 1、表 2 列出了不同条件晶化 Cu-BTC 催化剂的活性数据,对比而言, 110 °C 晶化 24 h 制备

表 1 不同晶化温度制备 Cu-BTC 的催化活性

Table 1 Catalytic activity of Cu-BTC prepared at different crystallization temperatures

Catalysts	Benzyl alcohol conversion	Benzaldehyde selectivity	Benzoic acid selectivity
	/%	/%	/%
Cu-BTC(100C/24h)	40.4	76.3	23.7
Cu-BTC(110C/24 h)	75.4	83.5	16.5
Cu-BTC(120C/24h)	51.5	66.1	33.9

表 2 不同晶化时间制备 Cu-BTC 的催化活性

Table 2 Catalytic activity of Cu-BTC prepared with different crystallization time

Catalysts	Benzyl alcohol conversion	Benzaldehyde selectivity	Benzoic acid selectivity
	/%	/%	/%
Cu-BTC(110C/12h)	20.5	84.9	15.1
Cu-BTC(110C/24 h)	75.4	83.5	16.5
Cu-BTC(110C/48h)	56.4	74.4	25.6

Cu-BTC 的活性较高, 苯甲醇转化率 75.4%、苯甲醛选择性 83.5% (余为苯甲酸). 图 5 给出了反应前后 Cu-BTC 的 XRD 图谱. 可以看出, 经过一次反应, Cu-BTC 的特征衍射峰已消失, 其骨架结构破坏. Cu-BTC 催化苯甲醇氧化反应遵循配位催化机理, 即苯甲醇分子充当配体, 键合在 Cu-BTC 的不

饱和金属位点而活化. 在水为溶剂的反应中, 水分子替代部分 BTC 分子而占据了 Cu-BTC 的活性位点, 从而弱化 Cu^{2+} 与 BTC 分子之间的相互作用, 导致 Cu-BTC 结构解离.

2.3 Cu-BTC 的衍生物及其催化活性

图6给出了氮气中Cu-BTC(110C/24h)样品的

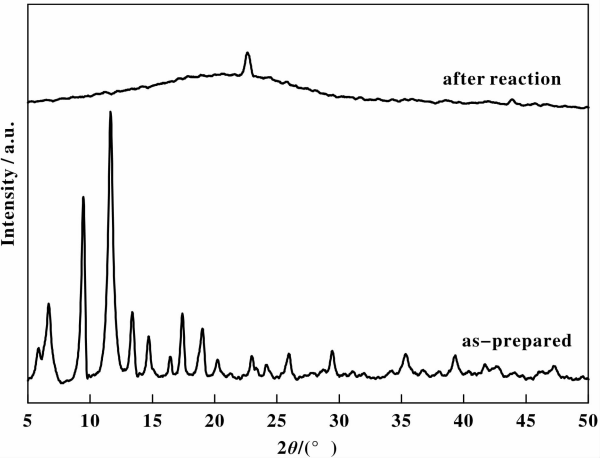


图 5 Cu-BTC(110C/24 h) 反应前后的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of Cu-BTC(110C/24 h) before and after reaction

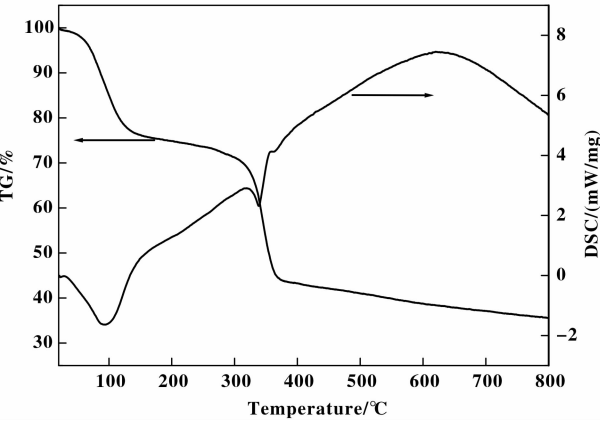


图 6 Cu-BTC(110C/24 h) 在氮气中的热分析曲线
Fig. 6 TG-DSC plots of Cu-BTC(110C/24 h) under nitrogen atmosphere

热分析曲线. 第一阶段失重在 180 °C 之前, 为物理吸附水的脱除, 是一个吸热过程. 第二阶段失重发生在 180 ~ 320 °C, 归属于 Cu-BTC 化学吸附水和乙醇的脱除, 是吸热过程. 第三阶段失重在 320 ~ 400 °C 区间, 为 Cu-BTC 有机配体的分解和碳化所致^[18-19], 是强放热过程.

