

# 铅锰复合氧化物催化苯甲醇液相氧化制苯甲醛

汤清虎,黄晓娜,赵培正

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

**摘要:**采用浸渍法制备了一系列  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载铅锰复合氧化物催化剂,并探究了其在以氧气为氧化剂的苯甲醇液相氧化中的催化性能.实验结果表明,Pb/Mn 物质的量之比对铅锰复合氧化物催化剂的结构及其催化活性起重要作用.当添加少量 Pb 时,铅离子替代锰形成了 Pb 在  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  中的固溶体,导致  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  晶格发生畸变,形成了较为活泼的晶格氧,使锰氧化物的还原温度显著降低,从而改善了其催化氧化苯甲醇的活性.当 Pb/Mn 物质的量之比为 1:2 时,催化剂活性最高.在 100 °C 下反应 3 h,苯甲醇的转化率达到 56.2%,苯甲醛的选择性在 99.0% 以上,且该催化剂可多次循环使用而无明显活性降低.添加大量的 Pb 将导致分离的铅氧化物以及与铅氧化物发生强相互作用的高分散锰氧化物,导致催化剂活性降低.

**关键词:**苯甲醇;液相氧化;苯甲醛;铅锰复合氧化物

**中图分类号:**O643

**文献标志码:**A

苯甲醛又称安息香醛,是医药、农药、香料等工业的重要中间体.在工业上,苯甲醛主要由甲苯氯化水解法或甲苯直接氧化法制得.但甲苯氯化水解制得的苯甲醛含有少量的氯离子,而甲苯直接氧化制苯甲醛选择性低、副产物多,这严重限制了苯甲醛在医药和食品行业中的应用.苯甲醇液相氧化法因其操作工艺简单、反应条件温和、产物的选择性和收率高、生产的苯甲醛不含氯而备受关注<sup>[1]</sup>.苯甲醇液相氧化常采用 Cr(VI)、Mn(VII)等无机强氧化剂以化学计量的方式进行,但该过程将产生大量污染物.从环境保护和原子经济性角度考虑,开发使用可循环利用的固体催化剂和以氧气或空气为氧化剂的液相氧化醇方法具有重要意义<sup>[2]</sup>.近年来,文献<sup>[3-5]</sup>大量报道了以负载或限域的单、双纳米金属 Pd, Pt, Au, Ru 等为催化剂的液相苯甲醇氧化方法.尽管这些贵金属催化剂效率高、性能稳定,但其资源少、成本高,大大限制了其在实际中的应用.一些非贵金属如 Ni<sup>[6]</sup>, Co<sup>[7]</sup>, Cu<sup>[8]</sup> 和 Mn<sup>[9]</sup> 等已被证实对苯甲醇液相氧化具有一定的催化功效.其中,锰氧化物因其价格低廉、来源丰富、对环境友好以及优良的催化性能而受到人们的重视<sup>[9-14]</sup>.但单纯锰氧化物的催化活性和稳定性并不理想.通过控制实验条件,实现合理掺杂能够调控  $\text{MnO}_x$  的组成、结构及氧化-还原性能,从而达到改善其催化性能的目的.文献已报道了通过掺杂 Co<sup>[15-16]</sup>, Cu<sup>[17]</sup>, Ni<sup>[18]</sup>, Ce<sup>[19-20]</sup>, Zr<sup>[21]</sup>, K<sup>[22]</sup> 等元素,以提高锰氧化物对苯甲醇液相氧化的催化性能,但未见以 Pb 作为添加剂的报道.添加 Pb 能促使  $\text{MnO}_x$  晶格发生收缩,导致锰的价态及表面物种发生改变,从而显著改善了  $\text{MnO}_x$  的氧化-还原性能<sup>[23-26]</sup>.本文详细报道了添加 Pb 对负载锰氧化物催化苯甲醇液相氧化的促进作用.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将市售氢氧化铝(AR,天津市复晨化学试剂厂)置于 500 °C 马弗炉中煅烧 3 h,制得  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体.称取一定量  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  放入烧杯中,加入 20 mL 去离子水,搅拌使其完全溶解.称取一定量  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体加入上述混合溶液中,在室温下搅拌 2 h 后放置过夜,然后在 70 °C 水浴中蒸去多余水分,将残余

收稿日期:2020-07-05;修回日期:2020-09-01.

基金项目:国家自然科学基金(21503070);河南省教育厅科学技术研究重点项目(19A150030).

作者简介(通信作者):汤清虎(1970-),男,河南新野县人,河南师范大学教授,博士,研究方向为催化材料,E-mail:qing-hutang@163.com.

