

SiO₂ 负载 MoP 催化剂的制备及其对苯甲醇选择性氧化的催化性能

黄泽恩¹, 席日新², 任径萱¹, 施耀安¹, 葛昊楠¹, 杨楷瑛¹

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 浙江天瑞化学有限公司, 浙江 衢州 324400)

摘要: 在 SiO₂ 载体上, 以乙酰丙酮钼与次磷酸铵为原料, 未经煅烧直接还原制备负载型磷化钼 (MoP/SiO₂) 催化剂。通过 XRD、XPS、N₂ 吸附-脱附、TEM 对催化剂进行了表征。考察了浸渍液中 P/Mo 物质的量比值 [n(P)/n(Mo)=1、2、3]、还原温度 (500、550、600 °C) 对 MoP 相的影响, 并测定其在苯甲醇选择性氧化生成苯甲醛反应中的催化性能。结果表明, 浸渍液中 P/Mo 物质的量比值为 2、还原温度为 550 °C 时, 制得的 MoP/SiO₂ 催化剂 (MoP/SiO₂-550-2) 在苯甲醇选择性氧化生成苯甲醛的反应中性能最佳, 在反应温度 130 °C, 反应 8 h 条件下苯甲醇转化率为 99.7%, 苯甲醛选择性为 99.8%, 归因于 MoP/SiO₂-550-2 催化剂上形成了更多小颗粒的 MoP 相。

关键词: 磷化钼; 二氧化硅; 苯甲醇; 苯甲醛; 选择性氧化; 催化技术

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1419-08

Preparation and catalytic performance of silica supported MoP catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol

HUANG Zeen¹, XI Rixin², REN Jingxuan¹, SHI Yaoan¹, GE Haonan¹, YANG Kaiying¹

(1. College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. Zhejiang Tianrui Chemical Co., Ltd., Quzhou 324400, Zhejiang, China)

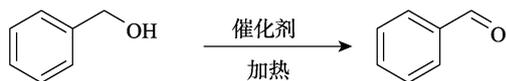
Abstract: SiO₂-supported MoP (MoP/SiO₂) catalyst was prepared by direct reduction of molybdenum acetylacetonate and ammonium hypophosphate on SiO₂ support without calcination, and characterized by XRD, XPS, N₂ adsorption-desorption and TEM. Influence of P/Mo molar ratio [n(P)/n(Mo)=1,2,3] in impregnation liquid and reduction temperature (500, 550, 600 °C) on MoP formation were firstly investigated followed by exploration on its catalytic performance for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. Experimental data demonstrated that MoP/SiO₂ catalyst (MoP/SiO₂-550-2), prepared with a P/Mo molar ratio of 2 at reduction temperature 550 °C, under the conditions of reaction temperature 130 °C and reaction time 8 h, exhibited the highest conversion (99.7%) and selectivity (99.8%) in selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. More fine MoP particles formed on MoP/SiO₂-550-2 catalyst might be contributed to the improved catalytic performance.

Key words: molybdenum phosphide; silica; benzyl alcohol; benzaldehyde; selective oxidation; catalysis technology

苯甲醛是一种非常重要的有机中间体, 可用于制备多种精细化学品, 广泛应用于医药、香料、农药和染料等领域^[1-2]。工业中最常用二氯苄水解制备苯甲醛, 但存在产品收率低、质量差和环境污染严重等缺陷^[3]。苯甲醇液相氧化法制备苯甲醛是一种

绿色的合成方法^[4-6], 但需要使用各种氧化剂如双氧水、高锰酸钾、氧化铬、氧化钴以及自由基引发剂 (如叔丁基过氧化氢) 等^[7-10]。使用氧化剂或自由基引发剂不可避免地使苯甲醇生成苯甲酸、苯甲酸苄酯等副产物, 降低苯甲醛收率^[11-12]。LONG 等^[13]

以制备的 Au/ γ -Al₂O₃ 为催化剂, 以 H₂O₂ 为氧化剂用于苯甲醇氧化反应, 苯甲醛选择性达到 98.7%, 但苯甲醇转化率只有 12.3%; CHEN 等^[14]在 SBA-15 上掺入氮负载 Pd 制备了催化剂, 在无溶剂条件下以分子氧为氧化剂进行苯甲醇氧化反应, 苯甲醇转化率最高达 69.1%, 选择性可达 94.1%。因此, 制备高活性、选择性好的催化剂是提高苯甲醛产物收率的关键。苯甲醇氧化为苯甲醛的反应式如下所示。



