

# Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 选择性催化苯甲醇氧化合成苯甲醛的研究

王园园<sup>1\*</sup>, 董省身<sup>1</sup>, 宋 华<sup>1</sup>, 张 梅<sup>1</sup>, 孙兴龙<sup>2</sup>, 王雪芹<sup>1</sup>, 王文艺<sup>1</sup>, 朱天汉<sup>1</sup>

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 大庆石化工程有限公司, 黑龙江 大庆 163714)

**摘要:**以 HY 分子筛为载体, 采用水热法合成了系列 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 复合分子筛催化剂, 通过 XRD、SEM、EDS、FT-IR、BET 等手段对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 进行表征, 并对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 分子筛催化气液相氧化苯甲醇合成苯甲醛的性能进行研究。结果表明, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的引入未破坏分子筛的骨架结构, 且 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 HY 晶体表面形成片层蜂窝状多孔结构, 可有效增加催化剂样品的介孔孔容和外表面积, 增加催化活性。但 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载过量易出现堆叠现象, 使得介孔孔容和外表面积降低, 不利于氧化反应进行。以 1.0-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 为催化剂, 在适宜的反应条件下苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性分别达到 73.2% 和 95.8%; 催化剂重复使用 5 次, 依然表现出较好的催化活性。

**关键词:** HY 分子筛; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 催化氧化; 苯甲醇; 苯甲醛

中图分类号: TQ244

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0114-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.023

## Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY catalyst

WANG Yuan-yuan<sup>1\*</sup>, DONG Xing-shen<sup>1</sup>, SONG Hua<sup>1</sup>, ZHANG Mei<sup>1</sup>, SUN Xing-long<sup>2</sup>,  
WANG Xue-qin<sup>1</sup>, WANG Wen-yi<sup>1</sup>, ZHU Tian-han<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Daqing Petrochemical Engineering Co., Ltd., Daqing 163714, China)

**Abstract:** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY composite molecular sieve catalysts are synthesized by a hydrothermal method with HY molecular sieve as carrier. The prepared catalysts are characterized by means of XRD, SEM, EDS, FT-IR, and BET. Moreover, the catalytic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde using oxygen as an oxidant are investigated. The result shows that the loading of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on HY molecular sieve has not destroyed the framework structure of HY, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> forms a porous cellular structure on the surface of HY, which can effectively help the catalyst to increase the mesopores volume and the external surface area, therefore enhancing the catalytic activity. While the decreases of mesopores volume and external surface area are observed for 2.0-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY, which can be explained by stacked phenomenon due to the high loading of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The conversion of benzyl alcohol reaches 73.2% and the selectivity of benzaldehyde reaches 95.8% when the reaction has been performed over 1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY catalyst under suitable reaction conditions. The catalyst has still shown a good catalytic activity after it has been reused for 5 runs.

**Key words:** HY molecular sieve; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; catalytic oxidation; benzyl alcohol; benzaldehyde

苯甲醛是一种重要的精细化工中间体<sup>[1-3]</sup>, 其下游产品如苯甲酸苄酯、苯甲酸和苯甲醚等在医药、农药、染料等领域具有广泛的用途<sup>[4-7]</sup>。自 1963 年以来, 工业上主要采用甲苯侧链氯化水解法或甲苯(气相、液相)氧化法生产苯甲醛<sup>[8-10]</sup>。前者工艺流程长、污染物排放量大、分离困难且产品含氯, 因此其应用受限; 而后者需要强氧化剂(次氯酸盐、重铬酸盐、高锰酸盐、六氧化铬、四氧化锰), 产率低、选择性低、副产物多、重金属污染严重<sup>[11-12]</sup>。随着绿色生产工艺理念的推广以及人们环保意识的增强,

以廉价、无污染的氧气为氧化剂, 采用负载型金属或金属氧化物为催化剂, 将苯甲醇连续、高效、高选择性氧化合成苯甲醛成为学术界和工业界共同关注的焦点<sup>[13-14]</sup>。