固体在 110 °C 下干燥 6 h,再经充分研磨后于 500 °C 马弗炉中煅烧 3 h,制得铅锰复合氧化物催化剂.本课题组前期工作显示,当锰负载量约为 10%(质量百分数)时能够在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面形成催化苯甲醇液相氧化的高活性氧化锰物种<sup>[22]</sup>,故将锰负载量控制为 10%.通过改变 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的加入比例可制得一系列不同铅锰物质的量之比的铅锰复合氧化物催化剂.

## 1.2 催化剂的表征

以氮气为吸附质,使用美国麦克公司生产的 ASAP 2020M+C 型物理化学吸附仪在 -196 °C 下测定催化剂样品的比表面积.铅锰复合氧化物晶相结构分析在德国布鲁克公司生产的 D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射仪上进行,使用 Cu K $\alpha$ ( $\lambda=0.150\ 64\ \text{nm}$ )射线源,分析时的管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA.选用 Ar 激光源(514.5 nm),在英国雷尼绍公司生产的 in Via Raman 光谱仪上测定催化剂样品的 Raman 谱图.催化剂样品的表面元素分析在美国赛默飞世尔科技有限公司生产的 ESCALAB 250Xi 型能谱仪上进行,以 C1s(284.8 eV)为基准校正其他元素的结合能.催化剂样品的氧化-还原性能(TPR)测定在自组装的带有热导池检测器的流动反应系统中进行.称取催化剂样品 100 mg 装入石英反应管中,在 400 °C 干燥空气气流中处理 1 h 后通入纯 N<sub>2</sub>,当反应管温度降至室温时,切换氢氩混合气( $\varphi_{\text{H}_2}:5\%,\varphi_{\text{Ar}}:95\%;30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),待基线平稳后进行 TPR 测定,升温速率为 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 1.3 催化剂活性测定

催化剂样品的反应活性测定在自组装的带有回流冷凝管的浴式反应器中进行.将 2 mmol 苯甲醇(AR,上海试剂一厂)和 10 mL 甲苯(AR,天津化学试剂三厂)预先装入 50 mL 三颈烧瓶中,再加入一定量的催化剂.在 100 °C、剧烈搅拌下,以 12 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速向上述混合液中鼓入氧气开始反应.反应结束时,将固体催化剂离心分离,液体产物由装配 HP-5(30 m $\times$ 0.32 mm)毛细管柱和 FID 检测器的 GC-7890B 型气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)分析.

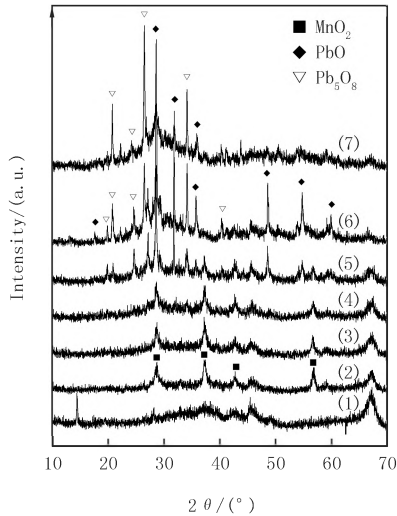
## 2 结果与讨论

图 1 是不同铅锰复合氧化物的 XRD 图.单纯负载锰 10% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品除了载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰外,还在  $2\theta=28.8^\circ,37.3^\circ,42.8^\circ,56.8^\circ$  处呈现归属于  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>(JCPDS24-0735)(110),(101),(111),(211) 面的衍射峰,说明负载的锰氧化物以  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 为主晶相.添加少量 Pb 时( $n(\text{Pb}):n(\text{Mn})=1:5$ ),未检测到任何铅氧化物的衍射峰,归属于  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的衍射峰变宽且其(110)面衍射峰向低角度方向偏移,这可能是由于离子半径较大的铅离子( $r(\text{Pb}^{2+}):0.122\ 0\ \text{nm}$  或  $r(\text{Pb}^{4+}):0.077\ 5\ \text{nm}$ )替代锰离子( $r(\text{Mn}^{4+}):0.053\ 0\ \text{nm}$ )形成 Pb 在  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 中的固溶体所引起的.当  $n(\text{Pb}):n(\text{Mn})=1:2$  时,除了  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的衍射峰外,还可看到归属于铅氧化物的特征衍射峰,说明铅离子替代锰形成的固溶体已达到饱和并出现了分离的铅氧化物相.当继续添加 Pb 时,归属于铅氧化物的衍射峰逐渐增强,同时归属于  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的衍射峰逐渐减弱.当  $n(\text{Pb}):n(\text{Mn})=3:2$  时,归属于  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的衍射峰完全消失,说明负载的锰以高分散态形式存在.

