

Ru Catalyst Supported by Magnetic Core-Shell Structured Cerium Oxide: Preparation, Characterization and Application in Green Oxidation of Benzyl Alcohol

Liping Kong*, Chengcheng Wang, Junjun Zhao, Litong Zhang, Qiang Xiao, Weidong Zhu, Xiangrong Ye#

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: klp6666@163.com, #yxr@zjnu.cn

Received: Apr. 18th, 2016; accepted: May 7th, 2016; published: May 10th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ (mesoporous CeO₂) magnetic core-shell structured catalyst was fabricated by templated precipitation of mCeO₂ layer onto solvothermally prepared Fe₃O₄ nanospheres, followed by loading of Ru nanoparticles onto mCeO₂. The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), low-temperature N₂ adsorption and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) analyses, and utilized to catalyze the green oxidation of benzyl alcohol. The template-coated mCeO₂ layer not only enables uniform dispersion of Ru on the support, but also prevents the loss of Ru in the catalytic reaction system. Ru nanoparticles with an average size of 3 - 6 nm were produced through the H₂ reduction. For selective oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen at 353 K, the catalyst with 3.30% Ru loading resulted in 68.7% conversion of benzyl alcohol and 84.7% selectivity for benzaldehyde. The catalyst can be magnetically separated and recycled without significant loss of catalytic efficiency even after 5 catalytic runs.

Keywords

Magnetic Catalyst, Core-Shell Structure, Cerium Oxide, Ru, Benzyl Alcohol Oxidation

*第一作者。

#通讯作者。

磁性核壳结构二氧化铈负载Ru催化剂的制备、表征及在苯甲醇绿色氧化中的应用

孔丽萍*, 王呈呈, 赵俊俊, 张丽童, 肖 强, 朱伟东, 叶向荣#

浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华
Email: klp6666@163.com, #yxr@zjnu.cn

收稿日期: 2016年4月18日; 录用日期: 2016年5月7日; 发布日期: 2016年5月10日

摘 要

通过乙二醇溶剂热法合成了尺寸均一的磁性 Fe_3O_4 纳米球, 采用模板沉淀法对其进行介孔二氧化铈(mCeO_2)层包裹, 再将Ru纳米粒子负载在 mCeO_2 表面制得 $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{mCeO}_2$ 磁性核壳结构催化剂。通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、 N_2 低温物理吸附和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)等手段对催化剂进行表征, 并将其应用于催化苯甲醇的绿色氧化。结果表明: 通过添加模板剂的方法包覆介孔 CeO_2 层, 不仅使Ru较均匀地分散在载体表面, 而且可以防止Ru在催化反应体系中的流失; 利用 H_2 还原法得到的金属Ru纳米颗粒, 粒径为3~6 nm; Ru负载量为3.3%的催化剂, 催化苯甲醇的分子氧氧化, 353 K下反应7h后, 苯甲醇的转化率为68.7%, 苯甲醛选择性为84.7%; 反应后催化剂可以通过外加磁场进行分离, 循环5次以后, 转化率和选择性都没有明显降低。

关键词

磁性催化剂, 核壳结构, 二氧化铈, Ru, 苯甲醇氧化

1. 引言

苯甲醛[1]-[6]是一类非常重要的精细化工中间体, 因其分子中含有化学性质活泼的醛基, 可以合成出多种衍生产品, 广泛应用于医药、染料、化妆品、食品添加剂等工业领域。苯甲醇氧化是合成苯甲醛的主要方法之一, 传统上多采用 MnO_2 、 CrO_3 等作为氧化剂, 对环境造成很大的污染, 而以分子氧为氧化剂的催化氧化法[6] [7]不仅绿色环保, 而且具有高活性、高选择性等特点, 其中负载型非均相催化过程还具有催化剂可分离和循环使用等优点, 因而受到人们的普遍关注。

CeO_2 是一种重要的稀土氧化物材料, 具有良好的热稳定性和化学稳定性。由于 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 之间存在电子转移并伴随氧空位的产生和消除, 使得 CeO_2 具有很多特殊的性能[8], 除应用于燃料电池、电容器、光学及医药等领域外[9] [10], 还被广泛用作催化剂载体。 CeO_2 负载的 Pt [11]、Au [12]、Ag [13]、Ru [14] 等贵金属催化剂, 已有许多文献报道。 CeO_2 载体不仅能够分散贵金属、抑制其二次生长, 而且与贵金属间产生强相互作用, 使得催化活性进一步增强。这类催化剂在 CO 氧化、甲烷水蒸汽重整、NO 与 NO_2 的氧化还原等方面得到了广泛应用[15] [16], 为减少环境污染以及缓减能源压力做出了重要贡献, 近年来也作为芳香醇绿色氧化的负载型非均相催化剂得到研究。

苯甲醇沸点较高, 其催化氧化反应通常是液-固混合体系, 基于过滤分离的催化剂回收方法效率较

低,且易造成催化剂和活性组分的流失[17]。赋予催化剂适当的磁性,使催化剂在外加磁场下可与液相体系快速分离,可显著提高催化剂的回收效果。本文以 Fe_3O_4 磁性颗粒为催化剂磁源,介孔 $\text{CeO}_2(\text{mCeO}_2)$ 为磁源包覆层和催化剂载体, Ru 为催化剂活性组分,制备磁响应催化剂 $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$,通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、 N_2 低温物理吸附和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)等手段,对 $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 的组成和结构进行分析,并以苯甲醇氧化为探针反应,探究 Ru 负载量、反应温度等条件对反应的影响,并考察催化剂的磁分离和循环使用情况。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