磷化钼 (MoP) 是一种富金属磷化物, 结构近似球状, 其电子性质与贵金属相近^[15], 具有热稳定性强、化学稳定性好、硬度和强度高特点, 在电催化、光催化、油品加氢精制、生物质转化反应中表现出优异的催化性能和稳定性^[16-20]。目前, 普遍使用程序升温高温还原法制备 MoP, 以四水合钼酸铵和磷酸氢二铵为原料经高温煅烧得到 MoP 前驱体, 然后在氢气气氛下进行高温 (650~700 °C) 还原得到 MoP 催化剂, 这是由于磷酸氢二铵中的 P—O 键的键能较高, 需要较高的还原温度才能断裂, 较高的还原温度易形成颗粒尺寸较大的 MoP 相。随后, 溶剂热法被用于合成 MoP 催化剂, 将可溶性含钼有机化合物和三正辛基膦加到有机溶剂中得到有机混合物, 然后将混合物加到密闭容器中, 在相对高的温度和压力下含磷化合物分解还原含钼化合物得到 MoP 催化剂^[21]。该法需要使用昂贵的含钼化合物和三正辛基膦, 并且有机溶剂在较高温度下容易爆炸。近年来, 利用次磷酸盐分解产生的磷化氢气体还原钼氧化物被用于制备 MoP 催化剂, 但该方法不仅需要过量的磷钼比 (P/Mo 物质的量比值 > 3), 而且次磷酸盐在惰性气氛中分解不完全, 产生一些难还原的磷酸盐杂质, 需要额外的水洗步骤予以去除。为了解决以上问题, 需改变原料, 采用免煅烧、低温还原的方法制备 MoP 催化剂。需要指出的是, MoP 催化剂的合成方法影响其电子和结构特性, 进而影响其催化性能^[22]。虽然 MoP 作为催化剂在多类催化反应中呈现出较好的催化性能, 但其作为氧化催化剂用于苯甲醇液相氧化制备苯甲醛的研究鲜见报道。

本文以商业来源的乙酰丙酮钼和次磷酸铵为原料, 以 SiO₂ 为载体, 改变浸渍液中的 P/Mo 物质的量比, 通过低温干燥、直接在 500~600 °C 还原得到 MoP 催化剂, 并将此催化剂用于苯甲醇选择性氧化反应。以期拓宽 MoP 在催化领域中的应用, 为开发选择性脱氧催化剂提供了一种思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯甲醇 (C₇H₈O, 质量分数 99.9%), 萨恩化学技术(上海)有限公司; 乙酰丙酮钼 [MoO₂(C₅H₇O₂)₂, 质量分数 97%], 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 次磷酸铵 (NH₄H₂PO₂, 质量分数 97%)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 质量分数 99.0%)、二甲基亚砜 (DMSO, 质量分数 99.0%)、二氯甲烷 (CH₂Cl₂, 质量分数 99.5%), 上海麦克林生化科技有限公司; 蒸馏水, 自制; 二氧化硅 (SiO₂), 青岛硕远硅胶科技有限公司。

D/MAX2500 型 X 射线粉末衍射仪, 日本 Rigaku 公司; TriStar II 3020 全自动三站式比表面积和孔隙度分析仪, 美国 Micromeritics 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱分析仪, 美国赛默飞世尔科技公司; GC7890B 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司。

1.2 催化剂制备

采用浸渍法制备负载型 MoP 催化剂^[20], 具体步骤为: 以 P/Mo 物质的量比值为 2 为例, 精确称取 0.340 g (1 mmol) 乙酰丙酮钼, 溶解于装有 2 g 质量分数 50% DMF 水溶液的玻璃试管中, 然后置于 70 °C 恒温水槽中加热溶解后, 再加入 0.173 g (2 mmol) NH₄H₂PO₂, 得到透明澄清浸渍液后, 将 1 g SiO₂ 载体粉末倒入浸渍液中, 室温放置 12 h, 然后于 70 °C 烘箱干燥 12 h, 得催化剂 MoP/SiO₂-2。其中, 催化剂中 Mo 的负载量是 10% (以载体 SiO₂ 的质量为基准)。P/Mo 物质的量比值分别为 1 和 3, 制得的催化剂分别为 MoP/SiO₂-1 和 MoP/SiO₂-3。

干燥后催化剂直接在氢气中还原, 过程如下: 从室温开始以 2 °C/min 升至目标温度, 并保持 4 h, 其中, 氢气流量为 80 mL/min, 还原温度分别为 500、550 和 600 °C。降至室温后, 在 O₂ 体积分数为 0.5% 的混合气 (O₂/N₂) 中钝化 2 h, 气体流量为 30 mL/min。最后, 将制备的 MoP 催化剂记为 MoP/SiO₂-T-X, 其中 T 代表还原温度, X 代表 P/Mo 物质的量比值。本体 MoP 催化剂的制备与上述步骤相同, 其中 P/Mo 物质的量比值为 2, 还原温度为 550 °C, 所得催化剂标记为 MoP-550-2。

1.3 催化剂表征

XRD 测试: 采用 Cu K_α 射线 (λ=0.15 nm) 为射线源, 工作电压为 40 kV, 管流为 150 mA, 扫描速度为 2 (°)/min, 扫描角度为 5°~80°。比表面积及孔径分布测试: 先在 200 °C 下脱气处理 6 h, 样品的比表面积采用 BET 方程得到, 样品的外表面积和介孔孔容采用 t-plot 方法得到, 孔径分布采用 BJH 方

法计算获得。TEM 测试: 操作电压为 200 kV, 分辨率是 0.14 nm, 将新鲜还原的催化剂样品在氮气保护下转移至装有无水乙醇的样品瓶中, 经超声分散, 滴到铜网支撑的碳膜上。XPS 测试: 测量前, 先将还原获得的催化剂在氢气氛围下转移保存在装满环己烷的小瓶中, 然后将小瓶内的固体样品立即转移到样品室进行分析。