图 2 是不同铅锰复合氧化物的 Raman 谱图.10% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品呈现 3 个振动峰,分别位于 761,659,534 cm<sup>-1</sup> 处.根据文献<sup>[23]</sup>,这 3 个振动峰归属于  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 八面体晶格的 Mn-O-Mn 伸缩振动.添加 Pb 使其在 761 和 534 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰减弱,而位于 659 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰显著变宽并发生红移,同时在 600 cm<sup>-1</sup> 处出现了一个新的振动峰,且该振动峰强度随 Pb 添加量增加而增加,这可能是由于铅离子替代锰使  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的晶格发生畸变所引起的.当  $n(\text{Pb}):n(\text{Mn})=1:2$  时,在 146 cm<sup>-1</sup> 处出现 PbO<sub>x</sub> 的振动峰,这与 XRD 结果相一致,说明铅离子替代  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 中的锰已达饱和并出现了分离的氧化铅相.当  $n(\text{Pb}):n(\text{Mn})=3:2$  时,除了 PbO<sub>x</sub> 的振动峰外,仅在 620 cm<sup>-1</sup> 处呈现一个较宽的振动峰.结合 XRD 结果和文献<sup>[23]</sup>,该振动峰应归属于负载的高分散态锰氧化物.

图 3(a)显示了铅锰复合氧化物的 Mn 2p 谱.10% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Mn 2p<sub>3/2</sub> 结合能位于 642.2 eV,与文献<sup>[24]</sup>报道的 +4 价 MnO<sub>2</sub> 的结合能接近,说明负载锰氧化物主要以 +4 价形式存在.添加少量 Pb 时( $n(\text{Pb}):n(\text{Mn})=1:2$ ),Mn 2p 谱峰形状和 Mn 2p<sub>3/2</sub> 结合能大小未发生明显变化,说明负载锰氧化物的晶态结构未发生明显变化.当添加大量 Pb 时( $n(\text{Pb}):n(\text{Mn})=3:2$ ),Mn 2p<sub>3/2</sub> 谱峰明显变宽且结合能

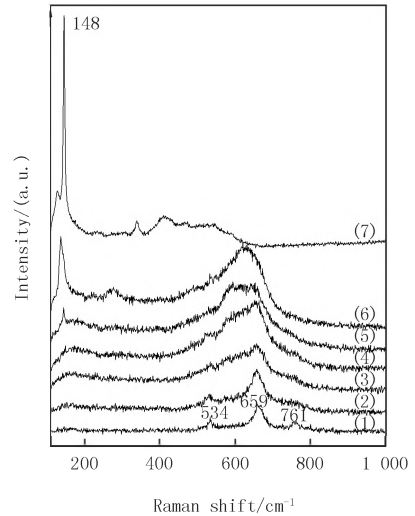
也增加了 0.3 eV 左右,说明负载锰氧化物的结构可能发生了较大变化.据文献[25]报道,高分散锰氧化物中 Mn 的结合能通常会增加 0.3 eV~1.0 eV.这与 XRD 和 Raman 结果相符,再次证明添加大量的 Pb 能促使形成高分散态锰氧化物.图 3(b) 显示了不同铅锰复合氧化物的 Pb 4*f* 谱.10% Pb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Pb 4*f*<sub>7/2</sub> 和 Pb 4*f*<sub>5/2</sub> 结合能分别为 138.8 eV 和 143.7 eV,这与文献[26]报道的 PbO 结合能类似,表明负载的氧化铅主要以 +2 价形式存在.当  $n(\text{Pb}) : n(\text{Mn}) = 1 : 2$  时, Pb 4*f*<sub>7/2</sub> 结合能减少了 0.4 eV,说明铅原子和锰氧化物之间存在较强的电子相互作用,使得铅原子周围的电子云密度增加,这可能是由于铅离子替代锰形成了 Pb 在  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 中的固溶体所引起的.当添加大量 Pb 时, Pb 4*f*<sub>7/2</sub> 的谱峰形状和结合能大小均与 10% Pb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的类似,这与 XRD 结果相一致,说明添加的 Pb 主要以铅氧化物晶相形式存在.



(1)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) 10% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) Pb<sub>1</sub>Mn<sub>20</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (4) Pb<sub>1</sub>Mn<sub>5</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (5) Pb<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (6) Pb<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (7) 10% Pb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

图1 载体和不同铅锰氧化物的XRD图

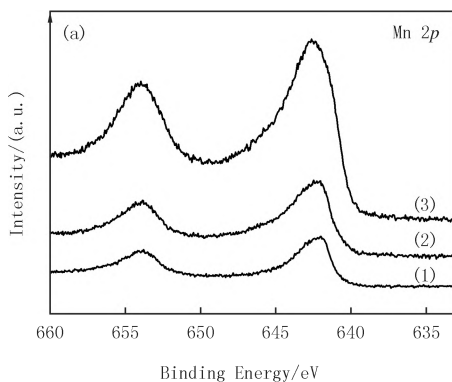
Fig.1 XRD patterns of supporter and different lead-manganese oxides