六水氯化铁,三氯化钨(阿拉丁试剂有限公司);乙二醇,乙醇,无水醋酸钠,聚乙二醇,氨水,浓盐酸,聚氧乙烯月桂醚(Brij),十六烷基磺酸钠(国药集团化学有限公司);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(天津光复精细化工研究所);硝酸铈铵(上海展云化工有限公司);氧气(上海浦江特种气体有限公司)。

中国飞利浦公司 Philips PW3040/60 型粉末衍射仪;日本日立高科公司 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜;日本电子 JEM-2100F 型透射电子显微镜;美国尼高力公司 NEXUS 型智能傅里叶变换红外光谱仪;美国 IRIS Intrepid II XSP 型号电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES);中国赛默飞世尔科技公司 ESCLALAB250Xi 型 X 射线光谱仪和中国 Autosorb-I-MP 型自动吸附比表面和孔隙度分析仪。

2.2. 催化剂的制备(图 1)

2.2.1. Fe_3O_4 磁性纳米粒子的制备

磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒按如下溶剂热法制备[18]: 1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot \text{eC}_2\text{O}$ 溶于 40 ml 乙二醇中,超声 10 min 再搅拌 15 min 至溶液呈橙红色澄清状;加入聚乙二醇(PEG, MW = 2000),超声 40 min 使之完全溶解;向上述溶液中加入无水 NaAC 3.60 g,所得均匀橙红色悬浊液转移至反应釜,473 K 下保温 8 h,自然冷却至室温后,通过外加磁场分离出黑色固体产物,用乙醇和水多次洗涤,于 333 K 下真空干燥 8 h,即得 Fe_3O_4 磁性纳米粒子。

2.2.2. 磁性载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 的制备

一定量 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒分散在 0.1 M HNO_3 溶液中超声 15 min,取出后用蒸馏水洗涤至中性;先将 0.7 g Brij 和 0.05 g CTAB,后将 Fe_3O_4 超声分散于 20 ml 水加 20 ml 乙醇的混合溶液 A 中;0.5 g $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶于 20 ml 水得到浅黄色溶液 B;把溶液 A 与溶液 B 混合,搅拌 30 min,逐滴加入氨水至 pH = 9.0,在室温下继续搅拌 5 h。离心分离出固体,用蒸馏水和乙醇多次洗涤,最后置于 100 ml 乙醇溶液中,323 K 下索式提取 24 h 后,333 K 真空干燥 8 h。

2.2.3. 催化剂 $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 的制备

称取一定量 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 磁性载体,分散到三氯化钨溶液中搅拌 2 h,加入 1 mol/l 的 NaOH 溶液至 pH = 13.0。继续搅拌 12 h 后过滤,所得固体以蒸馏水洗涤至中性,333 K 下干燥 8 h,573 K 下 H_2 气氛还原 3 h,制得活化催化剂 $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 。

2.3. 催化氧化反应

苯甲醇氧化在装配回流冷凝管的常压浴式反应器中进行。取 5 ml 苯甲醇和 100 mg 催化剂置于 25 ml 三颈烧瓶中混合。反应开始前 O_2 由导气管通入反应液液面以下并以鼓泡方式进入烧瓶中。反应液温度

通过油浴控制，温度波动为 ± 1 K。反应 7 h 后，外加磁场分离催化剂，反应混和液在带有 FID 检测器的岛津 GC-2014 型气相色谱仪上分析，进样量为 0.4 μl ，采用内标法计算反应物的转化率及各产物选择性。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 2(a)为 Fe_3O_4 的 XRD 谱。30.2°、35.5°、36.8°、43.2°、53.5°、57.2°和 62.7°等处出现明显的(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)衍射峰，与 Fe_3O_4 标准谱图吻合，说明所测物质为 Fe_3O_4 且结晶度良好。图 2(b)显示，包覆 CeO_2 后， Fe_3O_4 的衍射峰强度有所降低，28.6°、33.1°、47.6°、56.5°和 59.3°处出现 CeO_2 的特征衍射峰。图 2(c)表明，负载贵金属 Ru 以后， Fe_3O_4 衍射峰强度进一步降低，在 44° 处出现弱而弥散的衍射峰，归属为六方相 Ru 的(101)晶面(PDF No. 070-0274)。根据 Scherrer 公式和严重宽化的衍射峰推断，所负载的 Ru 可能以小粒径的纳米颗粒形式存在。

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 和 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 的 FT-IR 谱如图 3(a)~(c)所示。图 3(a)中，581 cm^{-1} 处有很强吸收峰，归属为 Fe-O [19]的伸缩振动。1000~1300 cm^{-1} 和 3456 cm^{-1} 处出现较强峰，归属为 O-H 的伸缩振动，表明溶剂热法制备的 Fe_3O_4 颗粒表面含有丰富的-OH，这有利于 Fe_3O_4 颗粒在水中的分散和