图 7 是 Cu-BTC 衍生物的 XRD 图谱, 可见: N₂ 中 500、600 和 700 °C 处理 Cu-BTC, Cu²⁺ 均被有机

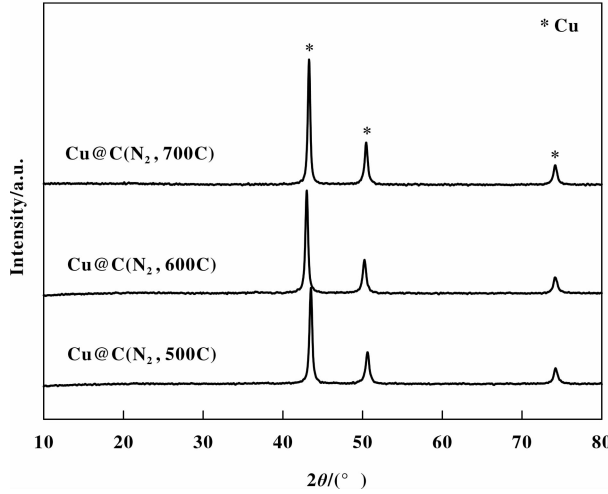


图 7 Cu-BTC 衍生物 Cu@ C 的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of Cu@ C as the derivatives of Cu-BTC

配体还原成 Cu⁰. Scherrer 方程计算结果: Cu@ C(N₂, 500C)、Cu@ C(N₂, 600C)、Cu@ C(N₂, 700C) 的 Cu⁰ 晶粒尺寸分别为 26.3、24.5、33.9 nm.

表 3 列出了 Cu@ C 催化剂的活性数据. 可见随着 Cu-BTC 热处理温度的升高, 其衍生物 Cu@ C 的

表 3 Cu-BTC 衍生物 Cu@ C 的催化活性
Table 3 Catalytic activity of Cu@ C as the derivatives of Cu-BTC

Catalysts	Benzyl alcohol conversion	Benzaldehyde selectivity	Benzoic acid selectivity
	/%	/%	/%
Cu@ C(N ₂ , 500C)	65.1	74.5	25.5
Cu@ C(N ₂ , 600C)	61.6	78.5	21.5
Cu@ C(N ₂ , 700C)	57.8	86.3	13.7

催化活性有降低趋势, 这与 Cu@ C(N₂, 700C) 的 Cu⁰ 晶粒较大有关. 可喜的是, Cu@ C(N₂, 700C) 上的苯甲醛选择性高于其他两个催化剂.

EDX 测试表明: Cu@ C(N₂, 700C) 中铜含量为 61.9% (质量百分数), 其余为碳元素. 测得 Cu@ C

(N₂, 700C) 的比表面积为 174.6 m²/g, 较高的表面积主要来自碳材料的贡献, 碳对活性组分起到了支撑和分散作用. 下面实验考察该催化剂的重复使用活性.

2.4 Cu@ C(N₂, 700C) 催化剂的重复使用

实验表明: Cu@ C(N₂, 700C) 上的苯甲醇转化

率为 57.8%，第二次反应的苯甲醇转化率降至 17%，继续增加反应次数，催化剂活性持续降低. 图 8 给出了反应后 Cu@C(N₂,700C)的 XRD 谱图. 可以看出，随着反应次数的增加，催化剂中 Cu₂O 物相的衍射峰越来越强，且在 2θ=23°附近出现了类草酸铜的新相，这是由于 Cu@C 中的 Cu⁰ 被氧化，与反应体系中的有机相反应生成的.

