

· 快递论文 ·

新型 Pd/HZSM-5-N 催化剂的制备 及其在苯甲醇氧化反应中的应用

王玉宝*, 陈玉静

(鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025)

摘要: 以分子筛 HZSM-5 为前驱体, 氨气为氮源, 直接高温氮化制得掺氮分子筛 HZSM-5-N(**1**); 以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为钯源, **1** 为载体, 采用溶胶-固载法制备了一系列不同钯负载量(α)的新型 $\text{Pd}^\alpha/\text{1}$ 催化剂, 其结构和性质经 SEM, FT-IR, 元素分析, XRD, N_2 -BET 和 ICP 表征。以苯甲醇氧化成苯甲醛反应为探针反应, 研究了 α , $\text{Pd}^\alpha/\text{1}$ 用量, 反应时间和反应温度对 $\text{Pd}^\alpha/\text{1}$ 催化性能的影响。结果表明: 在最优反应条件($\text{Pd}^2/\text{1}$ 40 mg, 于 120 °C 反应 180 min)下, 苯甲醇转化率为 66.7%, 苯甲醛选择性为 92.9%。 $\text{Pd}^2/\text{1}$ 重复使用性能较好, 循环使用 5 次, 催化活性保持不变。

关键词: 掺氮分子筛; 钯催化剂; 苯甲醇氧化反应; 制备; 催化性能

中图分类号: O614.82; TQ426.81 文献标志码: A DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2016.05.15206

Preparation of Novel Pd/HZSM-5-N Catalysts and Their Applications in Benzyl Alcohol Oxidation

WANG Yu-bao*, CHEN Yu-jing

(School of Chemistry and Material Science, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: The doped nitrogen molecular sieve, HZSM-5-N(**1**), was obtained by directly high temperature nitridation, using molecular sieve HZSM-5 as precursor and ammonia as nitrogen source. A series of catalysts ($\text{Pd}^\alpha/\text{1}$) with different Pd loading(α) were prepared by sol-immobilization method, using **1** as supporter and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ as Pd source. The structures and properties of $\text{Pd}^\alpha/\text{1}$ were characterized by SEM, FT-IR, elemental analysis, XRD, N_2 -BET and ICP. Effects of α , $\text{Pd}^\alpha/\text{1}$ dosage, reaction time and temperature on catalytic performances of $\text{Pd}^\alpha/\text{1}$ were investigated, using benzyl alcohol oxidation as the template reaction. The results showed that conversion of benzyl alcohol was 66.7% and selectivity of benzaldehyde was 92.9% under the optimum reaction conditions ($\text{Pd}^2/\text{1}$ 40 mg, reacted at 120 °C for 180 min). The catalytic performance of $\text{Pd}^2/\text{1}$ remain stable after recycling for five times.

Keywords: doped nitrogen molecular sieve; Pd catalyst; benzyl alcohol oxidation; preparation; catalytic property

醇类选择性氧化反应在药物合成, 染料开发和中间体制备等领域应用非常广泛, 受到化学工作者们的热切关注。如苯甲醇氧化反应, 其产物

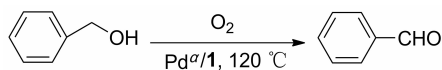
苯甲醛是重要的有机中间体^[1-4]。制备苯甲醛的方法主要有: 甲苯直接氧化法^[5]、苄氯水解氧化法^[6]和苯氧化法^[7]等。这些方法不仅工艺复杂,

且苯甲醇转化率和苯甲醛选择性均较低^[8-9]。近年来,苯甲醇直接氧化制备苯甲醛的方法被认为是一种很有潜力的合成路线,发展较为迅速^[10]。

负载型金属催化剂常用于苯甲醇氧化反应,如 Ru^[11], Pd^[12], Pt^[13], Ag^[14] 和 Au^[15] 等。其中钯催化剂具有钯源较广、制备过程简单和催化活性较好等优点。

ZSM-5 系列高硅铝比分子筛是研究较为深入的一种分子筛^[16]。该类分子筛经改性后,应用性能有较大提高。改性方法有:氧化物改性^[17]、酸碱液改性^[18] 和掺杂原子(P, N 等)改性^[19] 等。Guan 等^[19] 采用氮化法对 ZSM-5 进行改性,并应用于乙苯和乙醇的烷基化反应。结果表明:分子筛氮化后,虽导致乙苯转化率降低,但可有效抑制催化剂表面积炭形成,降低催化剂失活速率。Jia 等^[18] 发现 HZSM-5 经 NaOH 溶液改性后,固有晶相和微孔结构均不变,Si—OH—Al 骨架发生断裂,形成 Lewis 酸中心,增大了比表面积,提高了催化性能(苯甲醇转化率 53%,苯甲醛选择性 86%)。但该方法存在反应时间较长,催化剂用量较多,HZSM-5 骨架可能发生坍塌等缺点。