(1)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (2) 10% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) Pb<sub>1</sub>Mn<sub>20</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (4) Pb<sub>1</sub>Mn<sub>5</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (5) Pb<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (6) Pb<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (7) 10% Pb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

图2 不同铅锰氧化物的Raman图谱

Fig.2 Raman spectra of different lead-manganese oxides



(1) 10% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) Pb<sub>1</sub>Mn<sub>5</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) Pb<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (4) 10% Pb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

图3 不同铅锰氧化物的Mn 2*p*(a)和Pb 4*f*(b)谱(b)

Fig.3 Mn 2*p*(a) and Pb 4*f*(b) XPS spectra of different lead-manganese oxides

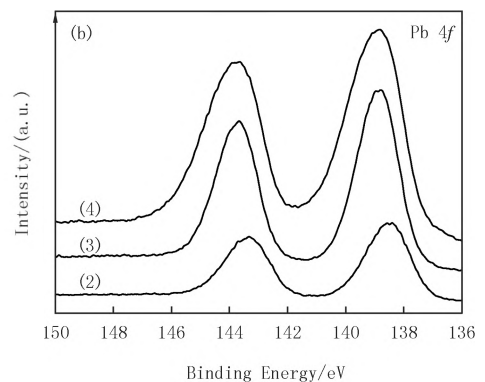


图 4 显示了不同铅锰复合氧化物的 TPR 曲线.10% Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 260 °C 到 470 °C 范围内有两个连续的还原峰,归属于  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → MnO 的分步还原<sup>[27]</sup>.当添加少量 Pb 时( $n(\text{Pb}) : n(\text{Mn}) = 1 : 5$ ), 363 °C 附近的还原峰明显变宽且向低温方向移动,这可能是由于铅离子替代锰使  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 的晶格发生畸变,形成了较活泼的晶格氧,导致负载锰氧化物的还原温度降低.随 Pb 含量的增加,该还原峰进一步变宽并向低

温移动,当  $n(\text{Pb}) : n(\text{Mn}) = 1 : 2$  时,该还原峰温度最低降至  $343\text{ }^\circ\text{C}$ . 但当  $n(\text{Pb}) : n(\text{Mn}) = 3 : 2$  时,该还原峰与高温还原峰合并为一个很宽的还原峰,且还原温度也明显升高了,这可能是高分散氧化锰与氧化铅之间存在强相互作用所引起的.

表 1 给出了不同铅锰复合氧化物催化剂上的醇氧化反应性能.从表 1 看出,载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  及其负载氧化铅的活性均很低.尽管  $10\% \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  能够催化苯甲醇氧化制得苯甲醛,但其活性相对较低,苯甲醇转化率仅为  $18.7\%$ ,催化剂的比表面活性为  $0.299 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .添加少量的 Pb 能够显著改善负载氧化锰对苯甲醇液相氧化的催化活性.当  $n(\text{Pb}) : n(\text{Mn}) = 1 : 2$  时,苯甲醇的转化率和催化剂的比表面活性均达到最大值,分别为  $56.2\%$  和  $1.613 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .但当继续添加 Pb 时,苯甲醇的转化率和比表面活性均显著下降了.从 XRD、Raman 和 TPR 表征可知,在负载氧化锰中添加少量的铅时,铅离子替代锰使  $\beta\text{-MnO}_2$  的晶格发生畸变,形成了较活泼的晶格氧,从而显著改善了负载锰氧化物催化氧化醇的活性.当铅掺杂量较多时,形成了与氧化铅发生强相互作用的高分散态氧化锰,导致催化剂活性明显降低.

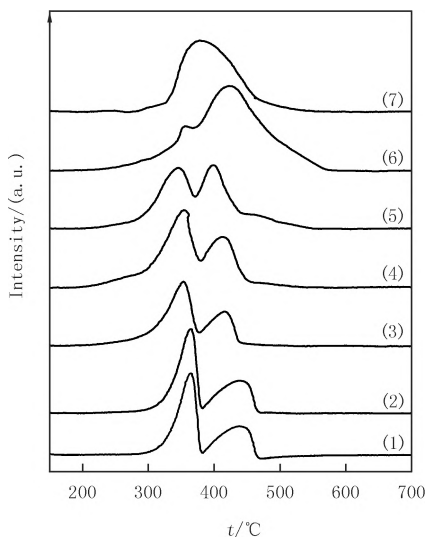
表 1 不同铅锰氧化物对苯甲醇液相氧化的催化活性<sup>a</sup>

Tab.1 Catalytic activity of different lead-manganese oxides for the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol

催化剂样品	$n(\text{Pb}) : n(\text{Mn})$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	转化率/ $\%$	苯甲醛选择性/ $\%$	比表面活性 $\times 10^2 / (\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$
— <sup>b</sup>	—	—	1.5	94.7	—
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	224	$<1.0$	98.0	—
$\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	206	18.7	98.7	0.299
$\text{Pb}_1\text{Mn}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 : 20	163	36.8	$>99.0$	0.745
$\text{Pb}_1\text{Mn}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 : 5	155	49.4	$>99.0$	1.052
$\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 : 2	115	56.2	$>99.0$	1.613
$\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{c}}$	1 : 2	111	56.7	$>99.0$	1.686
$\text{Pb}_3\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3 : 2	71	14.8	$>99.0$	0.688
$\text{Pb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{d}}$	—	88	2.3	94.8	0.082

注: <sup>a</sup> 反应条件为催化剂 0.2 g, 苯甲醇 2 mmol, 甲苯 10 mL, 氧气流量  $12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h; <sup>b</sup> 无催化剂; <sup>c</sup> 循环使用 5 次后的催化剂; <sup>d</sup> 铅含量为  $10\%$  (质量分数).

表 2 显示了不同反应条件对  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化苯甲醇氧化反应性能的影响.在反应初期,苯甲醇的转化率随反应时间增加较快,而后增幅减缓.这可能是由于当有一定浓度的产物生成后,催化剂的部分活性位被产物或中间产物所占据,因此反应速率有所减缓.随反应时间的增加,苯甲醛的选择性呈逐渐增加的趋势,当反应时间在 3 h 以上时,苯甲醛的选择性可达  $99.0\%$  以上.当鼓入纯氮气反应时,苯甲醇的转化率很低(仅为  $6.6\%$ ).随氧气分压的增加,苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性均呈逐渐增加的趋势.当鼓入纯氧气反应时,苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性最高.这一结果表明,苯甲醇氧化反应是通过催化活化分子氧进行的,分子氧在醇氧化反应中起关键作用.从表 2 看出,苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性均随反应温度的



(1)  $\beta\text{-MnO}_2$ , (2)  $10\% \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{Pb}_1\text{Mn}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (4)  $\text{Pb}_1\text{Mn}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (5)  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (6)  $\text{Pb}_3\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (7)  $10\% \text{Pb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

图 4 不同铅锰氧化物的 TPR 图

Fig.4 TPR profiles of different lead-manganese oxides

升高而增加.可见,提高反应温度有利于苯甲醇转化为苯甲醛.

表2 反应条件对  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化反应性能的影响

Tab.2 Effect of reaction conditions on catalytic performance of  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

反应时间/h	氧气分压/MPa	反应温度/°C	转化率/%	苯甲醛选择性/%	比表面活性 $\times 10^2 / (\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$
1	0.10	100	36.5	96.4	3.030
2	0.10	100	46.8	98.1	1.976
3	0.10	100	56.2	>99.0	1.613
3	0.05	100	44.9	98.5	1.269
3	0.02	100	32.5	97.6	0.910
3	0.00	100	6.6	96.4	0.183
3	0.10	80	36.5	97.8	1.025
3	0.10	60	15.8	86.5	0.392
4	0.10	100	61.8	>99.0	1.330

注:反应条件为催化剂 0.2 g, 苯甲醇 2 mmol, 甲苯 10 mL, 鼓入气体总流量  $12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (用氮气稀释氧气).

将反应后经过滤回收的固体催化剂用少量丙酮洗涤、风干,并放入  $110^\circ\text{C}$  烘箱中干燥过夜,再经  $400^\circ\text{C}$  煅烧后重新使用.图5显示了  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的5次循环实验结果.在催化剂 0.2 g, 苯甲醇 2 mmol, 甲苯 10 mL, 氧气流速  $12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $100^\circ\text{C}$ , 3 h 的反应条件下,苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性基本保持不变.为进一步考察催化剂的稳定性,对反应后过滤除去固体催化剂的滤液进行分析,未发现含有铅、锰离子存在,说明在反应过程中锰、铅未从固体催化剂表面脱落.将反应后除去固体催化剂的滤液在相同条件下继续反应,未发现苯甲醇的转化率有明显的增加.从图6看出,反应前后  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的结构未发生明显变化.由表1可知,反应前后  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的比表面积也未明显改变.以上结果说明,苯甲醇液相氧化是在固体催化剂表面进行的,该催化剂性能稳定性,可多次重复循环使用.