目前负载型金属催化剂的活性组分一般为 Pd、Pt、Au 等贵金属, 虽然催化活性高、稳定性好, 但因其成本过高而受到限制<sup>[15-16]</sup>。过渡金属(Ni、Co、Cu、Mn、Fe)资源丰富、价格低廉、氧化物种类多, 是贵金属催化剂的良好替代品, 在醇类氧化反应中表现出较好的催化活性<sup>[17-18]</sup>。Choudhary 等<sup>[19]</sup>制备

收稿日期: 2021-07-16; 修回日期: 2022-05-05

基金项目: 黑龙江省杰出青年基金项目(JC2018002); 黑龙江省青年基金项目(QC2017005); 东北石油大学青年基金项目(2018QNL-26); 东北石油大学人才引进科研启动费资助项目(1305021821)

作者简介: 王园园(1983-), 女, 博士, 副教授, 主要从事分子筛的合成及催化氧化方面研究, 通讯联系人, wangyuanyuan2016@126.com

了系列含过渡金属的类水滑石催化剂,并在无溶剂条件下催化苯甲醇空气氧化制备苯甲醛。实验结果表明,含 Cu 和 Mn 的类水滑石催化剂催化活性较好。杜建亮等<sup>[20]</sup>通过 Cu/SBA-15 催化双氧水氧化苯甲醇合成苯甲醛,80℃下反应 6 h,苯甲醇的转化率为 47.6%,苯甲醛选择性为 84.8%。徐杰等<sup>[21]</sup>发现 Cu/TS-1 在催化叔丁基过氧化氢氧化苯甲醇过程中活性很高,50℃下反应 4 h,苯甲醇的转化率和甲醛的选择性分别为 25.2%和 98.2%。贾丽华<sup>[22]</sup>合成了不同硅铁比的 Fe-HMS 催化剂,85℃下反应 4 h,苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性分别为 65.1%和 74.6%。孙琪等<sup>[23]</sup>采用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C 复合材料催化双氧水液相氧化苯甲醇,75℃下反应 6 h,苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性分别达到 90.9%和 87.7%。汤清虎等<sup>[24]</sup>制备了铅锰复合氧化物催化剂,在 100℃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活性无明显降低。刘钢等<sup>[25]</sup>使用 MnO<sub>x</sub>/NC 催化剂催化空气氧化苯甲醇,反应 4 h 后苯甲醇转化率可达 80.4%。

分子筛具有热稳定性好、选择吸附性强和比表面积大等优点,是良好的催化剂载体。其中,Y 型分子筛孔道结构规则有序、比表面积大、易于修饰改性,可实现化学反应中的非均相催化氧化,且催化剂方便分离和回收。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为一种典型的过渡金属氧化物,具有独特的尖晶石结构,因其氧化还原能力强、氧空位多,在多相催化反应中显示出优异的应用前景<sup>[26]</sup>。笔者利用水热合成方法将 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 以多孔结构形式嫁接到 HY 分子筛制备 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 复合材料,并对其催化氧气选择性氧化苯甲醇合成苯甲醛的活性和稳定性进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

HY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物质的量比为 11),南开大学催化剂厂生产;乙酸钴(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;尿素(AR),天津市致远化学试剂有限公司生产;苯甲醇(AR),无锡市亚泰联合化工有限公司生产;乙酸乙酯(AR),国药集团化学试剂有限公司生产,使用前无需进一步纯化;工业氧;去离子水,实验室自制。

### 1.2 催化剂的制备

将 0.75 g(3 mmol)乙酸钴和 0.18 g(3 mmol)尿素分别溶于 50 mL 水中,搅拌均匀。室温下将尿素

溶液缓慢地滴加到乙酸钴溶液中,然后加入 1.0 g 的 HY 分子筛,搅拌 1 h 后转移至水热晶化釜,120℃下晶化 12 h。过滤,用无水乙醇和水反复洗涤,80℃烘箱中干燥过夜。将干燥后的样品置于马弗炉中,以 2℃/min 升温速率升至 350℃焙烧 3 h,冷却至室温,获得理论上每克 HY 负载 1 mmol Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的复合材料,记作 1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY。同时通过调整原料配比制备 0.5 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 和 2.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY。