为克服这一缺点,本文拟通过直接掺杂氮原子,解决分子筛骨架结构坍塌的问题。以 HZSM-5 为前驱体,氨气为氮源,直接高温氮化制得掺氮分子筛 HZSM-5-N(**1**);以 Pd(OAc)₂ 为钯源,**1** 为载体,采用溶胶-固载法制备了一系列不同钯负载量(α)的新型 Pd $^\alpha$ /**1** 催化剂,其结构和性质经 SEM, FT-IR, 元素分析, XRD, N₂-BET 和 ICP 表征。以苯甲醇氧化反应为探针反应(Scheme 1),研究了 α , Pd $^\alpha$ /**1** 用量,反应时间和反应温度对 Pd $^\alpha$ /**1** 催化性能的影响。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nexus 670 型红外光谱仪(KBr 压片);Perkin-Elmer series II 2400 CHNS 型元素分析仪;S-4800 型高分辨扫描电镜;D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪;Thermo Scientific iCAP 6300 型等离子体发射光谱仪;Autosorb-3B 型自动物理吸附仪。

HZSM-5 按文献^[20]方法制备;其余所用试剂均为分析纯。

1.2 制备

(1) **1** 的制备

在石英管中加入 HZSM-5 1.0 g,缓慢升温至 500 °C,以 20 mL · min⁻¹ 速率通氮气 4 h,除去二氧化硅表面吸附的水分;于 800 °C 停止通氮,以 100 mL · min⁻¹ 速率通氨气 8 h;以 20 mL · min⁻¹ 速率通氮气,冷却至室温得 **1**。

(2) Pd $^\alpha$ /**1** 的制备(以 Pd²/**1** 的制备为例)

在烧杯中加入 1.0 mg · mL⁻¹ Pd(OAc)₂ 溶液 5 mg,搅拌下依次滴加 1% PVA 溶液 0.6 mL 和 0.1 mol · L⁻¹ 新制 NaBH₄ 溶液 3 mL,滴毕(约 30 min),剧烈搅拌下加入 **1** 0.25 g,反应 1 h。抽滤,滤饼用高纯水(3 × 2 mL)洗涤,于 120 °C 干燥过夜得灰白色固体 Pd²/**1** $\{ [V_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} \times c_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} \times M_{\text{Pd}}] / [M_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} \times m_s] = 2 \}$ 。

用类似的方法制得灰白色固体 Pd¹/**1**, Pd³/**1**, Pd⁴/**1**, Pd⁵/**1**。

1.3 苯甲醇氧化反应

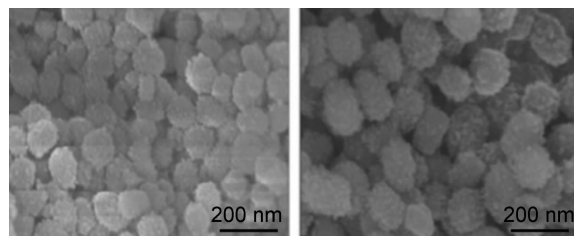
在三颈烧瓶中加入 Pd²/**1** 40 mg 和苯甲醇 4 g,搅拌(1 200 r · min⁻¹) 下于 120 °C (浴温) 通入氧气(20 mL · min⁻¹),反应 180 min。按文献^[4]方法计算苯甲醇产率和苯甲醛转化率。

2 结果与讨论

2.1 表征

(1) SEM

图 1 为 HZSM-5 和 **1** 的 SEM 照片。由图 1 可见,虽然高温氮化使晶粒变大,但晶粒形状和分散度基本无变化。这说明 **1** 晶型较好,骨架结构完整。



HZSM-5

1

图 1 HZSM-5 和 **1** 的 SEM 照片

Figure 1 SEM images of HZSM-5 and **1**

(2) FT-IR(图略)

由 HZSM-5 的 FT-IR 分析可知,3 646 cm⁻¹和 3 606 cm⁻¹处吸收峰分别为 Si—OH 中 OH 振动峰和 Si—OH—Al 振动峰^[21],3 502 cm⁻¹和 3 453 cm⁻¹处吸收峰为吸附水的 OH 振动峰,3 406 cm⁻¹和 3 360 cm⁻¹处没有出现明显的吸收峰。