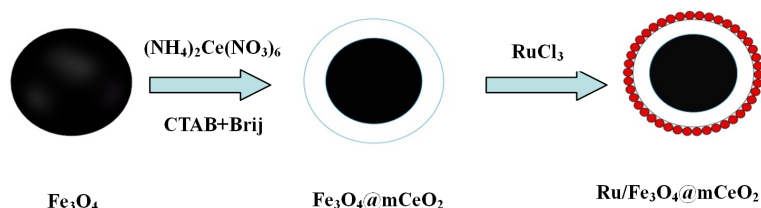


Figure 1. The flowchart of catalysts prepared

图 1. 催化剂的制备流程图

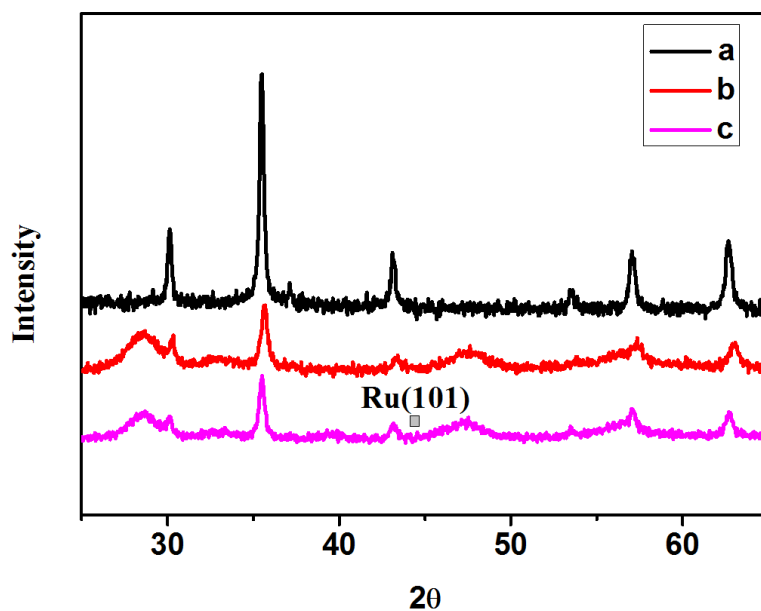


Figure 2. X-ray diffractograms of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ and (c) 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$

图 2. (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 和 (c) 3.3wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mCeO}_2$ 的 XRD 谱图

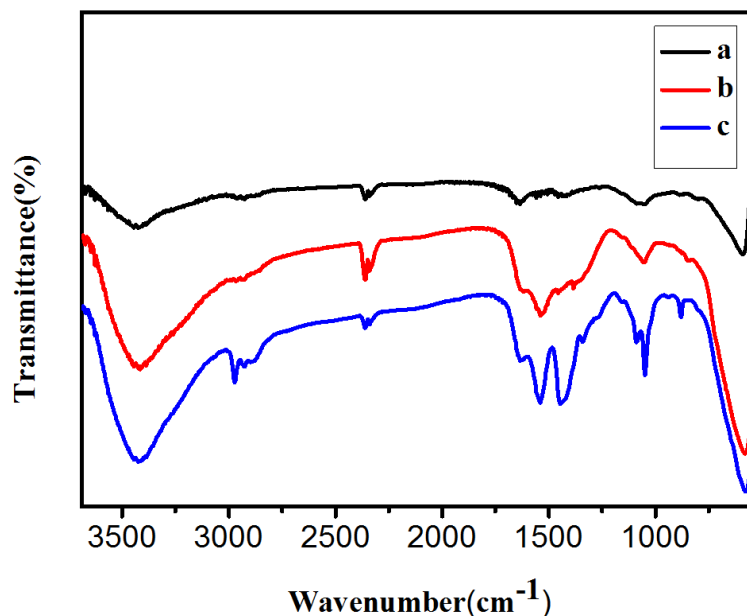


Figure 3. FT-IR spectra of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ and (c) 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$

图 3. (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 和 (c) 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 的红外谱图

后续包覆。图 3(b)显示, Fe_3O_4 被包覆后在 1500 cm^{-1} 出现一个新峰, 对应于 Ce-O 的伸缩振动, 进一步证明包覆层为铈氧化物。催化剂负载后, 未检测到 Ru-Cl 的振动吸收峰, 表明 RuCl_3 在 H_2 还原时反应较为彻底。

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 和 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 的 N_2 低温物理吸附和孔径分布曲线分别如图 3 所示, 测得的比表面积、平均孔径和孔容见表 1。由图 4 和表 1 可知, 通过添加模板剂的方法制备的 CeO_2 , 其比表面积达到 $195.41\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 2.92 nm , 迟滞环属于 H4 模型, 表明 CeO_2 中孔道以介孔为主。当把 CeO_2 包覆到 Fe_3O_4 上以后, 迟滞环为 H3 类型, 比表面积减至 $125.57\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容略增, 而平均孔径则显著增加至 5.07 nm 。这是由于利用溶剂热法制备的磁性 Fe_3O_4 核比表面积很小, 而包覆层中可能存在 CeO_2 颗粒沉积所造成的较大间隙或孔道。在 CeO_2 包覆层上负载 Ru 以后, 比表面积进一步降低至 $99.28\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容和平均孔径较 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 减小, 表明部分贵金属 Ru 可能已负载到包覆层介孔内。

图 5 显示 Ru 负载量为 3.3 wt% 的催化剂的 XPS 全谱和高分辨谱, 高分辨谱通过 XPS Peak Fit 4.1 分峰拟合, 并以碳元素峰位进行矫正。图 5(a) 全谱揭示, 所测样品含有 Fe、Ce、O、Ru 四种元素。图 5(b) 的 Ru 3d 高分辨谱中, 结合能 284.1 eV 和 279.7 eV 处出现的峰, 分别对应于零价态 Ru 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 分裂峰。谱中未发现其它价态的 Ru 元素, 证实活性组分负载时 H_2 较彻底地把前驱体 Ru^{3+} 还原成 0 价态。图 5(c) 为 Ce 的 3d 高分辨谱, 结合能 $917.4\text{ eV}(a_1)$ 、 $908.5\text{ eV}(a_2)$ 、 $905.2\text{ eV}(a_3)$ 和 $901.7\text{ eV}(a_4)$ 处出现 Ce 的 $3d_{3/2}$ 分裂峰, 结合能 $898.8\text{ eV}(\beta_1)$ 、 $889.9\text{ eV}(\beta_2)$ 、 $887.3\text{ eV}(\beta_3)$ 和 $883.1\text{ eV}(\beta_4)$ 处则为 Ce 的 $3d_{5/2}$ 分裂峰, 其中, a_1/β_1 、 a_2/β_2 和 a_4/β_4 均对应于 Ce^{4+} , a_3/β_3 对应于 Ce^{3+} 。 Ce^{3+} 来源于制备过程中乙醇对部分 Ce^{4+} 的还原, 通过 XPS 半定量分析测得 Ce^{3+} 含量约占 Ce 元素总含量的 27.7%。图 5(d) 是 O 元素的分峰拟合图, 结合能 529.5 eV 和 531.5 eV 分别对应于晶格氧和吸附氧, 晶格氧主要来自 Fe_3O_4 和氧化铈, 吸附氧主要为材料表面吸附的 CO_2 和 H_2O 。