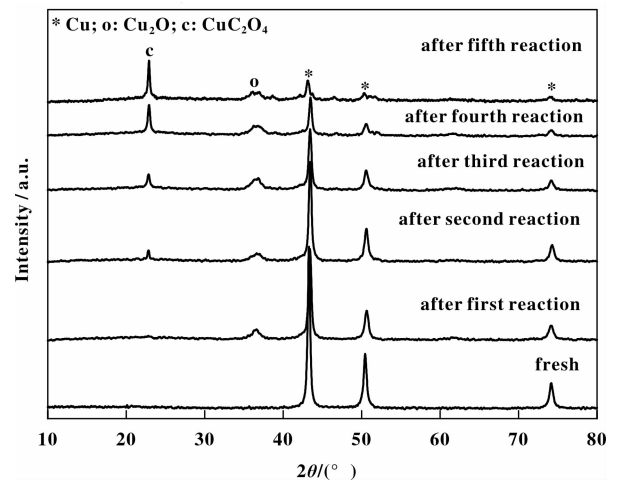


图 8 反应后 Cu@C(N₂,700C) 的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD patterns of Cu@C(N₂,700C) catalyst after reaction

为此，我们将每次反应后的 Cu@C(N₂,700C) 催化剂均置于 N₂ 中 300 °C 处理 1 h，发现草酸铜物相消失，Cu₂O 衍射峰也有所减弱 (图 9)，这说明草

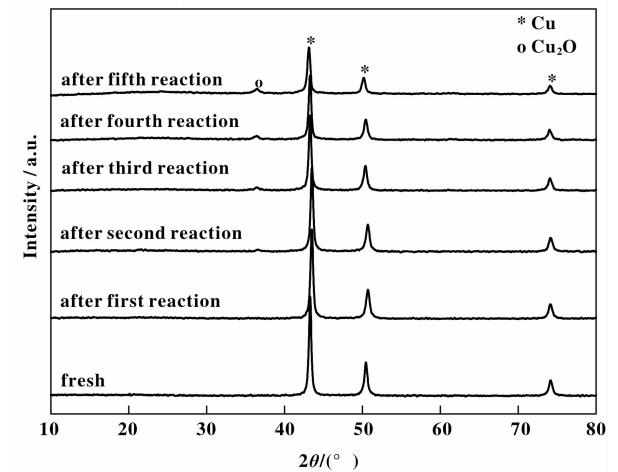


图 9 反应后 Cu@C(N₂,700C) 催化剂经 N₂-300 °C 处理的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of Cu@C catalysts after reaction and post-treatment in N₂ at 300 °C

酸铜发生了分解，而具有还原性的草酸又与 Cu₂O 的减少有关. 并且，每次反应后 Cu@C(N₂,700C) 表面吸附了各种有机物，经氮气 300 °C 处理，这些有机物将发生脱附. 因而，经 N₂ 再生处理的 Cu@C(N₂,700C) 重复使用 (每次反应 3 h)，苯甲醇转化率基本不变 (约 60%)，见图 10.

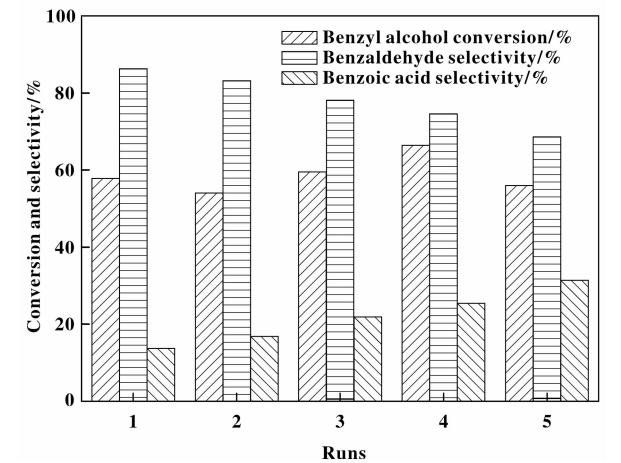


图 10 Cu@C(N₂,700C) 的重复使用活性
Fig. 10 The re-usable activity of Cu@C(N₂,700C) catalysts

