

文章编号:1674-2869(2019)05-0415-09

# Pd基催化剂用于选择性氧化苯甲醇合成苯甲醛的研究进展

向春鹏, 万成志, 殷霞, 杜治平\*

绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室  
(武汉工程大学), 湖北 武汉 430205

**摘要:** 苯甲醛是重要的化工中间体和原料。近年来,以绿色清洁的氧化剂(如空气、氧气)为原料的苯甲醇选择性氧化合成苯甲醛备受关注,而纳米Pd负载催化剂因具有高催化活性和选择性成为该反应的研究重点。主要综述了近年来碳材料、磁性材料和金属氧化物等载体的研究进展,比较了不同制备方法和Pd纳米颗粒的大小、形态对Pd催化剂的活性、选择性和稳定性影响,同时论述了Pd基双金属催化剂研究现状,最后对Pd基催化剂的合成进行了展望。发现将Pd基催化剂应用于苯甲醇选择性合成苯甲醛时,碱性载体、特定的Pd纳米尺寸、绿色的制备方法更为有利;Pd基双金属催化剂具备优异的性能和寿命,是未来的研究方向;绿色的无溶剂合成更有利于实际应用,是未来的发展趋势。

**关键词:** 苯甲醇;选择性氧化;Pd催化剂;粒径效应;苯甲醛

中图分类号:TQ203.2 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.05.002

## Research Progress in Pd-Based Catalysts for Synthesis of Benzaldehyde by Selective Oxidation of Benzyl Alcohol

XIANG Chunpeng, WAN Chengzhi, YIN Xia, DU Zhiping\*

Key Laboratory for Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education; Hubei Key Laboratory of Novel Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

**Abstract:** Benzaldehyde is an important chemical intermediate and raw material. In recent years, the selective oxidation of benzaldehyde with the green and clean oxidants (such as air, oxygen) has attracted much attention. Supported nano-Pd catalysts have become the focus of this reaction because of their high catalytic activity and selectivity. In this paper, we mainly reviewed the recent research progress of various supports including carbon, magnetic materials and metal oxides, compared the effects of different preparation methods and the size and morphology of Pd nanoparticles on the activity, selectivity and stability of Pd catalysts, and described the research status of Pd-based bimetallic catalysts. The development of Pd-based catalysts was also prospected. It is found that the specific Pd nanoparticle size, the basic carrier and the green preparation method are more favorable in the selective synthesis of benzaldehyde from benzyl alcohol. The Pd-based bimetallic catalyst will be a hotspot in the future because of the excellent performance and service life. The green solvent-free synthesis will be also the development trend due to the favor in practical application.

**Keywords:** benzyl alcohol; selective oxidation; Pd-based catalyst; particle size effect; benzaldehyde

收稿日期:2019-05-25

基金项目:国家自然科学基金(21276201);湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目(B201953)

作者简介:向春鹏,硕士研究生。E-mail:491549609@qq.com

\*通讯作者:杜治平,博士,教授。E-mail:dzpxyhry@163.com

引文格式:向春鹏,万成志,殷霞,等. Pd基催化剂用于选择性氧化苯甲醇合成苯甲醛的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(5): 415-423.

苯甲醛是一种重要的化工中间体和原料,广泛应用于香料<sup>[1]</sup>、医药<sup>[2]</sup>、染料<sup>[3]</sup>和其他精细化工产品<sup>[4]</sup>的生产。苯甲醛分子中,由于苯环的大 $\pi$ 键与醛羰基的共轭使电子密度向O上移动,从而增强了羰基C=O键的极化程度,导致其能与很多化合物发生反应,如加成反应<sup>[5]</sup>、缩合反应<sup>[6]</sup>、硝化反应<sup>[7]</sup>和氯化反应<sup>[8]</sup>等,衍生出很多的有机物和化工产品。

苯甲醛的合成工艺主要有氯化苄水解法<sup>[9]</sup>、芳香酯催化加氢法<sup>[10]</sup>、甲苯选择性氧化法<sup>[11]</sup>和苯甲醇氧化法<sup>[12]</sup>等。其中,氯化苄水解法由于副产盐酸的腐蚀性,对设备要求较高,操作复杂,过程不易控制,面临严重的氯污染,不符合绿色化学的趋势;芳香酯催化加氢法由于原料和生产成本较高而不具备市场竞争力;甲苯选择性氧化法虽然原料便宜,但是存在能耗较大、工艺要求较高、甲苯转化率低、产品苯甲醛选择性不高等不足;苯甲醇氧化法工艺则相对简单,但是副产物较多,主要有甲苯、苯甲酸和苯甲酸苄酯等。传统的苯甲醇氧化工艺一般采用大量无机Cr(IV)化合物或者其他无机氧化剂,其后果不仅苯甲的选择性较低,而且会产生很多有毒或对环境有害的物质。当前的研究发现使用绿色清洁的氧化剂如双氧水、氧气等,可将苯甲醇氧化为苯甲醛,而副产物仅为水,这样以绿色清洁的氧化剂为原料的苯甲醇氧化合成苯甲醛备受关注。