### 1.3 催化剂的表征

利用 X 射线衍射仪(D/max-2200PC 型,Rigaku 公司生产)对样品的物相结构进行表征;利用 SIGMA 场发射扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司生产)对样品的微观形貌进行表征;利用 Tensor 27 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司生产)对样品进行红外表征;利用 NOVA2000e 型比表面积及空隙分析仪(美国 Quantachrome 公司生产)对样品的孔结构进行测定。

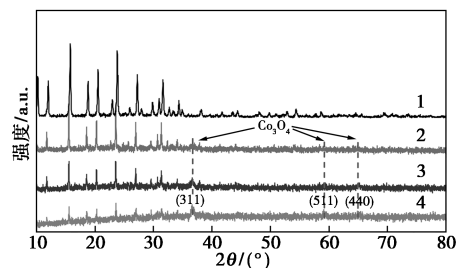
### 1.4 催化剂性能测试

通过常压下氧气氧化苯甲醇选择性合成苯甲醛对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 进行活性评价。在配有回流冷凝管的三口烧瓶中加入一定量的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 催化剂、溶剂乙酸乙酯、反应物苯甲醇,通入氧气,一定温度下磁力搅拌 6 h。每隔 1 h 取 0.2 mL 的液体,经离心分离,取上层液体在气相色谱仪(型号 GC-14C,SE-30 毛细管柱)上进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 的结构表征

HY 及 xCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 样品的 XRD 分析谱图如图 1 所示。由图 1 可知,负载 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 HY 分子筛的特征衍生的位置未发生明显变化,表明 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 组分的引入没有破坏 HY 分子筛的骨架结构。但是



1—HY; 2—0.5 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY; 3—1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY; 4—2.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY

图 1 xCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 样品的 XRD 谱图

随着  $\text{Co}_3\text{O}_4$  负载量的增加, HY 分子筛的衍射峰强度呈现明显减弱趋势。其中  $0.5 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  由于负载量相对低,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰并不十分明显。而  $1.0 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  和  $2.0 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  在  $2\theta$  为  $37.2^\circ$ 、 $59.5^\circ$  和  $65.6^\circ$  出现明显的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (尖晶石) 特征衍射峰 (PDF #42-1467), 分别对应  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 (311)、(511) 和 (440) 晶面<sup>[27]</sup>。

HY 及  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 可知, HY 分子筛晶体呈现晶粒均匀、表面光滑的多边形块状形貌。但通过水热合成法负载  $\text{Co}_3\text{O}_4$  后, HY 晶粒外表面逐渐生成了片层蜂窝状多孔结构<sup>[28]</sup>。由图 2(b) 可知, 当负载量较低 ( $0.5 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$ ) 时,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  片层结构相对较薄, 且  $\text{Co}_3\text{O}_4$  优先围绕单个 HY 分子筛晶体生长, HY 片状结构依然清晰可见; 随着  $\text{Co}_3\text{O}_4$  负载量的增大,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  片层结构在 HY 分子筛的表面覆盖度明显增加, 由图 2(d) 可知, 在  $2.0 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  表面已经完全观察不到 HY 分子筛的多边形块状形貌。另外, 由图 2 还可以看出,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  片层厚度随着负载量的增加而增大。显然,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  这种片层蜂窝结构有利于苯甲醇和氧气的扩散, 能够增加反应物与活性中心的接触面积, 促进氧化反应进行。但过量负载  $\text{Co}_3\text{O}_4$  出现明显的堆叠现象 ( $2.0 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$ ), 不但造成 Co 物种的浪费还可能降低外比表面积, 不利于氧化反应进行。 $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  样品的 EDS 图如图 3 所示。由图 3 可知, 样品表面含有 Si、Al、O、Co 等元素, 说明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  已成功负载在 HY 分子筛晶粒表面, 这与 XRD 表征结果一致。