图 6 为磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 (a, b)、磁性纳米复合载体 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ (c, d) 以及 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ (e, f)

Table 1. BET surface area, pore volume and average pore size of mCeO₂, Fe₃O₄@mCeO₂ and 3.3wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂
表 1. CeO₂, Fe₃O₄@mCeO₂, 3.3wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 的比表面积, 孔容, 孔径分布图

	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	孔径(nm)
CeO ₂	195.41	0.13	2.92
Fe ₃ O ₄ @mCeO ₂	125.57	0.15	5.07
Ru/Fe ₃ O ₄ @mCeO ₂	99.28	0.07	4.12

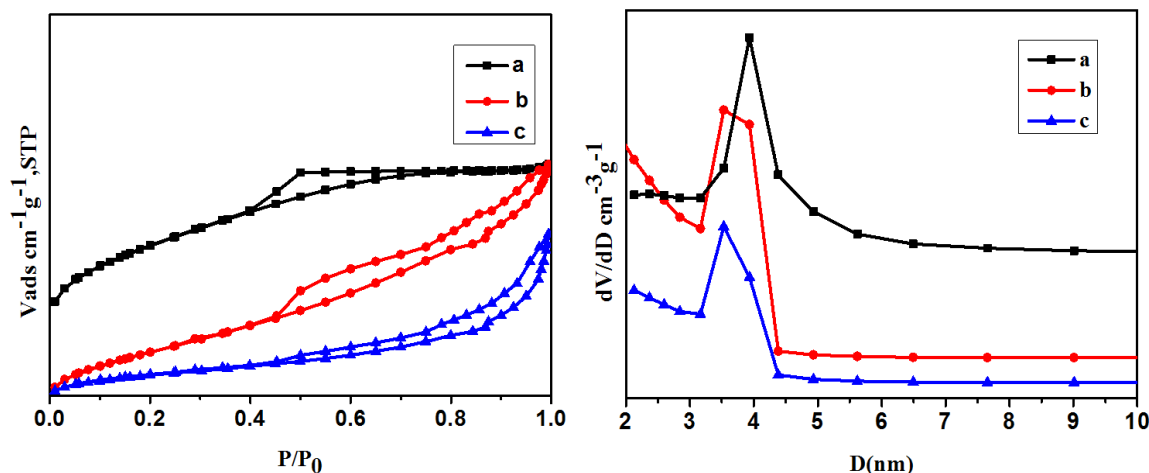


Figure 4. N₂ adsorption-desorption isotherms and BJH measurements of (a) mCeO₂, (b) Fe₃O₄@mCeO₂ and (c) 3.3 wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂

图 4. (a) mCeO₂, (b) Fe₃O₄@mCeO₂ 和 (c) 3.3 wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 的 N₂ 低温物理吸附和孔径分布图

磁性催化剂的 TEM 图。由图 6(a)与图 6(b)可见, Fe₃O₄ 粒子呈椭球形且大小均一, 粒径约为 380 nm。图 6(c)和图 6(d)显示, Fe₃O₄ 颗粒包裹 CeO₂ 后粒径变化不大, 包覆层厚度约为 20 nm, 由一系列细小的 CeO₂ 纳米颗粒聚集而成, 颗粒间孔隙有可能使 Fe₃O₄@mCeO₂ 的孔容和平均孔径较单纯的 CeO₂ 增加, 与 N₂ 吸附分析结果吻合。图 5(d)的高分辨 TEM 图中, CeO₂ 纳米粒子晶格间距为 0.32 nm, 对应于 CeO₂(111)晶面。图 6(e)和图 6(f)显示, 通过化学吸附法在磁性 CeO₂ 载体上负载的 3.3 wt% Ru 纳米颗粒, 其粒径约为 3.5 nm, 晶格间距 0.21 nm 对应于暴露的一部分 Ru(101)晶面。相关文献报道, Ru(101)晶面有利于吸附 O₂, 从而促进苯甲醇催化氧化反应形成的氢分子从金属活性位上快速移除, 释放活性位, 使反应能够持续进行[20]。

利用 SQUID 磁强计测定了 Fe₃O₄, Fe₃O₄@mCeO₂ 和催化反应前后 3.3 wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 纳米颗粒的磁性质。如图 7 所示, 所有的磁滞回线都经过原点, 表明样品都呈现超顺磁性。Fe₃O₄ 的饱和磁化强度值约为 78.8 emu/g, 当 CeO₂ 包覆到 Fe₃O₄ 表面以后, 该值下降到 23.5 emu/g, 这是由于 CeO₂ 包裹降低了材料中 Fe₃O₄ 的质量比。进一步负载 Ru 后, 3.3 wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 催化剂的饱和磁化强度略有下降, 但是依然满足在外部磁场下催化剂快速分离回收的要求。该催化剂在循环使用 5 次以后, 饱和磁化强度几乎不变。