1.4 催化性能评价

将 0.03 g 钝化的催化剂、52 μL (0.5 mmol) 苯甲醇和 2 mL (28 mmol) DMSO 依次加入到施兰克反应管中, 然后将反应管放置在加热磁力搅拌器中 130 $^{\circ}\text{C}$ 下反应不同时间。反应结束后, 降至室温, 离心分离反应液, 取上层清液, 在装有氢火焰离子化检测器的 Agilent 7890B 气相色谱仪中进行分析。毛细管柱为 HP-5 (30 m \times 320 μm \times 0.25 μm), 柱箱的升温程序为: 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 再以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 其中汽化室和检测室温度分别为 250 和 280 $^{\circ}\text{C}$ 。采用内标法计算苯甲醇转化率和苯甲醛选择性, 内标物为甲苯, 待测物质量按公式 (1) 计算。

$$m_i = f \times \frac{A_i}{A_s / m_s} \quad (1)$$

$$\text{转化率} / \% = \frac{\text{苯甲醛的峰面积}}{\text{苯甲醇的峰面积}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{选择性} / \% = \frac{\text{苯甲醛的峰面积}}{\text{产物峰面积之和}} \times 100 \quad (3)$$

式中: A_i 和 A_s 分别为待测物和内标物的峰面积; m_s 为加入内标物的质量, g; f 为相对校正因子; m_i 为待测物的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 载体和催化剂的结构表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 是所制备的 MoP/SiO₂- T - X 系列催化剂、本体 MoP-550-2 催化剂和标准 MoP 相 (JCPDS No. 24-0771) 的 XRD 图。其中, 2θ 为 32.2 $^{\circ}$ 、43.1 $^{\circ}$ 和 57.4 $^{\circ}$ 是 MoP 相主要特征衍射峰。对比本体 MoP-550-2 催化剂和标准 MoP 相 XRD 图 (图 1a) 可知, 制备的本体催化剂为 MoP 催化剂。由图 1b 可知, 在 MoP/SiO₂-550-1 催化剂上能检测到 MoP 相的特征衍射峰, 但其衍射强度较弱, 表明有颗粒尺寸较小或少量的 MoP 相生成。在催化剂还原过程中, 次磷酸铵本身发生歧化反应, 生成 PH₃ 和磷酸盐, 形成的 PH₃ 与钼源前驱体发生反应生成 MoP。当 P/Mo 物质的量比值为 1 时, 只有部分钼物种发生还原磷化生成 MoP 活性相。P/Mo 物质的量比值增至 2 和 3 时, 次磷酸铵在还原过程中可提供更多的 PH₃, 能

够与 Mo 物种发生磷化反应, 生成更多的 MoP 相, 使 MoP 相的特征衍射峰的强度增加。此外, 利用谢乐公式计算 MoP/SiO₂-550-2 和 MoP/SiO₂-550-3 催化剂上的颗粒尺寸为 6.5 和 7.6 nm。这说明 MoP 的颗粒大小与 P/Mo 物质的量比值密切相关。这可能是由于在催化剂制备过程中, P/Mo 物质的量比值的改变, 影响了 MoP 前驱体中钼的配位结构, 钼氧化物的配位结构不一样, 其还原性质不一样, 进而影响了还原后 MoP 晶体的颗粒大小^[23]。当 P/Mo 物质的量比值为 2 时, 考察还原温度对 MoP 相形成的影响, 如图 1c 所示。当还原温度降至 500 $^{\circ}\text{C}$, 仅检测到较弱的 MoP 相的衍射峰; 当还原温度升至 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 检测到明显的 MoP 相特征衍射峰, 表明 MoP 相的颗粒尺寸明显变大, 这说明还原温度影响着 MoP 相的形成以及其颗粒尺寸。

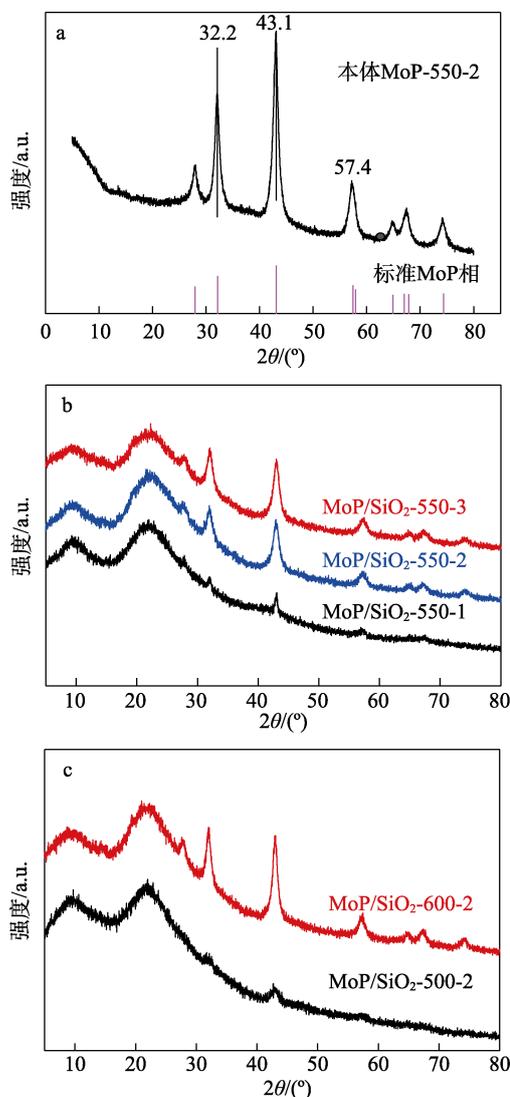


图 1 本体 MoP-550-2 和标准 MoP 相 (a)、系列 MoP/SiO₂- T - X 催化剂 (b、c) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of bulk MoP-550-2 and standard MoP phase (a), a series of MoP/SiO₂- T - X catalysts (b, c)