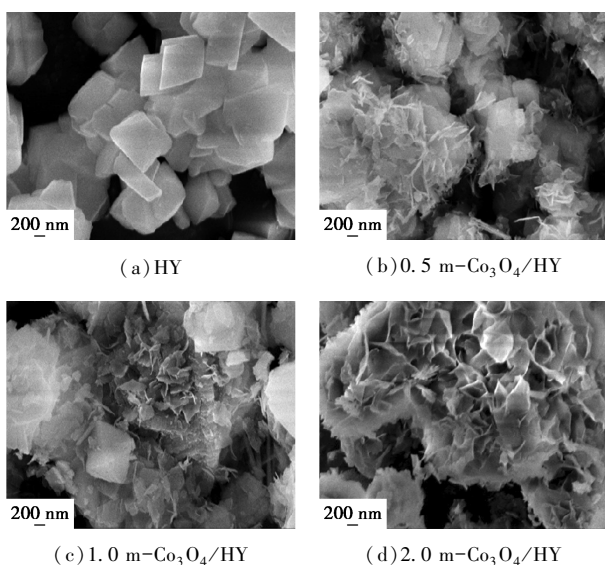


图 2  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  样品的 SEM 图

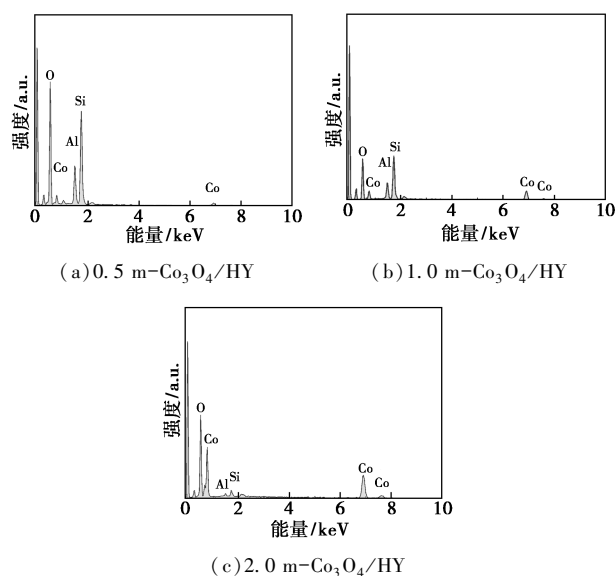
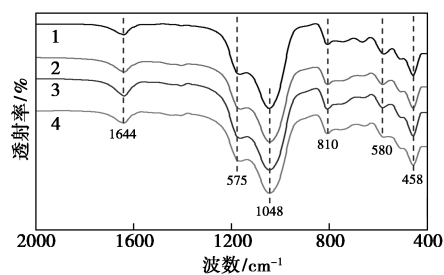


图 3  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  样品的 EDS 图

HY 及  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  的 FT-IR 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出, HY 分子筛在  $1048 \text{ cm}^{-1}$  和  $810 \text{ cm}^{-1}$  处有强的吸收峰, 分别归属于 HY 分子筛骨架 Si—O—Si 基团的对称伸缩振动和反对称伸缩振动,  $458 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属于 T—O (T=Al 或 Si) 的弯曲振动吸收峰,  $580 \text{ cm}^{-1}$  处是 HY 分子筛 Al—O 四面体双六元环结构的特征峰,  $1630 \text{ cm}^{-1}$  对应的吸收峰是 Si—OH 单键的伸缩振动峰,  $3426 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是 HY 分子筛层间水分子的 O—H 的伸缩振动吸收峰。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  的引入对 HY 分子筛的结构峰没有明显影响, 改性后 HY 保持了原有的骨架结构, 这与 XRD 结果相吻合。



1—HY; 2— $0.5 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$ ; 3— $1.0 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$ ; 4— $2.0 \text{ m-Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$

图 4  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  样品的 FT-IR 图

HY 和  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  的孔隙结构的数据如表 1 所示。由表 1 可知, 与 HY 分子筛相比,  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  的比表面积和微孔孔容有所降低, 说明  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的引入导致一部分微孔孔道被堵塞。但  $x\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HY}$  的介孔孔容和外比表面积显著增大。结合 SEM 表征结果表明,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的蜂窝结构赋予了 HY 丰富的介孔