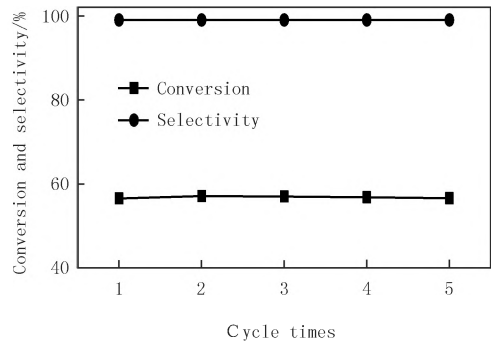
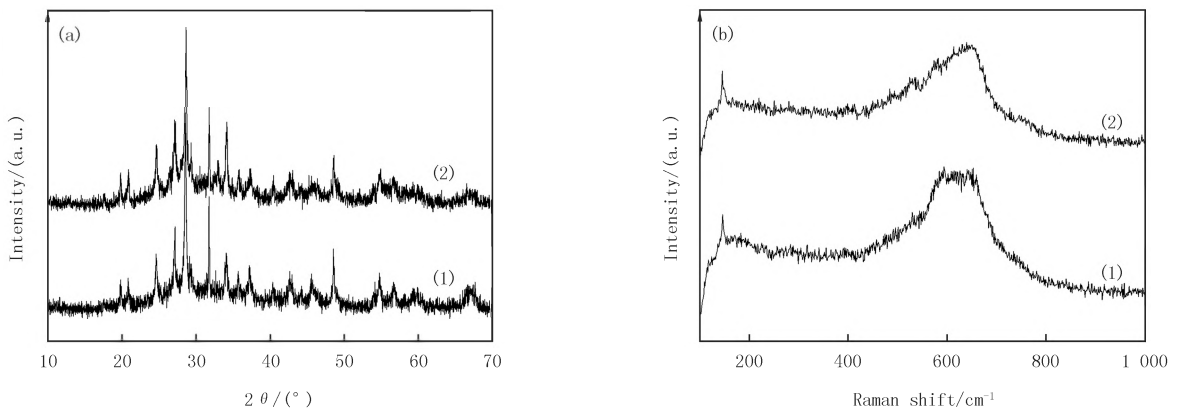


图5  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的再循环性能

Fig.5 Recyclability of the  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst



(1) before reaction, (2) after reaction

图6 反应前后  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的XRD(a)和Raman(b)谱

Fig.6 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of  $\text{Pb}_1\text{Mn}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 3 结 论

采用共浸渍法制备的铅锰复合氧化物催化剂能够有效催化以氧气为氧化剂的苯甲醇液相氧化制得无氯苯甲醛,且该催化剂性能稳定,可多次循环使用。Pb/Mn 物质的量之比对催化剂活性起着重要作用。当添加少量 Pb 时,铅离子替代锰使  $\beta\text{-MnO}_2$  的晶格发生畸变,导致形成了较活泼的晶格氧,使得锰氧化物的还原温度明显降低,从而显著改善了其对苯甲醇液相氧化的催化活性。当 Pb/Mn 物质的量之比为 1:2 时,催化剂活性最高。在 100 °C 反应 3 h,苯甲醇转化率达到 56.2%,苯甲醛选择性在 99.0% 以上。添加大量的 Pb 将导致分离的氧化铅相以及与氧化铅发生强相互作用的高分散态氧化锰,导致催化剂活性下降。