2.1.2 XPS 分析

图 2 是 MoP/SiO₂-550-*X* (*X*=1、2、3) 的 Mo 3*d* 和 P 2*p* 的 XPS 谱拟合曲线;表 1 和表 2 列出了不同 Mo 3*d* 物种和 P 2*p* 物种的电子结合能及其表面原子个数百分比。从图 2a~c 可知, MoP/SiO₂-550-*X* 催化剂上存在 4 种形成的 Mo 物种, 分别是 Mo⁴⁺、Mo⁵⁺、Mo⁶⁺和 MoP 中的 Mo^{δ+}, 其对应的结合能分别为 228.4 (Mo⁴⁺ 3*d*_{5/2})、229.3 (Mo⁵⁺ 3*d*_{5/2})、232.3 (Mo⁶⁺ 3*d*_{5/2}) 和 227.9 (Mo^{δ+} 3*d*_{5/2}) eV; 从图 2d~f 可知, 催化剂上存在 3 种形成的 P 物种, MoP 中的 P^{δ-}

(129.2 eV)、P³⁺(130.1 eV)和 P⁵⁺(134.2~134.8 eV)。对图 2 中各个 Mo 物种的拟合峰面积进行计算, 结果列于表 1。可以看出, MoP/SiO₂-550-2 催化剂上 MoP 中 Mo^{δ+}原子个数百分比是最高的(65.1%), 高于 MoP/SiO₂-550-1(53.4%)和 MoP/SiO₂-550-3(60.0%)催化剂。相对应地, MoP/SiO₂-550-2 催化剂上 MoP 中 P^{δ-}原子个数百分比(43.6%)也高于 MoP/SiO₂-550-1(37.2%)和 MoP/SiO₂-550-3(39.9%)催化剂(表 2), 进一步地说明, P/Mo 物质的量比值为 2 时, 在催化剂上形成了更多的 MoP 相。

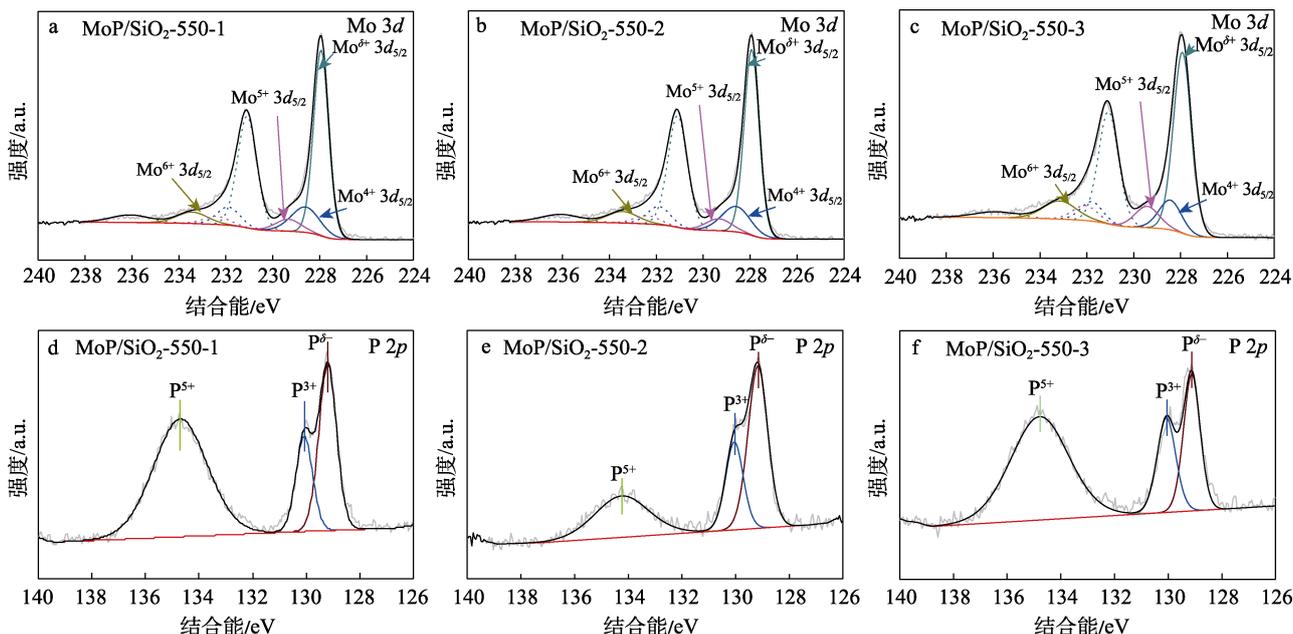


图 2 系列 MoP/SiO₂-550-*X* 催化剂的 Mo 3*d* (a~c) 和 P 2*p* (d~f) 的 XPS 谱图

Fig. 2 Mo 3*d* (a~c) and P 2*p* (d~f) XPS spectra of MoP/SiO₂-550-*X* catalysts

表 1 MoP/SiO₂-550-*X* 催化剂的 XPS 参数和 Mo 3*d* 不同贡献的原子比

Table 1 XPS parameters and atom ratios of the different contributions of Mo 3*d* obtained for reduced catalysts