3.2. Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 对苯甲醇氧化的催化作用

3.2.1. Ru 负载量的影响

$$\text{苯甲醇的转化率: } C = \frac{m_0 - m_1}{m_0}$$

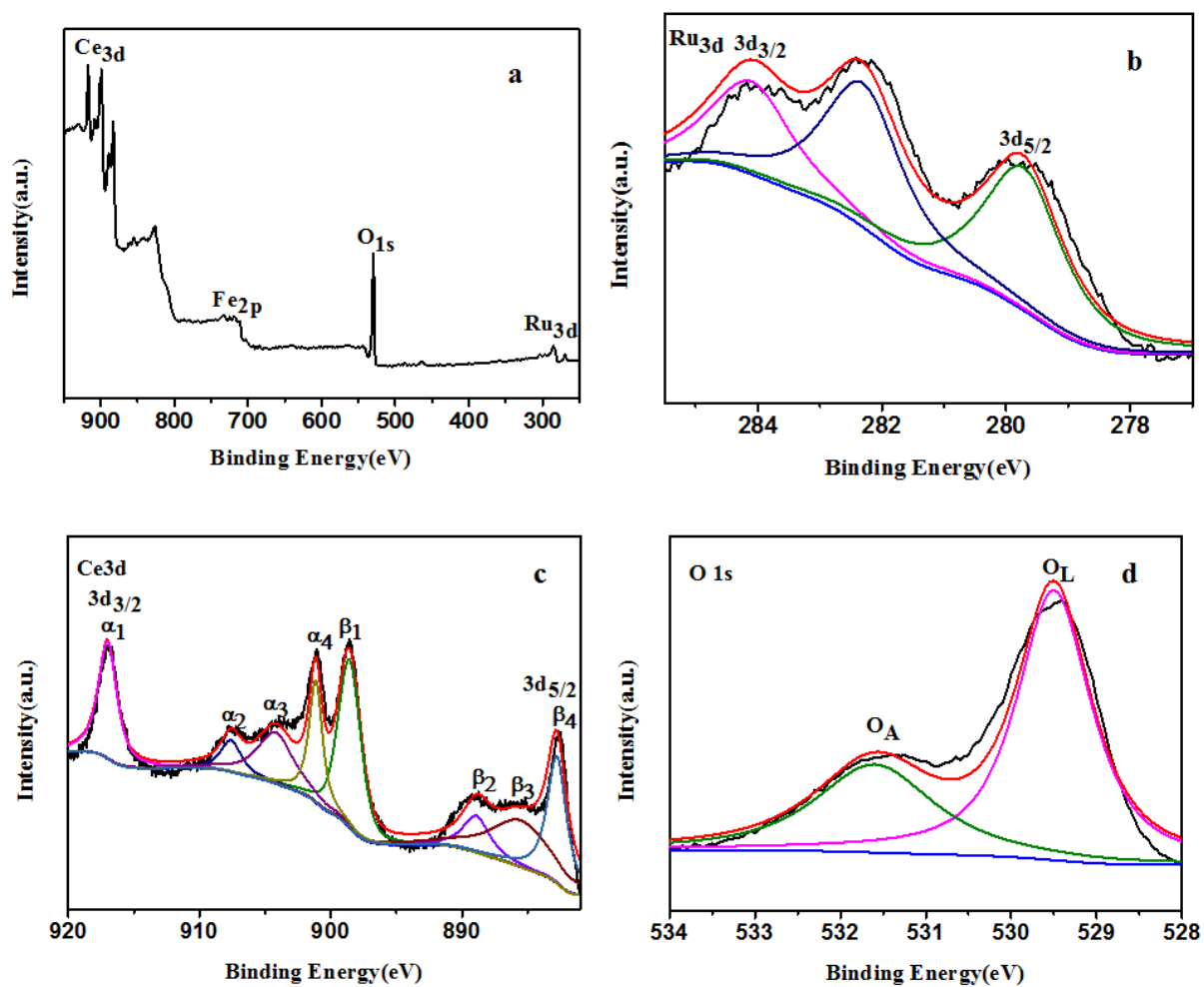
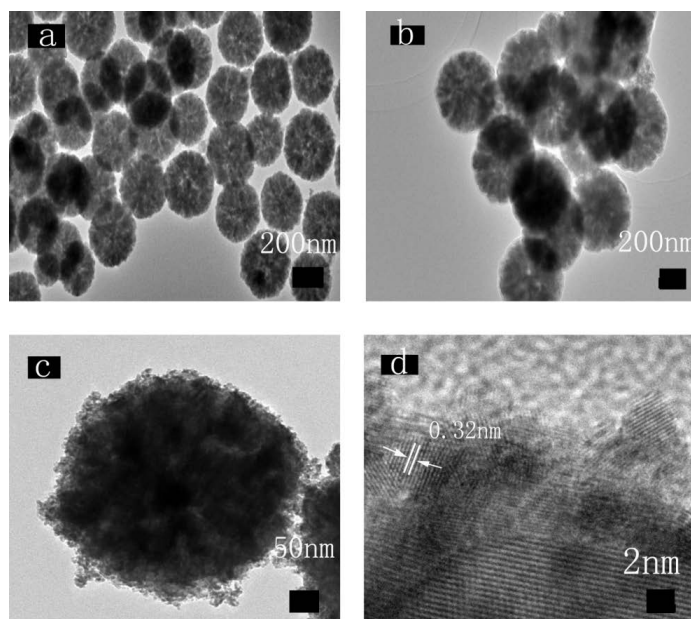