结构,致使介孔孔容增加,外比表面积增加。由表 1 还可以看出,随着 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载量的增加,介孔孔容和外表面积呈现先增加后降低的趋势,这是因为 HY 上生长的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 蜂窝结构能够在一定程度上增加介孔孔容和外表面积,但是随着负载量的继续增大出现孔的堆叠现象,导致产生部分“死孔”或者“无效孔”,使得介孔孔容和外比表面积有所下降<sup>[28]</sup>。但总体来说,所制备 xCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 蜂窝结构将有效增加反应物的接触面积,增加催化活性。

表 1 HY 和 xCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 样品的 BET 分析

样品	总比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	外表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	介孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
HY	517.6	469.4	48.2	0.35	0.26	0.09	2.30
0.5 m-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HY	453.2	385.9	67.3	0.38	0.18	0.20	3.12
1.0 m-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HY	388.2	299.3	88.8	0.42	0.15	0.27	3.63
2.0 m-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HY	339.4	264.2	75.2	0.37	0.14	0.24	3.86

## 2.2 催化性能

以氧气为氧化剂、乙酸乙酯为溶剂,在常压条件下考察了 HY 和 xCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 对苯甲醇选择氧化合成苯甲醛的催化性能,结果如表 2 所示。由表 2 可知,氧化产物主要以苯甲醛为主,伴有少量的苯甲酸,无其他产物生成。HY 为催化剂时,苯甲醇的转化率很低,仅为 5.74%,说明 HY 分子筛本身的酸性中心不能很好地催化苯甲醇氧化合成苯甲醛。0.5 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 为催化剂时,苯甲醇的转化率由 4.7% 增加到 42.8%,表明 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在催化苯甲醇氧化合成苯甲醛过程中表现出较高的活性。这是因为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Co—O 键较弱,能与氧高效结合<sup>[29]</sup>,能够有效促进氧化反应的进行。另外,由 SEM 和 BET 分析可知,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 分子筛独特的片层蜂窝状多孔结构,使得反应物和活性中心的接触面积明显增加,有利于苯甲醇的氧化。由表 2 还可以看出,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的含量越多,苯甲醛的转化率越大,但是在相同的反应条件下,使用 2.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 的苯甲醇转化率仅比 1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 高出 1.7%。当 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载量过大,孔的堆叠现象严重,大量“死孔”或者“无效孔”出现使得外比表面积降低,不利于原料与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 活性中心的接触,影响反应活性。另外,过量的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在反应达到平衡也不再起作用。

表 2 不同 xCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 催化苯甲醇氧化性能的比较

催化剂种类	苯甲醇转化率/%	苯甲醛选择性/%	苯甲醛收率/%
HY	5.7	98.2	5.6
0.5 m-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HY	37.6	97.3	36.6
1.0 m-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HY	68.4	96.8	66.2
2.0 m-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HY	70.1	95.2	66.7

注:苯甲醇用量为 5 mL,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 质量为 100 mg,乙酸乙酯用量为 15 mL,氧气流速为 100 mL/min,T=90℃,t=6 h。

## 2.3 反应条件优化

### 2.3.1 溶剂用量的影响

溶剂用量对苯甲醇催化氧化合成苯甲醛反应的影响如表 3 所示。由表 3 可知,苯甲醇的转化率随乙酸乙酯用量的增加而增大,当乙酸乙酯用量为 15 mL 时,苯甲醇的转化率达到最大;继续增加乙酸乙酯用量,苯甲醇转化率反而下降。这是因为乙酸乙酯用量的增加,促进底物和产物的扩散的同时提高了体系的传热和传质速率,有利于氧化反应进行。但当乙酸乙酯过量时,相对降低了苯甲醇的浓度,使反应的速率降低。

表 3 溶剂用量对苯甲醇氧化反应的影响

溶剂用量/ mL	苯甲醇转化率/%	苯甲醛选择性/%	苯甲醛收率/%
5	36.2	97.2	35.2
10	48.3	96.9	46.8
15	68.4	96.8	66.2
20	65.2	96.7	63.0
25	61.3	96.9	59.4

注:苯甲醇用量为 5 mL,1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 质量为 100 mg,氧气流速为 100 mL/min,T=90℃,t=6 h。

### 2.3.2 催化剂质量的影响

催化剂质量对苯甲醇氧化反应的影响如表 4 所示。由表 4 可知,苯甲醇转化率随着 1.0-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 用量的增加而增加,1.0-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 质量为 100 mg 时,苯甲醇转化率达到 68.4%;继续增加催