由 **1** 的 FT-IR 分析可知,3 606 cm⁻¹处吸收峰消失,这可能是由于 Si—OH—Al 中的 O 被 N 取代,形成 Si—NH—Al, 3 406 cm⁻¹和 3 360 cm⁻¹处出现新的吸收峰可能归属 Si—NH—Si 和 Si—NH—Al 中 NH 伸缩振动峰。

(3) XRD

图 2 为 HZSM-5, **1** 和 Pd²/**1** 的 XRD 谱图。由图 2 可见,HZSM-5, **1** 和 Pd²/**1** 在 2θ 7~10°和 22~25°处均有特征峰,说明 **1** 和 Pd²/**1** 结晶度均较好。此外,**1** 在 2θ 22~25°处衍射峰减弱,Pd²/**1** 则无明显变化。说明高温氮化对分子筛结构有一定影响,但不会使骨架坍塌。

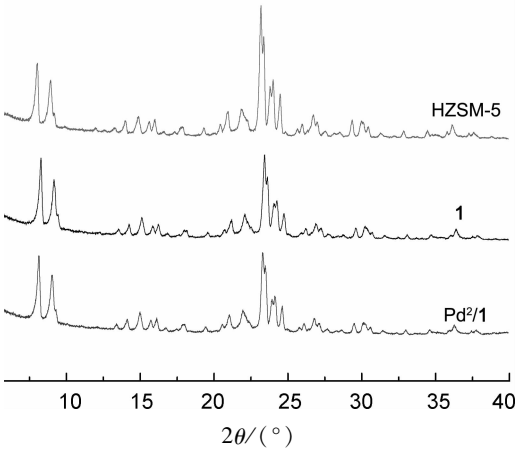


图 2 HZSM-5, **1** 和 Pd²/**1** 的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of HZSM-5, **1** and Pd²/**1**

(4) 元素分析和 N₂-BET

表 1 为 HZSM-5, **1** 和 Pd²/**1** 的氮含量和织构性质。

表 1 HZSM-5, **1** 和 Pd²/**1** 的氮含量和织构性质
Table 1 The nitro content and texture properties of HZSM-5, **1** and Pd²/**1**

Comp	N/%	比表面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积*/cm ³ ·g ⁻¹
HZSM-5	—	285	0.101
1	1.12	273	0.105
Pd ² / 1	1.12	256	0.108

* P/P₀ = 0.995。

由表 1 可见,**1** 和 Pd²/**1** 的氮含量为 1.12%,略低于文献值^[21]。此外,**1** 和 Pd²/**1** 的比表面积和孔体积无明显变化,说明其结构保持完好,与文献^[22]结果吻合,与 XRD 结果一致。

(5) ICP

表 2 为 Pd^α/**1** 的钯含量(α)。由表 2 可见,高温氮化后,α 增大,负载效率先升高后降低。当 α = 2.00% 时,负载效率最高(89.0%)。这说明 **1** 表面的含氮量一定时,提高 α 反而不利于 Pd 有效负载。

表 2 Pd^α/**1** 的钯含量
Table 2 Pd content of Pd^α/**1**

催化剂	理论值/%	测量值%	负载效率/%
Pd ² /HZSM-5	2.00	1.46	73.0
Pd ² / 1	2.00	1.78	89.0
Pd ¹ / 1	1.00	0.80	80.0
Pd ³ / 1	3.00	2.55	85.0
Pd ⁴ / 1	4.00	3.32	83.0
Pd ⁵ / 1	5.00	4.01	80.2

综上可见,高温氮化不会破坏分子筛的骨架结构,N 成功取代了部分 O,形成—NH_x,提高了 Pd 负载量。

2.2 苯甲醇氧化反应的条件优化

为优化苯甲醇氧化反应条件,研究了 α, Pd^α/**1** 用量,反应时间和反应温度对 Pd^α/**1** 催化性能的影响,寻找最佳反应条件。

(1) α

Pd^α/**1** 40 mg,其余反应条件同 1.3,考察 α 对 Pd^α/**1** 催化性能的影响,结果见表 3。由表 3 可见,α 增大,苯甲醇转化率逐渐提高,苯甲醛选择性缓慢降低,说明 α 增大有利于提高转化率,但苯甲酸等副产物也增多,导致选择性降低。当 α 为 2% 时,转化率和选择性最高(66.7%, 92.9%)。因此最佳 α 为 2%,即 Pd²/**1** 催化性能最佳。