从图 10 还可以看出，随着反应次数的增加，Cu@C(N₂,700C) 催化剂中 Cu₂O 逐渐增多，Cu₂O 可促进苯甲醛的进一步氧化，导致苯甲酸逐渐增多. Cu@C 催化苯甲醇-H₂O₂ 氧化反应遵循氧化-还原机理 (Redox): Cu⁰ 先吸附活化 H₂O₂ 生成 Cu₂O，接下来，Cu₂O 促使苯甲醇脱氢生成苯甲醛. 部分 Cu₂O 留在反应后的催化剂中，是 H₂O₂ 活化生成的活性氧与 Cu⁰ 之间的强相互作用所致. 为此，以后的工作中，我们计划在 Cu@C 表面添加适量的电子助剂 (如: K₂O)，以弱化 Cu-O 间的相互作用，加快活性氧的脱除和催化剂中 Cu⁰ 组分的再生，提高苯甲醛的选择性.

3 结论

3.1 水热合成了一种金属有机骨架化合物 Cu-BTC，用于催化苯甲醇氧化反应. 优化了 Cu-BTC 的晶化条件. 70 °C 反应，Cu-BTC 催化剂上的苯甲醇转化率 75.4%、苯甲醛选择性 83.5%，反应后 Cu-BTC 骨架完全塌陷.

3.2 在氮气中焙烧 Cu-BTC，制得衍生物 Cu@C. 催化剂重复使用 5 次，可维持苯甲醇的较高转

化率,但苯甲醛选择性有所下降,这可能因为 Cu@C 在反应中生成的 Cu₂O 促进了苯甲醛的深度氧化.

参考文献:

- [1] 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]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2010, **31**(11): 1369–1373.
b. Zhang Cheng-ming(张成明), Sun Kun-peng(孙鲲鹏), Xu Xian-lun(徐贤伦). Preparation of CuMn-containing hydrotalcites and its 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.
c. Wu Cang-cang(吴藏藏), Zheng Li(郑丽), Xu Xiu-feng(徐秀峰). Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol over Mn-Al and Cu-Mn-Al composite oxide catalysts (Mn-Al 和 Cu-Mn-Al 复合氧化物催化苯甲醇选择氧化反应). *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 532–539.
- [2] a. Nasrollahzadeh M, Bagherzadeh M, Karimi H. Preparation, characterization and catalytic activity of CoFe₂O₄ nanoparticles as a magnetically recoverable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and reduction of organic dyes [J]. *J Coll Inter Sci*, 2016, **465**: 271–278.
b. Bi Cong-cong(毕丛丛), Dong Ting-ting(董婷婷), Gao Bao-jiao(高保娇), *et al.* Catalytic characteristics of immobilized N-hydroxyphthalimide in oxidation of benzhydrol to diphenyl ketone by molecular oxygen(固载化 N-羟基邻苯二甲酰亚胺在分子氧氧化二苯甲醇为二苯甲酮反应过程中的催化特性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 29–36.
c. Li Xian-feng(李贤丰), Zhang Xin-yue(张馨月), Tuo Peng-fei(拓鹏飞), *et al.* The effects of alkali treatment to β zeolites on the catalytic performances of the liquid phase alkylation of benzene with benzyl alcohol(碱处理对 β 分子筛催化苯与苯甲醇液相傅-克烷基化反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(3): 199–205.
- [3] 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 Struct*, 2015, **1079**: 182–188.
- [4] a. Forouzani M, Mardani H R, Ziari M, *et al.* Comparative study of oxidation of benzyl alcohol: Influence of Cu-doped metal cation on nano ZnO catalytic activity [J]. *Chem Engineer J*, 2015, **275**: 220–226.
b. Luo Fa-guo(罗发国), Li Jun(李俊), Li Heng-feng(李衡峰). Green synthesis of carboxylic acid using poly(amic acid) salt-stabilized gold nanoparticles(聚酰胺酸盐稳定的金纳米催化剂用于羧酸的绿色合成) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 30–37.
- [5] Arena F, Gumina B, Lombardo A F, *et al.* Nanostructured MnO_x catalysts in the liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen: Part I. Effects of Ce and Fe addition on structure and reactivity [J]. *Appl Catal B; Environ*, 2015, **162**: 260–267.
- [6] Arena F, Gumina B, Cannilla C, *et al.* Nanostructured MnO_x 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.
- [7] 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.
- [8] Tang Q H, Gong X N, Wu C M, *et al.* Insights into the nature of alumina-supported MnOOH and its catalytic performance in the aerobic oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(7): 1122–1126.
- [9] Jiang H L, Xu Q. Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(12): 3351–3370.
- [10] Morris R E, Wheatley P S. Gas storage in nanoporous materials [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2008, **47**(27): 4966–4981.
- [11] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2009, **48**(41): 7502–7513.
- [12] Ren Lei(任蕾), Yu Kai(于凯), Shi Xiu-feng(石秀峰), *et al.* Catalytic performance of metallo-organic molecular sieve Cu₃(BTC)₂ in benzyl alcohol oxidation (金属有机分子筛 Cu₃(BTC)₂ 在苯甲醇氧化反应中的催化性能) [J]. *Acta Petro Sin(石油学报)*, 2008, suppl: 204–205.
- [13] Pan L, Muhammad T, Ma L, *et al.* MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis [J]. *Appl Catal B; Environ*, 2016, **189**: 181–191.
- [14] Niu H Y, Liu S L, Cai Y Q, *et al.* MOF derived porous carbon supported Cu/Cu₂O composite as high perform-