催化剂	MoP		Mo ⁴⁺		Mo ⁵⁺		Mo ⁶⁺	
	结合能/eV	原子个数百分比/%	结合能/eV	原子个数百分比/%	结合能/eV	原子个数百分比/%	结合能/eV	原子个数百分比/%
MoP/SiO ₂ -550-1	227.9	53.4	228.3	19.7	229.3	13.0	232.3	13.9
MoP/SiO ₂ -550-2	227.9	65.1	228.6	13.8	229.3	10.9	233.4	10.2
MoP/SiO ₂ -550-3	227.9	60.0	228.4	13.2	229.4	10.7	233.2	16.1

表 2 MoP/SiO₂-550-*X* 催化剂的 XPS 参数和 P 2*p* 不同贡献的原子比

Table 2 XPS parameters and atom ratios of the different contributions of P 2*p* obtained for reduced catalysts

催化剂	MoP		H ₂ PO ₃		PO ₄ ³⁻	
	结合能/eV	原子个数百分比/%	结合能/eV	原子个数百分比/%	结合能/eV	原子个数百分比/%
MoP/SiO ₂ -550-1	129.2	37.2	130.1	21.2	134.7	41.6
MoP/SiO ₂ -550-2	129.2	43.6	130.1	22.2	134.2	34.2
MoP/SiO ₂ -550-3	129.1	39.9	130.1	19.0	134.8	41.1

2.1.3 比表面积及介孔孔容分布分析

图 3 为 SiO₂ 载体和 MoP/SiO₂-*T-X* (*X*=1、2、3) 催化剂的氮气吸脱附等温线和孔径分布图。由图 3a 可知, 其类型归属为典型的 IV 型吸脱附等温曲线, 且在相对压力 0.60~0.95 区间内观察到明显的滞后环, 这表明催化剂内存在介孔结构。如图 3b 所示, 其孔径分布范围主要集中在 11 nm 附近。表 3 列出了 SiO₂ 载体和系列 MoP/SiO₂-*T-X* 催化剂的结构性参数。由表 3 可知, 与 SiO₂ 载体相比, 引入 P 和 Mo 物种后, 催化剂的比表面积和介孔孔容有所减小, 这是因为部分 MoP 颗粒堵塞载体的孔道。尽管

如此, 所制备的 MoP/SiO₂-*T-X* 催化剂仍然具有较高的比表面积 (236~260 m²/g) 和孔容 (0.69~0.75 cm³/g)。MoP/SiO₂-*T-X* 催化剂较高的比表面积和丰富的介孔结构将有利于反应分子在催化剂表面传输, 提高催化性能。

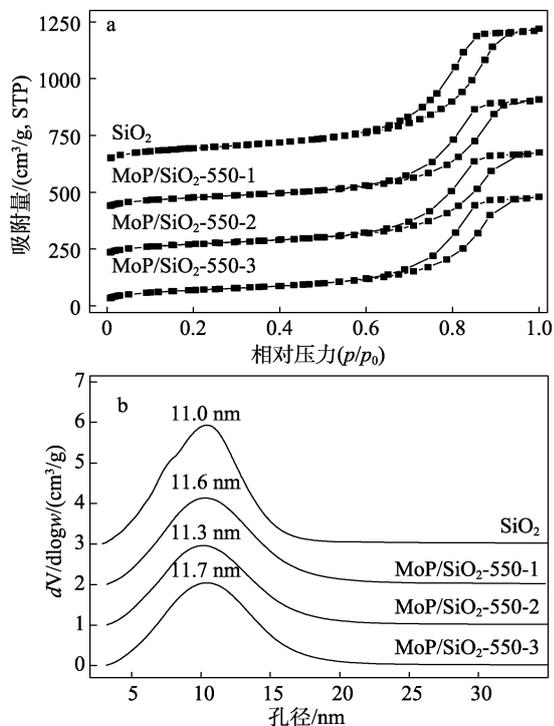


图 3 SiO₂ 载体和 MoP/SiO₂-550-*X* (*X*=1、2、3) 催化剂的氮气吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of SiO₂ support and MoP/SiO₂-550-*X* (*X*=1,2,3) catalysts

表 3 SiO₂ 载体和制备的 MoP/SiO₂-*T-X* (*X*=1、2、3) 催化剂的织构性质参数

Table 3 Texture parameters of SiO₂ support and prepared MoP/SiO₂-*T-X* (*X*=1,2,3) catalysts

样品	比表面积/ (m ² /g)	外表面积/ (m ² /g)	介孔孔容/ (cm ³ /g)
SiO ₂	323	308	0.92
MoP/SiO ₂ -550-1	260	244	0.75
MoP/SiO ₂ -550-2	242	231	0.69
MoP/SiO ₂ -550-3	236	227	0.70
MoP/SiO ₂ -500-2	260	243	0.75
MoP/SiO ₂ -600-2	247	237	0.73

2.1.4 形貌分析

图 4 是 MoP/SiO₂-550-*X* (*X*=1、2、3) 催化剂的 TEM 图。由图 4 可知, MoP 颗粒比较均一地分散在 SiO₂ 载体表面。在高倍率下进行观测, 发现明显的晶格条纹, 晶面间距为 0.31 nm (图 4d), 与 MoP 相的 (001) 晶面间距相一致, 这证实了在 SiO₂ 载体上确实形成了 MoP 相, 与催化剂的 XRD 谱图