Figure 5. XPS spectra of the 3.3 wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ microspheres catalyst: (a) full spectrum, (b) Ru_{3d}, (c) Ce_{3d} and (d) O 1s
 图 5. 3.3 wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 的 XPS 谱图: (a) 全谱图, (b) Ru_{3d} 谱图, (c) Ce_{3d} 谱图, (d) O 1s 谱图



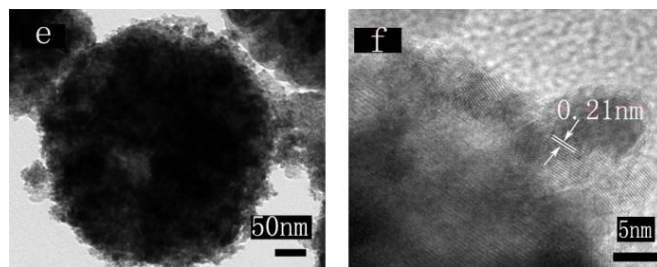


Figure 6. TEM and HR-TEM images of (a) (b) Fe_3O_4 , (c) (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ and (e) (f) 3.3wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$

图 6. (a) (b) Fe_3O_4 , (c) (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 和 (e) (f) 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 的 TEM 和 HR-TEM 图

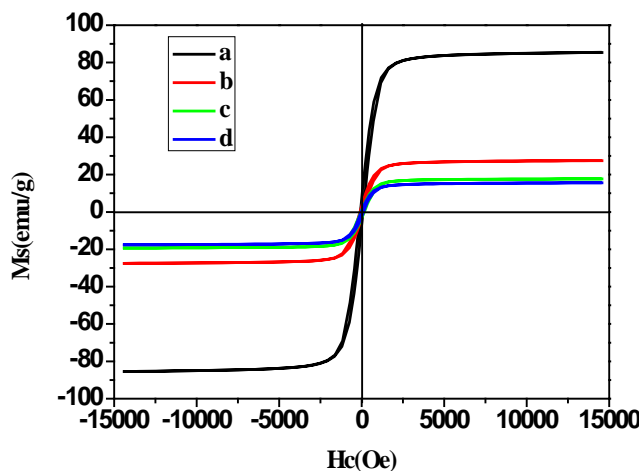


Figure 7. Magnetization curves of samples measured at 298 K: (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$, (c) 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ (before reaction) (d) 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ (after reaction)

图 7. (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$, (c) 催化反应前和 (d) 催化反应后 3.3 wt% $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 的磁化曲线

$$\text{苯甲醛的选择性: } S = \frac{m_s}{m_2}$$

m_0 : 反应物苯甲醇的量; m_1 : 剩余的苯甲醇的量。

m_s : 产物苯甲醛的量; m_2 : 生成所有产物所消耗的苯甲醇的量。

催化剂用量固定时 Ru 负载量对苯甲醇催化氧化反应的影响列于表 2。随着负载量的逐步提升, 苯甲醇的转化率逐步提高, 苯甲醛的选择性呈现先增加后降低的趋势。当负载量为 3.30% 时, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别为 68.7% 和 84.7%, 比速率值达到最高, 表明此时 Ru 基催化剂利用率最高。

3.2.2. 催化剂用量的影响

表 3 是载 Ru 量为 3.3 wt% 时催化剂用量对苯甲醇无溶剂催化氧化的影响。由所测数据可知, 随着催化剂用量的增加, 苯甲醇的转化率逐渐提高, 苯甲醛的选择性增加到 85% 左右并基本保持稳定, 而比速率值出现先增后降的趋势。催化剂用量为 0.10 g 时比速率值最高 (435.6 h^{-1}), 表明这时 Ru 的催化利用率最高。鉴于此我们初步确定催化剂的理想用量为 0.10 g。

3.2.3. 反应温度对苯甲醇氧化反应的影响

温度对苯甲醇氧化反应有显著影响。表 4 结果显示, 常压下当反应温度从 293 K 增加到 393 K 时,

苯甲醇转化率逐步提升, 苯甲醛选择性一直保持在 80.8%~85.6%之间。反应温度增加至 373 K 后, 苯甲醇转化率增速变缓, 说明增加反应温度可以有效提高反应转化率, 但反应温度过高时, 目标产物的选择性反而降低, 推测可能是副反应增多的结果。

3.2.4. 载体及催化剂的影响

如表 5 所示, 为了进一步考察载体和催化剂对苯甲醇氧化反应的影响, 我们比较了分别添加 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 和 $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{CeO}_2$ 时苯甲醇的氧化反应。只添加 Fe_3O_4 时, 未发现苯甲醇被氧化, 表明磁核本身对苯甲醇氧化并无催化活性。添加包裹了 CeO_2 的 Fe_3O_4 后, 有少量苯甲醇氧化为苯甲醛, 说明 CeO_2 这种稀土金属氧化物对苯甲醇氧化有一定程度的催化作用, 与 CeO_2 对 CO 氧化的催化作用有相似之处。文献报道, CeO_2 通常含有大量的氧缺陷, 故对 CO 氧化反应具有较好的催化活性[21]。当 CeO_2 负载了 Ru 后, 苯甲醇转化率提高到 68.7%, 苯甲醛选择性提升到 84.7%, 表明催化苯甲醇氧化的主要活性位是贵金属 Ru, 但 CeO_2 与 Ru 之间可能形成一种催化协同作用。普遍认为, 醇的催化氧化机理是氧化