- ance non-noble catalyst [J]. *Micro Mes Mater*, 2016, **219**: 48–53.
- [15] Hu L, Huang Y M, Zhang F P, *et al.* CuO/Cu₂O composite hollow polyhedrons fabricated from metal-organic framework templates for lithium-ion battery anodes with a long cycling life [J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(10): 4186–4190.
- [16] Wang Y, Wu Y C, Xie J, *et al.* Multi-walled carbon nanotubes and metal-organic framework nanocomposites as novel hybrid electrode materials for the determination of nano-molar levels of lead in a lab-on-valve format [J]. *Analyst*, 2013, **138**: 5113–5120.
- [17] Kumar R S, Kumar S S, Kulandainathan M A. Efficient electrosynthesis of highly active Cu₃(BTC)₂-MOF and its catalytic application to chemical reduction [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **168**: 57–64.
- [18] Schlichte K, Kratzke T, Kaskel S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂ [J]. *Micro Mes Mater*, 2004, **73**(1/2): 81–88.
- [19] Alaerts L, Séguin E, Poelman H, *et al.* Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework [Cu₃(btc)₂] (BTC = Benzene-1,3,5-tricarboxylate) [J]. *Chem: A Euro J*, 2006, **12**(28): 7353–7363.

Selective Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol over Cu-BTC and Its Derivatives

LI He-jian, WU Cang-cang, ZHENG Li, LIAO Wei-ping, XU Xiu-feng*

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

Abstract: A metal organic framework compound (MOF) of Cu-BTC was hydro-thermally synthesized by using benzene tri-carboxylic acid (BTC) as organic ligand and copper nitrate as metal cation resource. Then, the oxidation of benzyl alcohol was catalyzed by Cu-BTC as-prepared under the reaction conditions: H₂O₂ as oxidant and water as solvent. 75.4% conversion of benzyl alcohol and 83.5% selectivity of benzaldehyde were obtained over Cu-BTC (110°C/24 h) at 70 °C for 1 h. It was found that the skeleton of Cu-BTC was collapsed after reaction. Subsequently, the Cu@C was prepared by calcining Cu-BTC in nitrogen atmosphere at high temperature, and the re-usability of Cu@C catalyst in benzyl alcohol oxidation was evaluated. It was found that the conversion of benzyl alcohol could be kept at about 60%, but the selectivity of benzaldehyde decreased after five runs. In addition, Cu-BTC and Cu@C samples were characterized by XRD, BET, TG-DSC, FTIR and EDX techniques. The results show that Cu₂O formed in spent Cu@C catalysts promoted the deep oxidation of benzaldehyde to benzoic acid.

Key words: selective catalytic oxidation of benzyl alcohol; Cu-BTC; Cu-BTC derivative; Cu@C; catalytic activity