### 参 考 文 献

- [1] 张昕,吴伟伟,黄启权,等.苯甲醇液相氧化制苯甲醛催化剂的研究进展[J].石油化工,2010,39(2):215-223.  
ZHANG X,WU W W,HUANG Q Q,et al.Advance in catalysts for green liquid-phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J].Petrochemical Technology,2010,39(2):215-223.
- [2] MALLAT T,BAIKER A.Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts[J].Chemical Reviews,2004,104(6):3037-3058.
- [3] ENACHE D I,EDWARDS J K,LANDON P,et al.Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts[J].Science,2006,311(5759):362-365.
- [4] HONG Y J,YAN X Q,LIAO X F,et al.Platinum nanoparticles supported on Ca(Mg)-zeolites for efficient room-temperature alcohol oxidation under aqueous conditions[J].Chemical Communications,2014,50(68):9679-9682.
- [5] MEHER S,RANA P K.A rational design of a Pd-based catalyst with metal-metal oxide interface influencing molecular oxygen in the aerobic oxidation of alcohols[J].Green Chemistry,2019,21(9):2494-2503.
- [6] KUMAR R T,VIJAYA J J,KENNEDY L J.Modified sol-gel prepared Sr(II)-added nickel aluminate nanocatalysts for selective oxidation of benzyl alcohol[J].Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2013,13(4):2953-2960.
- [7] QIAO D,XU C L,XU J.Aerobic oxidation of benzyl alcohol over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rehydrated hydrotalcite catalysts: The promotional effect of hydrotalcite support[J].Catalysis Communications,2014,45:44-48.
- [8] PÉREZ Y,BALLESTEROS R,FAJARDO M,et al.Copper-containing catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol[J].Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2012,352:45-56.
- [9] SUIB S L.Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials[J].Accounts of Chemical Research,2008,41(4):479-487.
- [10] XU Y Z,HUANG J N,YANG S S,et al.Crystalline-phase-dependent catalytic performance of MnO<sub>2</sub> for aerobic oxidation reactions[J].Science China-Materials,2017,60(12):1196-1204.
- [11] MORE R K,LAVANDE N R,More P M,Ba doped CeO<sub>2</sub>-delta supported MnOx catalyst for selective oxidation of alcohol to aldehyde[J].Catalysis Communications,2018,116:52-56.
- [12] SADIQ M,SAEED K,SADIQ S,et al.Liquid phase oxidation of cinnamyl alcohol to cinnamaldehyde using multiwall carbon nanotubes decorated with zinc-manganese oxide nanoparticles[J].Applied Catalysis A:General,2017,539:97-103.
- [13] SUN H Y,HUA Q,GUO F F,et al.Selective aerobic oxidation of alcohols by using manganese oxide nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst[J].Advanced Synthesis & Catalysis,2012,354(4):569-573.
- [14] AMINI M,NAJAFPOUR M M,ZARE M,et al.Nano layered manganese-calcium oxide as an efficient and environmentally friendly catalyst for alcohol oxidation[J].Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2014,394:303-308.
- [15] KAMIMURA A,NOZAKI Y,NISHIYAMA M,et al.Oxidation of benzyl alcohols by semi-stoichiometric amounts of cobalt-doped birnessite-type layered MnO<sub>2</sub> under oxygen atmosphere[J].RSC Advances,2013,3(2):466-472.
- [16] JHA A,PATIL K R,RODE C V.Mixed Co-Mn oxide-catalysed selective oxidation of vanillyl alcohol to vanillin in base-free conditions[J].ChemPlusChem,2013,78(11):1384-1392.
- [17] ALI R,ASSAL M E,AL-WARTHAN A,et al.Selective oxidation of benzylic alcohols with molecular oxygen catalyzed by copper-manganese oxide nanoparticles[J].Asian Journal of Chemistry,2013,25(9):4815-4819.
- [18] YANG M,LING Q,RAO R C,et al.Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NiO-Ni/CNTs catalysts prepared by spontaneous redox at high temperature and their superior catalytic performance in selective oxidation of benzyl alcohol[J].Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2013,380:61-69.
- [19] ARENA F,GUMINA B,LOMBARDO A F,et al.Nanostructured MnOx 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].Applied Catalysis B:Environmental,2015,162:260-267.
- [20] RAMANA S,RAO B G,VENKATASWAMY P,et al.Nonstructured Mn-doped ceria solutions for efficient oxidation of vanillyl alcohol[J].Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2016,415:113-121.

- [21] 汤清虎,刘婷婷,吴成明,等.Mn-Zr-O 催化剂的制备及其催化苯甲醇氧化反应的活性[J],石油化工,2012,41(11):1253-1257.  
TANG Q H,LIU T T,WU C M,et al.Preparation of Mn-Zr-O catalyst and its catalytic activity in benzyl alcohol oxidation[J].Petrochemical Technology,2012,41(11):1253-1257.
- [22] 汤清虎,王京,黄晓娜,等.MnK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化苯甲醇液相氧化制苯甲醛[J],高校化学工程学报,2014,28(6):1360-1365.  
TANG Q H,WANG J,HUANG X N,et al.Preparation of benzaldehyde by oxidation benzyl alcohol with MnK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in liquid-phase[J].Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities,2014,28(6):1360-1365.
- [23] BUCIUMAN F,PATCAS F,CRACIUN R,et al.Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides[J].Physical Chemistry Chemical Physics,1999,1:185-190.
- [24] ÁLVARE-GALVÁN M C,PAWELEC B,DE LA PEÑA O'SHEA V A,et al.Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst[J].Applied Catalysis B:Environmental,2004,51(2):83-91.
- [25] ÁLVARE-GALVÁN M C,DE LA PEÑA O'SHEA V A,FIERRO J L G,et al.Alumina-supported manganese-and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion[J].Catalysis Communications,2003,4(5):223-228.
- [26] YANG X J,HAN J Y,DU Z P,et al.Effects of Pb dopant on structure and activity of Pd/K-OMS-2 catalysts for heterogeneous oxidative carbonylation of phenol[J].Catalysis Communications,2010,11:643-646.
- [27] XU R,WANG X,WANG D S,et al.Surface structure effects in nanocrystal MnO<sub>2</sub> and Ag/MnO<sub>2</sub> catalytic oxidation of CO[J].Journal of Catalysis,2006,237(2):426-430.