Table 2. Ru content effect on oxidation of benzyl alcohol
表 2. Ru 负载量对苯甲醇氧化反应的影响

Ru 负载量(%)	Ru 实际负载量 ^a (%)	n(苯甲醇): n(底物)	苯甲醇转化率(%)	苯甲醛选择性(%)	比速率(h^{-1})
1.0	0.75	6200	23.5	79.8	356.7
2.0	1.43	3240	45.3	80.3	405.6
3.0	2.36	1980	53.6	81.8	379.6
4.0	3.30	1400	68.7	84.7	435.6
5.0	4.31	1079	70.4	84.5	367.8

反应条件: 苯甲醇量 $V = 5 \text{ ml}$, 氧气流速 $Q = 20 \text{ ml/min}$, 反应温度 $T = 353 \text{ K}$, 催化剂质量 $m = 0.1 \text{ g}$, 反应时间 $t = 7 \text{ h}$ 。

Table 3. The influence of catalyst amount for benzyl alcohol reaction
表 3. 催化剂用量对苯甲醇氧化反应的影响

Ru 用量(g)	n(苯甲醇): n(底物)	苯甲醇转化率(%)	苯甲醛选择性(%)	TOF(h^{-1})
0.05	2800	42.3	78.9	369.4
0.10	1400	68.7	84.7	435.6
0.15	938	71.6	85.2	274.3
0.20	700	73.5	86.7	203.4

反应条件: 苯甲醇量 $V = 5 \text{ ml}$, 氧气流速 $Q = 20 \text{ ml/min}$, Ru 负载量 $w = 3.30\%$, 反应温度 $T = 353 \text{ K}$, 反应时间 $t = 7 \text{ h}$ 。

Table 4. The influence of different temperature to benzyl alcohol oxidation
表 4. 不同反应温度对苯甲醇氧化反应的影响

反应温度(K)	苯甲醇转化率(%)	苯甲醛选择性(%)	比速率(h^{-1})
293	23.5	84.8	37.8
313	43.6	83.2	243.3
333	57.8	85.6	413.9
353	68.7	84.7	435.6
373	80.3	83.0	443.1
393	85.6	80.8	447.6

反应条件: 苯甲醇量 $V = 5 \text{ ml}$, 氧气流速 $Q = 20 \text{ ml/min}$, 催化剂用量: 0.1 g , Ru 负载量: $w = 3.3\%$, 反应时间: $t = 7 \text{ h}$ 。

Table 5. Support and catalyst effect on oxidation of benzyl alcohol**表 5.** 载体及催化剂对苯甲醇氧化反应性能的影响

催化剂	转化率(%)	选择性(%)
Fe ₃ O ₄	0	0
Fe ₃ O ₄ @mCeO ₂	4.5	>99.0
Ru/Fe ₃ O ₄ @mCeO ₂	68.7	84.7

反应条件: 苯甲醇 $V = 5$ ml, 氧气流速: $Q = 20$ ml/min, Ru 负载量: $w = 3.30\%$, 催化剂质量: $m = 0.1$ g, 反应时间: $t = 7$ h。

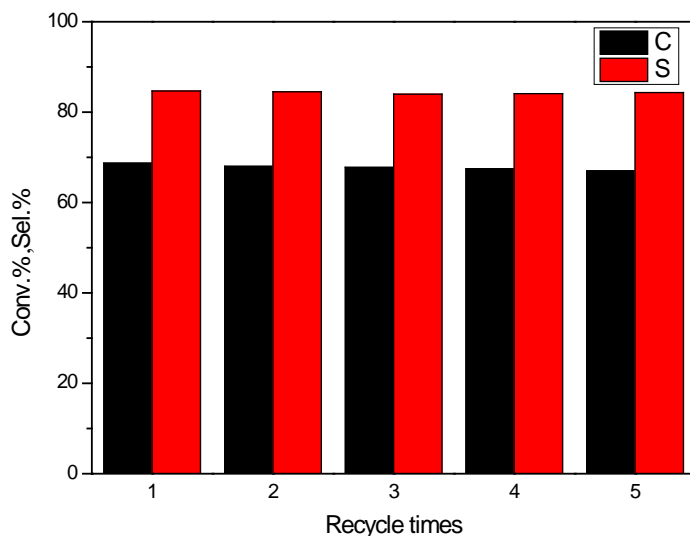


Figure 8. Catalytic stability tests over 3.3 wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂; C: Conversion, S: Selectivity

图 8. 3.3wt% Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 催化剂的催化稳定性; C: 转化率, S: 选择性

脱氢, 包括醇分子在纳米金属粒子活性位的脱氢和活性位的除氢再生。富含氧缺陷的 CeO₂ 壳层, 除提高 Ru 纳米颗粒的稳定性, 抑制其在高温氧化条件下的迁移和烧结外, 更重要的是从 Ru 表面除氢, 并可暂时储存反应产生的部分氢, 使金属表面活性位获得较快再生, 提高了催化剂的综合性能。

3.2.5. 催化剂在苯甲醇氧化反应中的循环稳定性

图 8 显示负载量为 3.3 wt% 的 Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 催化剂在苯甲醇氧化反应中的循环性能。催化剂在循环使用 5 次以后, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性均无明显下降, 表明催化剂具有较好的稳定性。

4. 结论

1) 制备了核壳结构的 Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 磁性催化剂, Fe₃O₄ 磁核的存在使得催化剂在液相体系中可快速分离。

2) 考察了 Ru/Fe₃O₄@mCeO₂ 对苯甲醇绿色氧化的催化作用, 发现 Ru 负载量为 3.3% 时, 苯甲醇转化率为 68.7%, 苯甲醛选择性为 84.7%, 催化剂利用率最高。重复使用 5 次以后, 催化剂活性与选择性基本保持不变, 具有较好的稳定性。

3) 通过对比考察载体及催化剂对苯甲醇氧化性能的影响发现, CeO₂ 这种稀土金属氧化物因其含有大量的氧缺陷, 在催化氧化苯甲醇时, 载体与催化剂之间会存在一定的催化协同效应。