结果相一致。而且, 随着 P/Mo 物质的量比值的增加, MoP 相的颗粒尺寸逐渐增大。

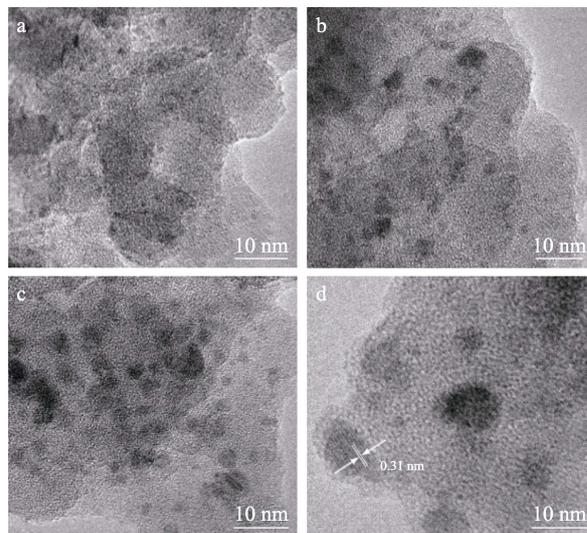


图 4 MoP/SiO₂-550-1 (a)、MoP/SiO₂-550-2 (b)、MoP/SiO₂-550-3 (c、d) 催化剂的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of MoP/SiO₂-550-1 (a), MoP/SiO₂-550-2 (b) and MoP/SiO₂-550-3 (c, d)

2.2 催化氧化苯甲醇性能分析

2.2.1 P/Mo 物质的量比值的影响

图 5 是 MoP/SiO₂-550-*X* (*X*=1、2、3) 催化剂的苯甲醇选择性催化氧化性能。

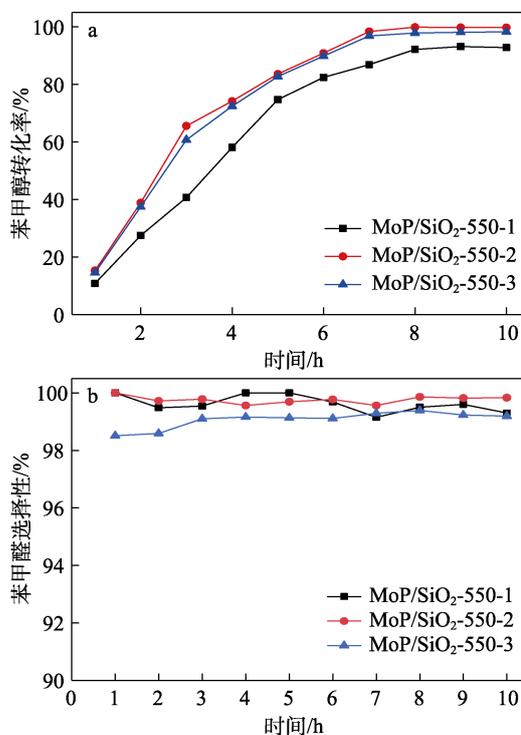


图 5 MoP/SiO₂-550-*X* (*X*=1、2、3) 催化剂苯甲醇选择性氧化的转化率 (a) 和苯甲醛选择性 (b)

Fig. 5 Conversion (a) and benzaldehyde selectivity (b) of MoP/SiO₂-550-*X* (*X*=1, 2, 3) catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol

由图 5a 可知, 在各催化剂上, 苯甲醇的转化率随着反应时间的延长逐渐提高, 对于 MoP/SiO₂-550-2 催化剂, 当反应时间为 8 h 时, 其转化率最大, 达 99.7%, 继续延长反应时间, 转化率无明显变化。由图 5b 可知, 在反应 8 h 时, MoP/SiO₂-550-2 催化剂的选择性为 99.8%, 略高于 MoP/SiO₂-550-1 和 MoP/SiO₂-550-3。这与 MoP/SiO₂-550-*X* 催化剂上形成的 MoP 活性相的数量、颗粒大小和 P/Mo 比例有关。XRD、XPS 和 TEM 结果证实了在 MoP/SiO₂-550-2 催化剂上具有更多、相对粒径尺寸较小的 MoP 相。MoP 相的晶粒尺寸越小, 其提供的活性位点数目越多, 所以, MoP/SiO₂-550-2 催化剂的催化性能优于 MoP/SiO₂-550-1 和 MoP/SiO₂-550-3 催化剂。

2.2.2 催化剂还原温度的影响

不同还原温度的 MoP 催化剂对苯甲醇选择性氧化反应性能的影响, 结果见图 6。

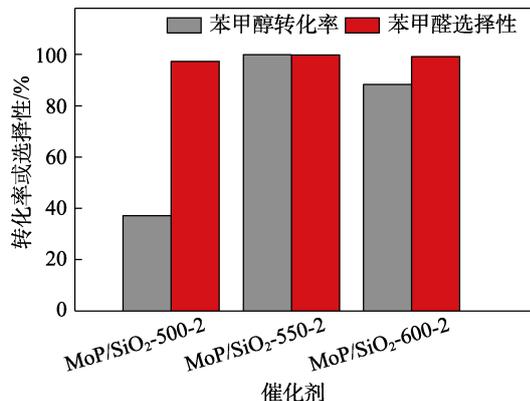


图 6 MoP/SiO₂-T-2 催化剂的苯甲醇选择性氧化性能
Fig. 6 Performance of MoP/SiO₂-T-2 catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol

由图 6 可知, 苯甲醇在 MoP/SiO₂-500-2 催化剂上的苯甲醇转化率仅为 37.2%, 而 MoP/SiO₂-600-2 催化剂上的苯甲醇转化率为 88.3%, 两者均低于 MoP/SiO₂-550-2 催化剂。这可能是因为, 当还原温度较低时 (500 °C), 在 MoP/SiO₂-500-2 催化剂上仅有部分 Mo 物种转化为 MoP 相; 而升高还原温度时, 虽然所有的 Mo 物种均转化为 MoP 相, 但是温度过高, 导致颗粒发生积聚, 形成颗粒尺寸较大的 MoP 相, 暴露活性位点减少, 使其催化性能降低。尽管如此, 不同温度制备的 MoP 催化剂依然具有很高的苯甲醛选择性。

2.2.3 反应温度的影响

不同反应温度下 MoP/SiO₂-550-2 催化剂对苯甲醇选择性氧化的催化性能见图 7。

由图 7 可知, 降低反应温度至 120 °C, 反应时间为 8 h, 苯甲醇的转化率仅为 76.1%, 但苯甲醛选择性较好; 升高温度至 140 °C 时, 苯甲醇反应 7 h 时

转化率为 99.4%, 反应时间缩短, 但苯甲醛选择性有所降低, 副产物苯甲酸增多。因此, 最佳的反应温度为 130 °C, 反应时间为 8 h, 此时苯甲醇转化率为 99.7%, 苯甲醛选择性为 99.8%。

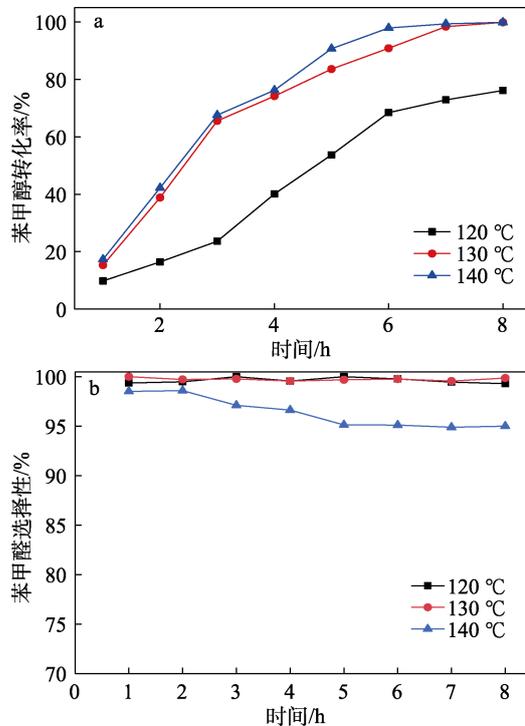


图 7 反应温度对 MoP/SiO₂-550-2 催化剂选择性氧化催化苯甲醇性能的影响

Fig. 7 Effects of reaction temperature on performance of selective oxidation of benzyl alcohol over MoP/SiO₂-550-2 catalyst

2.2.4 循环稳定性测试

对 MoP/SiO₂-550-2 催化剂回收利用, 将反应液过滤, 回收的催化剂先用 DMSO 洗涤 4 次, 再用二氯甲烷洗涤 3 次, 烘干后用于下一次苯甲醇选择性氧化实验, 结果如图 8 所示。在催化剂第 5 次循环使用时, 仍能保持 86.5% 的苯甲醇转化率、94.3% 的苯甲醛选择性, 说明该催化剂循环利用性能良好。

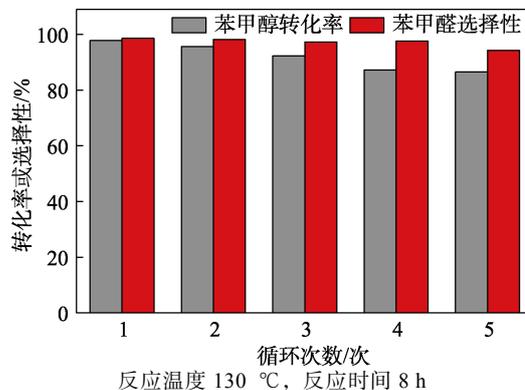


图 8 MoP/SiO₂-550-2 催化剂对苯甲醇选择性氧化的循环性能

Fig. 8 Recycling performance over MoP/SiO₂-550-2 catalyst

2.3 催化机理的研究

为了研究 MoP 催化剂的反应机理, 按表 4 的条件进行实验。

表 4 实验条件及结果
Table 4 Experimental conditions and results

原料	溶剂	催化剂	气氛	苯甲醇转化率/%	苯甲醛选择性/%
苯甲醇	DMSO	无	空气	13.6	98.6
苯甲醇	DMSO	MoP/SiO ₂ -550-2	氮气	8.2	99.3
苯甲醇	DMSO	无	氮气	痕量	—

注: 反应条件为 C₇H₈O 0.5 mmol, DMSO 2 mL, 催化剂质量 30 mg, 反应温度 130 °C, 反应时间 8 h。“—”代表忽略不计。