表 3 α 对 Pd^α/**1** 催化性能的影响*

Table 3	Effect of α on catalytic performance of Pd ^α / 1					
Pd ^α / 1	Pd ¹ / 1	Pd ² / 1	Pd ³ / 1	Pd ⁴ / 1	Pd ⁵ / 1	
转化率/%	53.5	66.7	67.2	67.9	68.5	
选择性/%	94.1	92.9	92.2	91.2	90.3	

* Pd^α/**1** 40 mg,其余反应条件同 1.3。

(2) Pd²/1 用量

Pd²/1 为催化剂,其余反应条件同 2.2(1),考察 Pd²/1 用量对催化性能的影响,结果见表 4。由表 4 可见,当 Pd²/1 用量为 40 mg 时,转化率和选择性分别为 66.7% 和 92.9%。继续增加 Pd²/1 用量,转化率基本不变,选择性逐渐降低。因此 Pd²/1 的最佳用量为 40 mg。

表 4 Pd²/1 用量对催化性能的影响*
Table 4 Effect of Pd²/1 dosage on catalytic performance

Pd ² /1/mg	20	40	60	80	100
转化率/%	42.2	66.7	67.9	68.8	69.5
选择性/%	93.5	92.9	90.1	88.5	85.8

* Pd²/1 为催化剂,其余反应条件同表 1。

(3) 反应温度

Pd²/1 40 mg,其余反应条件同 2.2(1),考察反应温度对苯甲醇氧化反应的影响,结果见表 5。由表 5 可见,当反应温度为 100 ℃ 时,转化率仅为 35.5%,可能是由于该温度未达到苯甲醇氧化反应所需活化能。当反应温度为 120 ℃ 时,转化率为 66.7%;继续升高温度,转化率变化不大,选择性则逐渐降低。温度过高,会使苯甲醛继续发生氧化反应,生成苯甲酸和苯甲酸苄酯等副产物,导致苯甲醛选择性降低。因此最佳反应温度为 120 ℃。

表 5 反应温度对 Pd²/1 催化性能的影响*
Table 5 Effect of reaction temperature on catalytic performance of Pd²/1

反应温度/℃	100	110	120	130	140
转化率/%	35.5	45.1	66.7	67.9	69.1
选择性/%	93.4	92.8	92.2	90.9	90.2

* Pd²/1 40 mg,其余反应条件同表 1。

表 6 反应时间对 Pd²/1 催化性能的影响*

Table 6 Effect of reaction time on catalytic performance of Pd²/1

反应时间/min	120	140	160	180	200
转化率/%	40.0	45.5	54.1	66.7	68.5
选择性/%	94.2	94.0	93.3	92.2	90.9

* Pd²/1 40 mg,反应温度 120 ℃,其余反应条件同表 1。

(4) 反应时间

Pd²/1 40 mg,反应温度为 120 ℃,其余反应

条件同 2.2(1),考察反应时间对 Pd²/1 催化性能的影响,结果见表 6。

由表 6 可见,转化率随反应时间延长而逐渐增大。当反应时间为 180 min 时,转化率为 66.7%;继续延长反应时间,转化率基本不变。选择性随反应时间延长而逐渐降低,反应时间为 180 min 时,选择性最好(92.2%)。因此,最佳反应时间为 180 min。

综上所述,苯甲醇氧化反应的最佳反应条件为: Pd²/1 40 mg,于 120 ℃ 反应 180 min,苯甲醇转化率为 66.7%,苯甲醛选择性为 92.2%。

2.3 Pd²/1 的循环性能

在最佳反应条件下完成反应。反应液离心, Pd²/1 用无水乙醇和丙酮洗涤多次,于 100 ℃ 干燥备用。考察 Pd²/1 的循环使用效果,结果见表 7。

表 7 Pd²/1 的循环性能
Table 7 Cycling property of Pd²/1

循环次数	1	2	3	4	5
转化率/%	66.7	66.6	65.9	64.3	62.1
选择性/%	92.2	92.2	91.5	90.9	90.1

由表 7 可见, Pd²/1 循环性能较好,重复使用 5 次,催化性能基本不变。此外,我们对使用前后的 Pd²/1 的 Pd 含量进行了 ICP 检测,结果表明: Pd 含量在反应前后无明显变化;反应液离心后,上清液中也未检测出 Pd。这说明反应过程中无 Pd 流失现象。