基金项目

国家自然科学基金支持项目, KYZKJY14133。

参考文献 (References)

- [1] Berhaut, G., Kochkar, H., Mehri, A., *et al.* (2015) One-Pot Deposition of Gold on Hybrid TiO₂ Nanoparticles and Catalytic Application in the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *Materials Chemistry & Physics*, **149-150**, 59-68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.09.033>
- [2] 汤清虎, 裴晓燕, 魏志伟, 等. Ce-OMS-2 催化苯甲醇液相氧化制苯甲醛[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(2): 190-196.
- [3] 祁敏, 张昕, 张贵泉, 等. 负载型 Cu 基催化剂上苯甲醇液相氧化制苯甲醛: 载体效应的反应动力学研究[C]. 第六届全国化学工程与生物化工年会, 2010.
- [4] James, P., Lokesh, K., Marco, P., *et al.* (2010) Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide and Benzyl Alcohol Oxidation Using Au-Pd Catalysts Prepared by Sol Immobilization. *Langmuir*, **26**, 16568-16577. <http://dx.doi.org/10.1021/la101597q>
- [5] Vannucci, A.K., Hull, J.F., Chen, Z.F., *et al.* (2012) Water Oxidation Intermediates Applied to Catalysis: Benzyl Alcohol Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 3972-3975. <http://dx.doi.org/10.1021/ja210718u>
- [6] Tsuruya, S., Okamoto, Y. and Kuwada, T. (1979) Benzyl Alcohol Oxidation over Y-Type Zeolite Ion-Exchanged with Copper(II) Ion. *Journal of Catalysis*, **56**, 52-64. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90088-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(79)90088-5)
- [7] Hao, Y., Hao, G.P., Guo, D.C., *et al.* (2012) Bimetallic Au-Pd Nanoparticles Confined in Tubular Mesoporous Carbon as Highly Selective and Reusable Benzyl Alcohol Oxidation Catalysts. *Chemcatchem*, **4**, 1595-1602. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201200207>
- [8] Yang, S.W. and Gao, L. (2006) Controlled Synthesis and Self-Assembly of CeO₂ Nanocubes. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 9330-9331. <http://dx.doi.org/10.1021/ja063359h>
- [9] Hong, Y., Zhuang, Y., He, H., *et al.* (2010) Silica-Coated Manganese Oxide Nanoparticles as a Platform for Targeted Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging of Cancer Cells. *Advanced Functional Materials*, **20**, 1733-1741. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200902445>
- [10] Fornasiero, P., Monte, R.D., Rao, G.R., *et al.* (1995) ChemInform Abstract: Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural Properties. *Cheminform*, **26**. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.199533018>
- [11] Yu, T., Zeng, J., Lim, B., *et al.* (2010) Aqueous-Phase Synthesis of Pt/CeO₂ Hybrid Nanostructures and Their Catalytic Properties. *Advanced Materials*, **22**, 5188-5192. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201002763>
- [12] Reina, T.R., Ivanova, S., Centeno, M.A., *et al.* (2014) Catalytic Screening of Au/CeO₂-MO_x/Al₂O₃ Catalysts (M=La, Ni, Cu, Fe, Cr, Y) in the CO-PrOx Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 1782-1788. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.141>
- [13] Ji, Z., Shen, X., Yang, J., *et al.* (2014) A Novel Reduced Graphene Oxide/Ag/CeO₂ Ternary Nanocomposite: Green Synthesis and Catalytic Properties. *Applied Catalysis B Environmental*, **144**, 454-461. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.052>
- [14] Hosokawa, S., Hayashi, Y., Imamura, S., *et al.* (1987) Effect of the Preparation Conditions of Ru/CeO₂ Catalysts for the Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol. *Physiology & Behavior*, **41**, 331-339.
- [15] Wang, H., Zhu, H., Qin, Z., *et al.* (2009) Deactivation of a Au/CeO₂-Co₃O₄ Catalyst during CO Preferential Oxidation in H₂-Rich Stream. *Journal of Catalysis*, **264**, 154-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.003>
- [16] 徐秀峰, 唐艳玲, 索掌怀, 等. Au/CeO₂/Y 和 Au-MFe₂O₄ 催化剂用于有氧条件下 CH₄ 还原 NO_x 的研究[J]. 分子催化, 2004.
- [17] Anne-Laure, M., Nikitenko, S.I., Karine, G., *et al.* (2008) Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Tunable Properties. *Acs Nano*, **2**, 847-856. <http://dx.doi.org/10.1021/nm800091q>
- [18] Wang, Q., Li, Y., Liu, B., *et al.* (2014) Novel Recyclable Dual-Heterostructured Fe₃O₄@CeO₂/M (M = Pt, Pd and Pt-Pd) Catalysts: Synergetic and Redox Effects for Superior Catalytic Performance. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 139-147. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA05691D>
- [19] Zou, J., Peng, Y.G. and Tang, Y.Y. (2014) A Facile Bi-Phase Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Tunable Film Thicknesses. *RSC Advances*, **4**, 9693-9700. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra47043a>
- [20] Hosokawa, S., Hayashi, Y., Imamura, S., *et al.* (2009) Effect of the Preparation Conditions of Ru/CeO₂ Catalysts for

the Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol. *Journal of Nuclear Medicine Official Publication Society of Nuclear Medicine*, **129**, 394-399. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-009-9845-x>

[21] 袁龙, 刘建周. CeO₂ 对 CO 选择性氧化催化剂氧传递速率的影响及模型模拟[J]. 化学通报, 2012(1): 69-73.