由表 4 可以看出, 苯甲醇在未加催化剂条件下, 分别在空气和氮气气氛中反应, 在空气中, 分子氧氧化苯甲醇生成苯甲醛, 催化效率很低; 在氮气中几乎没有发生反应。作为对比, 在氮气氛围中加入催化剂, 少量苯甲醇发生转化, 说明催化剂对苯甲醇分子有脱氢能力。向反应体系中加入空气, 空气中的氧能够与脱下来的氢结合并发生反应生成水。因此, 根据实验结果, 初步推测苯甲醇在 MoP 的催化下脱氢, 脱下的氢跟氧气反应生成水。反应机理如图 9 所示, 但是对于 MoP 催化剂和 DMSO 是否产生协同效应, 后续值得深入研究。

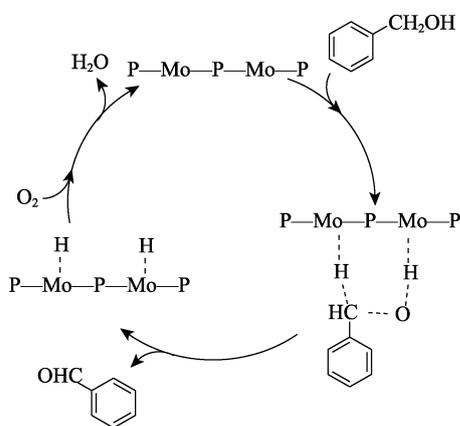


图 9 MoP 催化苯甲醇制备苯甲醛的机理图

Fig. 9 Mechanism diagram of preparation of benzaldehyde from benzyl alcohol catalyzed by MoP

3 结论

以乙酰丙酮钼和次磷酸铵为原料, 通过改变 P/Mo 物质的量比值和还原温度制备了系列 SiO₂ 负载 MoP 催化剂。在相同反应条件下, 当浸渍液中 P/Mo 物质的量比值为 2、还原温度为 550 °C 时, 制备的 MoP/SiO₂-550-2 催化剂具有最高的苯甲醇转化率 (99.7%) 和苯甲醛选择性 (99.8%), 这是由于

在 MoP/SiO₂-550-2 催化剂上形成了更多更小的 MoP 相, 使苯甲醇在催化活性位点 MoP 相上更容易发生脱氢, 空气中的氧作为氢受体, 促进反应的进行。此结果拓宽了 MoP 催化剂在催化领域中的应用, 为开发选择性脱氧催化剂提供了一种思路。

参考文献:

- [1] LIU S (刘森), HUANG R (黄锐), SUN P Y (孙培永), *et al.* Selective hydrogenation of methyl benzoate catalyzed by Mn/Ti-Zr mixed oxides[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 782-789.
- [2] ZHANG Q Q, FU X R, KAN Q B, *et al.* Efficient conversion of benzylalcohol on a mesoporous Co₃O₄[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 4774-4779.
- [3] KANTAM M L, SREEKANTH P, RAO K, *et al.* An improved process for selective liquid-phase air oxidation of toluene[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 81(3/4): 223-232.
- [4] ZHANG G Q (张贵泉), ZHANG X (张昕), QI M (祁敏), *et al.* Superfine Fe-V-O catalyst for liquid-phase oxidation of toluene to benzaldehyde[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2012, 33(5): 870-877.
- [5] TANG Q H (汤清虎), PEI X Y (裴晓燕), WEI Z W (魏志伟), *et al.* Liquid-phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Ce-OMS-2 catalysts[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报)*, 2013, 31(2): 1360-1365.
- [6] DENG C S (邓长顺), XU M X (许孟霞), DONG Z (董珍), *et al.* Exclusively catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde in an O/W emulsion stabilized by hexadecyl phosphate acid terminated mixed-oxide nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2020, 41(2): 341-348.
- [7] ADAM W, HAJRA S, HERDERICH M, *et al.* A highly chemo selective oxidation of alcohols to carbonyl products with iodosobenzene diacetate mediated by chromium (III) (salen) complexes: Synthetic and mechanistic aspects[J]. *Organic Letters*, 2000, 2(18): 2773-2776.
- [8] JIANG Q (江勤). Study on green catalytic process for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2018.
- [9] HE A, ZHENG W J, HUANG C, *et al.* Rapid oxidation of alcohols to aldehydes and ketones with chromium trioxide catalyzed by kieselguhr under solvent-free conditions[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(3): 1015-1020.
- [10] LEI M, HU R J, WANG Y G. Mild and selective oxidation of alcohols to aldehydes and ketones using NaIO₄/TEMPO/NaBr system under acidic conditions[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(38): 8928-8932.
- [11] LU B, CAI N, SUN J, *et al.* Solvent-free oxidation of toluene in an ionic liquid with H₂O₂ as oxidant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225(6): 266-270.
- [12] WILLIAMS R M, MEDLIN J W. Benzyl alcohol oxidation on Pd(111): Aromatic binding effects on alcohol reactivity[J]. *Langmuir*, 2014, 30(16): 4642-4653.
- [13] LONG N Q, QUAN N A. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by nano Au/γ-Al₂O₃ under environment-friendly conditions[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis*, 2015, 114(1): 147-155.
- [14] CHEN Z X, ZOU P P, ZHANG R Z, *et al.* Nitrogen-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieve supported palladium for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol[J]. *Catalysis Letters*, 2015, 145(12): 2029-2036.
- [15] OYAMA S T. Novel catalysts for advanced hydro processing: Transition metal phosphides[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1/2): 343-352.

(下转第 1456 页)