表 4 催化剂质量对苯甲醇氧化反应的影响

催化剂质量/mg	苯甲醇转化率/%	苯甲醛选择性/%	苯甲醛收率/%
25	27.3	97.0	26.5
50	45.8	97.1	44.5
100	68.4	96.8	66.2
125	70.1	96.5	67.6

注:苯甲醇用量为 5 mL,乙酸乙酯用量为 15 mL,氧气流速为 100 mL/min,T=90℃,t=6 h。

化剂质量,苯甲醇的转化率仅增至 70.1%,而苯甲醛的选择性基本保持不变。这是因为当催化剂质量较低时,催化活性中心较少,苯甲醇转化率较低。但当催化剂质量过多,氧化反应基本达到动态平衡时,过多的催化剂不再促进苯甲醇的转化。

### 2.3.3 反应温度的影响

反应温度对苯甲醇氧化的影响如表 5 所示。由表 5 可知,苯甲醇的转化率随着反应的温度增加而增加,在反应温度为 110℃ 时,苯甲醇的转化率达到 73.2%;继续增加反应温度,苯甲醇转化率变化不大(73.8%),但苯甲醛的选择性却明显下降。这是因为高温促进了苯甲醛的深度氧化生成苯甲酸,使得选择性下降。

表 5 反应温度对苯甲醇氧化反应的影响

反应温度/ ℃	苯甲醇 转化率/%	苯甲醛 选择性/%	苯甲醛 收率/%
50	12.3	97.6	12.0
70	37.6	97.2	36.5
90	68.4	96.8	66.2
110	73.2	95.8	70.1
130	73.8	85.6	63.2

注:苯甲醇用量为 5 mL,1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 质量为 100 mg,乙酸乙酯用量为 15 mL,氧气流速为 100 mL/min, *t* = 6 h。

### 2.4 稳定性试验

反应结束后,使用离心机将 1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 从反应体系中分离出来,并用少量丙酮反复洗涤,120℃ 干燥过夜,再经 450℃ 煅烧后重新使用。1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 催化剂样品的稳定性实验结果如表 6 所示。由表 6 可知,随着催化剂使用次数的增加,苯甲醇的转化率缓慢下降,这主要是因为催化剂在回收过程中部分损失所致。尽管如此,第 5 次的反应中,苯甲醇的转化率仍然保持在 70% 左右。而苯甲醛的选择性都基本保持不变。结果表明,1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 催化剂具有较为稳定的催化重复性。

表 6 1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 催化剂的稳定性

使用 次数	苯甲醇 转化率/%	苯甲醛 选择性/%	苯甲醛 收率/%
1	73.2	95.8	70.1
2	72.6	95.6	69.4
3	70.9	96.0	68.1
4	70.2	95.7	67.2
5	68.9	95.4	65.7

注:苯甲醇用量为 5 mL,1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 100 mg,乙酸乙酯用量为 15 mL,氧气流速为 100 mL/min, *T* = 110℃, *t* = 6 h。

## 3 结论

采用水热法合成的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 复合分子筛催化剂保持了 Y 型分子筛的骨架结构,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 HY 晶体表面形成了片层蜂窝状的多孔结构。实验结果表明,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 片层蜂窝状结构可有效增加分子筛催化剂的介孔孔容和外表面积,有利于活性物种和反应物接触,能促进氧化反应的进行。但 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 负载过量易出现堆叠现象,使得介孔孔容和外表面积降低,不但浪费,也不利于氧化反应进行。以 1.0 m-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HY 为催化剂,在苯甲醇用量为 5 mL、乙酸乙酯用量为 15 mL、催化剂质量为 100 mg、氧气流速为 100 mL/min、反应温度为 110℃、反应时间为 6 h 条件下,苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性分别达到 73.2% 和 95.8%。催化剂重复使用 5 次,依然表现出较好的稳定性。