3 结论

制备了一系列不同钯负载量(α)的新型掺氮钯催化剂 Pd^α/1。以苯甲醇氧化反应为探针反应,研究了 α, Pd^α/1 用量,反应时间和反应温度对 Pd^α/1 催化性能的影响。结果表明:在最优反应条件(Pd²/1 40 mg,于 120 ℃ 反应 180 min)下,苯甲醇转化率为 66.7%,苯甲醛选择性为 92.9%。 Pd²/1 重复使用性能较好,循环使用 5 次,催化活性保持不变。

参考文献

[1] Brink G T, Arends I W C E, Sheldon R A. Green, catalytic oxidation of alcohols in water[J]. Science,

- 2000, **287**:1636 – 1639.
- [2] Abad A, Concepcion P, Corma A, *et al.* A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**:4066 – 4069.
- [3] Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Morgan D, *et al.* Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilization [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, **11**:5142 – 5153.
- [4] Miedziak P J, He Q, Edwards J K, *et al.* Oxidation of benzyl alcohol using supported gold-palladium nanoparticles[J]. *Catal Today*, 2011, **163**:47 – 54.
- [5] Jhonstone A, Rowbottom K T, Sanderson W R. Oxidation of alkylaromatics; US 5 473 101[P]. 1995.
- [6] 王毅, 乔旭. 氯化苄制备苯甲醛的研究[J]. *精细化工中间体*, 2005, **35**:44 – 46.
- [7] Zhuo F L, Jiang X Z. Selective carbonylation of benzene to benzaldehyde[J]. *Catal Lett*, 2003, **87**:225 – 227.
- [8] Pagliaro M, Campestrini S, Ciriminna R. Ru-based oxidation catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2005, **34**:837 – 845.
- [9] Sankar M, Nowicka E, Tiruvalam R, *et al.* Controlling the duality of the mechanism in liquid-phase oxidation of benzyl alcohol catalysed by supported Au-Pd nanoparticles[J]. *Chem Eur J*, 2011, **17**:6524 – 6532.
- [10] Chaudhari M P, Sawant S B. Kinetics of heterogeneous oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide [J]. *Chem Eng J*, 2005, **106**:111 – 118.
- [11] García-Suárez E J, Tristany M, García A B, *et al.* Carbonsupported Ru and Pd nanoparticles; Efficient and recyclable catalysts for the aerobic oxidation of benzyl alcohol in water[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, **153**:155 – 162.
- [12] Chen Y T, Zheng H J, Guo Z, *et al.* Pd catalysts supported on MnCeO_x mixed oxides and their catalytic application in solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol; Support composition and structure sensitivity [J]. *J Catal*, 2011, **283**:34 – 44.
- [13] Chen H, Tang Q H, Chen Y T, *et al.* Microwave-assisted synthesis of PtRu/CNT and PtSn/CNT catalysts and their applications in the aerobic oxidation of benzyl alcohol in base-free aqueous solutions [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**:328 – 338.
- [14] Huang X M, Wang X G, Wang X S, *et al.* P123-stabilized Au-Ag alloy nanoparticles for kinetics of aerobic oxidation of benzyl alcohol in aqueous solution [J]. *J Catal*, 2013, **301**:217 – 226.
- [15] Pina C D, Falletta E, Rossi M. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold-copper catalyst [J]. *J Catal*, 2008, **260**:384 – 386.
- [16] Morey M S, Brein S O, Stucky G D. Hydrothermal and postsynthesis surface modification of Cubic, MCM-48, and ultralarge pore SBA-15 mesoporous silica with titanium[J]. *Chem Mater*, 2000, **12**:898 – 911.
- [17] Zhao T S, Takemoto T. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethylether catalyzed by modified HZSM-5[J]. *Catal Comm*, 2006, **7**:647 – 650.
- [18] Jia A Z, Lou L L, Zhang C, *et al.* Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide over alkali-treated ZSM-5 zeolite catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **306**:123 – 129.
- [19] Guan X X, Li N, Wu G J, *et al.* Para-selectivity of modified HZSM-5 zeolites by nitridation for ethylation of ethylbenzene with ethanol [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **248**:220 – 225.
- [20] Argauer R J, Landolt G R, *et al.* Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same; US 3 702 886[P]. 1972.
- [21] Wu G J, Wang X, Yang Y L, *et al.* Confirmation of NH species in the framework of nitrogen-incorporated ZSM-5 zeolite by experimental and theoretical studies [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, **127**:25 – 31.
- [22] Zhang C, Xu Z, Liu Q. Synthesis, characterization and catalytic properties of nitrogen-incorporated ZSM-5 molecular sieves with bimodal pores[J]. *Appl Catal A*, 2004, **258**:55 – 61.