## Lead-manganese composite oxide catalysts for the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde

Tang Qinghu, Huang Xiaona, Zhao Peizheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** A series of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported lead-manganese composite oxide catalysts were prepared by a facile impregnation method and attempted for the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol with molecular O<sub>2</sub>. The results showed that the Pb/Mn molar ratio played an important role on the structure and catalytic activity of lead-manganese composite oxide catalysts. Adding a small amount of Pb to the Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lead ions replaced manganese ions to form a Pb in  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> solid solution, resulting in the lattice distortion of MnO<sub>2</sub> and the formation of more active lattice oxygen species, which significantly reduced the reduction temperature of supported manganese oxide, and thus improving its catalytic activity for benzyl alcohol oxidation. As a Pb/Mn molar ratio of 1 : 2 was used, the catalyst activity was the highest. At 100 °C for 3 h, the conversion of benzyl alcohol reached 56.2%, the selectivity of benzaldehyde was more than 99.0%, and the catalyst could be recycled for several times without significantly lowering its activity. The addition of large amount of Pb would lead to the separated phase of lead oxide species and high dispersed manganese oxides strongly interacted with the lead oxide species, thus resulting in a decrease of the catalytic activity.

**Keywords:** benzyl alcohol; liquid phase oxidation; benzaldehyde; lead-manganese composite oxide

[责任编辑 赵晓华 陈留院]

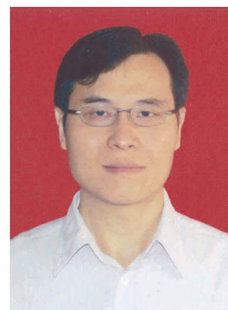


## 本期专家介绍



张丰收,博士,北京师范大学京师学者特聘教授,博士生导师.曾获中国科学院“引进国外杰出人才(百人计划)”择优支持、国家杰出青年基金,享受政府特殊津贴.现任北京师范大学核科学与技术学院院长,北京市辐射中心主任.兼任中国核学会射线束技术分会理事长、中国辐射防护学会放射生态分会理事长、北京核学会副理事长、中国核物理学会常务理事、中国辐射防护学会教育与科普分会常务理事、中国辐射防护学会电离辐射分会常务理事、中国生物物理学会辐射与环境生物物理专业委员会委员、教育部高等学校教学指导委员会“核工程类专业教学指导委员会”副秘书长、中国科学院核辐射与核能技术重点实验室学术委员会委员、中国科学院中子输运理论与辐射安全重点实验室学术委员会委员、中国科学院重离子辐射生物医学重点实验室学术委员会委员、北京市放射生物学重点实验室学术委员会委员、意大利卡塔尼亚大学国际核与粒子天体物理博士研究生学术委员会委员.目前主要从事重离子核物理、重离子与物质相互作用微观机理、射线束辐射技术及应用、材料辐射损伤和离子辐射育种方面的研究.

汤清虎,河南师范大学教授,博士,硕士生导师.2004年毕业于厦门大学,获得博士学位.2007—2009年在新加坡南洋理工大学化学与生物医学工程学院从事博士后研究.为河南省高校科技创新人才支持计划和河南省高等学校青年骨干教师资助计划获得者.长期从事绿色催化材料合成、催化反应机理、精细化学品绿色制造等方面的研究.主持或作为主要成员参与完成国家自然科学基金、新加坡教育部项目、新加坡科技局项目等课题 10 余项,先后在 *Green Chem*, *Chem Commun*, *J Catal*, *Chem Mater*, *J Mater Chem*, *ChemCatChem*, *Small*, *J Power Sources* 等国际著名期刊发表 SCI 论文 50 余篇,获授权专利 8 件.



邵云,河南师范大学生命科学学院教授,博士,硕士生导师,河南省小麦研究会理事.研究领域为作物栽培生理生态与农业资源高效利用,多年来主要开展了麦田生态系统养分分配规律与碳氮循环、不同轮作种植模式资源高效利用、麦田重金属污染机制及减控技术等研究工作,曾在澳大利亚联邦科学与工业组织(CSIRO)访学开展作物生态系统模型研究.先后主持和参加“十五”、“十一五”、“十二五”国家科技支撑计划项目子课题、“十三五”国家重点研发计划项目子课题及省厅级科研项目近 20 项;在国内外期刊上发表学术论文 50 余篇;主编及参编著作 9 部,编译著作 1 部;获省科技进步三等奖 2 项.曾获“河南省高校优秀党员”、“河南师范大学青年教师课堂教学十佳教师”、“优秀教师”等荣誉称号.