### 参考文献

- [1] Tareq S, Yap Y H T, Saleh T A, *et al.* Synthesis of bimetallic gold-palladium loaded on carbon as efficient catalysts for the oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 271: 885-891.
- [2] Zhou Z, Xie Y N, Zhu W, *et al.* Selective photoelectrocatalytic tuning of benzyl alcohol to benzaldehyde for enhanced hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119868-119876.
- [3] An P, Fu Y, Wei D L, *et al.* Hollow nitrogen-rich carbon nanoworms with high activity for metal-free selective aerobic oxidation of benzyl alcohol[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 37(10): 2001025-2001032.
- [4] Li H, Qin F, Yang Z, *et al.* New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl possessing oxygen vacancies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(9): 3513-3521.
- [5] Diniz J, Nunes C D, Monteiro O C. Novel approach to synthesise MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for the photo-assisted oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 119: 108099-108106.
- [6] Mente P, Mashindi V, Phaahlamohlaka T N, *et al.* Oxidation of benzyl alcohol using cobalt oxide supported inside and outside hollow carbon spheres[J]. *Chemistry Open*, 2021, 10(6): 618-626.
- [7] 王亚新, 陈平, 桂建舟. V/Mo-HMS 催化苯甲醇氧化制备苯甲醛[J]. *精细化工*, 2017, 34(2): 191-197.
- [8] 刘建武, 严生虎, 张跃, 等. 苯甲醇液相氧化合成苯甲醛的连续流工艺[J]. *化工进展*, 2021, 40(1): 394-400.
- [9] Feng D, Dong Y, Zhang L, *et al.* Holey lamellar high-entropy oxide as an ultra-high-activity heterogeneous catalyst for solvent-free aerobic oxidation of benzyl Alcohol [J]. *Angewandte Chemie*

- International Edition, 2020, 59(44): 19503–19509.
- [10] Wu P, Cao Y, Zhao L, *et al.* Formation of PdO on Au-Pd bimetallic catalysts and the effect on benzyl alcohol oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 32–43.
- [11] 畅通, 马瑞婧, 宋昌. 载体对 Au/BN 催化剂苯甲醇选择性氧化性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(1): 109–113.
- [12] JamJam N M, Yap Y H T, Muhamad E N, *et al.* Free solvent oxidation of molecular benzyl alcohol by newly synthesized AuPd/titania catalysts [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 107: 107471–107478.
- [13] Cánepa A L, Elías V R, Vaschetti V M, *et al.* Selective oxidation of benzyl alcohol through eco-friendly processes using mesoporous V-MCM-41, Fe-MCM-41 and Co-MCM-41 materials [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 545: 72–78.
- [14] Liu J, Zou S, Wu J, *et al.* Green catalytic oxidation of benzyl alcohol over Pt/ZnO in base-free aqueous medium at room temperature [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(6): 1081–1089.
- [15] Marelli M, Jouve A, Villa A, *et al.* Hybrid Au/CuO nanoparticles: Effect of structural features for selective benzyl alcohol oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(5): 2864–2871.
- [16] Wang Z, Song Y, Zou J, *et al.* The cooperation effect in the Au-Pd/LDH for promoting photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(1): 268–275.
- [17] Huang Y, Yang R, Anandhababu G, *et al.* Cobalt/iron (oxides) heterostructures for efficient oxygen evolution and benzyl alcohol oxidation reactions [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8): 1854–1860.
- [18] Yuan M, Tian F, Li G, *et al.* Fe(III)-modified BiOBr architectures for improved photocatalytic benzyl alcohol oxidation and organic pollutants degradation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(20): 5935–5943.
- [19] Choudhary V R, Chaudhari P A, Narkhede V S. Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4(4): 171–175.
- [20] 杜建亮, 刘丹, 桂建舟, 等. Cu/SBA-15 催化苯甲醇氧化制苯甲醛 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2006, 19(1): 16–19.
- [21] 徐杰, 周慧, 宋广亮, 等. Cu/TS-1 催化苯甲醇选择性氧化制苯甲醛 [J]. *应用化工*, 2018, 47(7): 1331–1335.
- [22] 贾丽华, 张森, 宋贺, 等. 铁改性 HMS 催化氧化苯甲醇合成苯甲醛 [J]. *化工学报*, 2009, 9(9): 2210–2210.
- [23] 孙琪, 吕丹阳. 溶液燃烧法制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  及其催化苯甲醇制苯甲醛 [J]. *辽宁师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(1): 62–68.
- [24] 汤清虎, 黄晓娜, 赵培正. 铅锰复合氧化物催化苯甲醇液相氧化制苯甲醛 [J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(6): 50–56.
- [25] 刘钢, 张秀艳, 徐跃, 等. 纳米孔炭负载  $\text{MnO}_x$  催化剂上苯甲醇氧化反应性能 [J]. *催化学报*, 2010, 31(8): 1025–1030.
- [26] Ma C Y, Mu Z, Li J J, *et al.* Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts for low-temperature oxidation of trace ethylene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(8): 2608–2613.
- [27] 王俊生, 王保峰, 曹杰, 等.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  修饰  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的制备及电化学性能研究 [J]. *电源技术*, 2015, 39(11): 2362–2364.
- [28] 孙静, 董一霖, 李法齐, 等.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  改性 USY 分子筛吸附和催化氧化甲苯特性研究 [J]. *化工学报*, 2021, 72(6): 3306–3315.
- [29] Liu W, Liu R, Zhang H, *et al.* Fabrication of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanospheres and their catalytic performances for toluene oxidation; The distinct effects of morphology and oxygen species [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 597: 117539–117547. ■
- (上接第 113 页)
- [5] Duan H, Sun D, Yamada Y, *et al.* Dehydration of 2, 3-butanediol into 3-buten-2-ol catalyzed by  $\text{ZrO}_2$  [J]. *Catal Commun*, 2014, 48: 1–4.
- [6] Zhang L, Singh R, Sivakumar D, *et al.* Artificial synthetic pathway for acetoin, 2, 3-butanediol, and 2-butanol production from ethanol using cell free multi-enzyme catalysis [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(1): 230–242.
- [7] Faveri D D, Torre P, Molinari F, *et al.* Carbon material balances and bioenergetics of 2, 3-butanediol bio-oxidation by *Acetobacter Hansenii* [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2003, 33(5): 708–719.
- [8] Romano A, Gandolf R, Nitti P. Acetic acid bacteria as enantioselective biocatalysts [J]. *J Mol Catal B*, 2002, 17(6): 235–240.
- [9] Xiao Z, Xu P. Acetoin metabolism in bacteria [J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 2007, 33(2): 127–140.
- [10] Gu Y, Duan X, Yang L, *et al.* Direct C—H cyanoalkylation of heteroaromatic n-oxides and quinones via C—C bond cleavage of cyclobutanone oximes [J]. *Org Lett*, 2017, 19(21): 5908–5911.
- [11] Jónsdóttir R, Ólafsdóttir G, Chanie E, *et al.* Volatile compounds suitable for rapid detection as quality indicators of cold smoked salmon (*salmo salar*) [J]. *Food Chemistry*, 2008, 19(1): 184–195.
- [12] David C, Robacker CR, He X. Volatiles production and attractiveness to the mexican fruit fly *Openterobacter agglomerans* isolated from apple maggot and mexican fruit flies [J]. *Journal of Chemical Ecology*, 2004, 30(7): 1329–1347.
- [13] 王之建, 贾卫民, 李喜彦. 乙醛催化制备乙偶姻 [C]. 2004 年中国香料香精学术研讨会论文集, 2004: 157–159.
- [14] 冯涛, 姜霆, 黄娣, 等. CuO/凹凸棒土负载型催化剂的合成及其催化 2,3-丁二醇的脱氢反应 [J]. 2017, 46(8): 979–984.
- [15] 倪萍. 2,3-丁二醇选择性脱氢高效 Cu 基催化剂研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- [16] Zhang B, Zhou F, Ma H, *et al.* Dehydrogenation of 2,3-butanediol to 3-hydroxybutanone over CuZnAl catalysts: Effect of lithium cation as promoter [J]. *Topics in Catalysis*, 2020, 63: 866–874.
- [17] 苏杰, 乔凯, 周峰, 等. 一种仲丁醇脱氢催化剂及其制备方法: CN105709752 [P]. 2018-06-19. ■