研究人员在苯甲醇氧化合成苯甲醛的均相催化方面已经做了大量的工作<sup>[13-14]</sup>,该方法的优势是催化剂与反应物接触充分,催化活性高,苯甲醇的收率高、选择性高,但是均相催化剂与产物难分离使其在工业中的应用有一定的局限性。为了克服分离困难的问题,非均相催化剂引起了科研人员极大的兴趣。非均相催化剂中,贵金属负载型催化剂对苯甲醇选择性氧化生成苯甲醛表现出了较为显著的催化活性,包括Au、Pd、Ru、Pt等或者相应的金属混合物<sup>[12, 15-17]</sup>负载型催化剂,其中,Pd系纳米催化剂被研究最多。Guo等<sup>[18]</sup>认为Pd催化伯醇氧化反应原理如图1所示,主要分为三个主要步骤。首先,Pd原子插入醇羟基O—H之间,形成了金属醇盐和PdH;然后, $\alpha$ -C上的H原子被Pd原子通过 $\beta$ -H脱除解离,生成了相应的醛产物;最后,Pd活性位上PdH会与O<sub>2</sub>发生氧化反应生成水。

在此过程中,贵金属Pd纳米颗粒的催化活性取决于它们的大小、形态、化合价和物理化学性质<sup>[19]</sup>。当使用Pd负载型催化剂时,Pd纳米颗粒的这些特

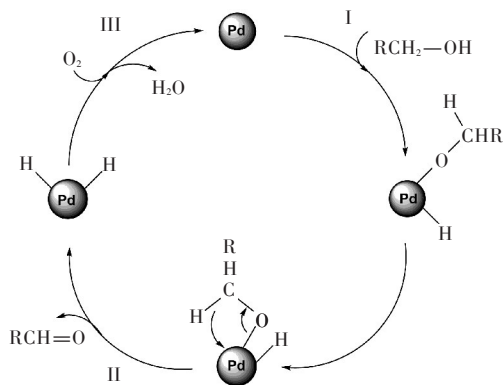


图1 Pd催化伯醇氧化反应历程图

Fig. 1 Oxidation process of primary alcohol on Pd<sup>[18]</sup>

性部分地由催化剂载体控制;同时催化剂的活性、选择性和稳定性均可根据载体的性质进行调节,金属与载体的相互作用、合成Pd纳米颗粒时使用的聚合物保护剂的存在对负载的Pd纳米颗粒有稳定的作用。事实上,液相反应中,Pd纳米颗粒的重组和浸出是导致催化剂失活的主要原因<sup>[20]</sup>。

本文主要从载体、粒径效应和制备方法三个方面对单Pd和Pd基双金属负载型催化剂在苯甲醇绿色氧化合成苯甲醛中的研究进行了综述。

## 1 单Pd基催化剂

### 1.1 载体

在负载型Pd催化剂中,载体是活性组分Pd催化反应的场所,对Pd纳米粒子的性质和反应的催化性能都有着至关重要的作用。首先,载体会影响Pd纳米颗粒的尺寸、价位与形貌;其次,不同类型的载体与活性组分Pd的相互作用不同,对Pd纳米颗粒的稳定性和催化剂的寿命有较大的影响;最后,载体对底物的吸附与活化作用会对反应活性有较大的影响。最近的研究中,应用较多的载体主要有碳材料、磁性材料和金属氧化物等。

1.1.1 碳材料 碳材料是一种极具吸引力的载体,因为它廉价、储量丰富、拥有良好的机械稳定性,并且可以组装成许多不同的纳米结构。更重要的是,通过分子和其他原子的掺杂,可以较大程度上改变阻碍催化能力的几何、电子和酸碱性质;同时也能够通过其他元素的掺杂降低贵金属活性中心Pd颗粒的尺寸,促进Pd与在载体之间的相互作用从而增强催化剂的稳定性,大大提高了催化剂的活性以及寿命。由此可见,碳材料是苯甲醇选择性氧化合成苯甲醛反应较好的载体<sup>[12, 21-30]</sup>。碳材料高比表面积有助于金属Pd在其表面的分散,从而促进苯甲醇与Pd的接触。Xu等<sup>[12]</sup>采用纳

米化的方法合成了比表面积为 591 m<sup>2</sup>/g 有序介孔氮化碳(mesoporous carbon nitride, CN),并在有序介孔 CN 上负载了 Pd 纳米粒子。Pd 纳米粒子在介孔 CN 材料上分布良好,平均粒径为 4~5 nm;在 80 ℃,3 h 内苯甲醛的收率最高可达 94%。吴海杰等<sup>[22]</sup>在介孔碳(mesoporous carbon, MC)上负载 Pd 制备 Pd/MC 催化剂,表征显示 MC 具有良好的介孔结构,比表面积达到 1 165 m<sup>2</sup>/g, Pd 纳米颗粒高度分散;以水做溶剂时,苯甲醇转化率达到 99.6%,选择性达到 100%,且重复使用 5 次活性基本不变。

实验证实,对碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)进行功能化处理或者掺杂其他元素均能改变 CNTs 表面物化性质作为催化剂载体,也能够有效提高苯甲醛的选择性<sup>[22]</sup>。Yan 等<sup>[23]</sup>将碳纳米球(carbon nanospheres, CNSs)在碱溶液中功能化后(CNSs-OH)作为载体,负载 Pd 之后制备出了不同表面碱度的催化剂。该类催化剂在苯甲醇氧化反应中的活性研究表明,催化剂表面碱性中心越多,反应选择性越高,其中 Pd/CNS-0.5OH 催化剂上 Pd 颗粒平均粒径为 4.2 nm,反应 1 h 后,苯甲醇转化率为 22.9%,选择性达到 100%。Guo 等<sup>[24]</sup>合成了掺磷多孔碳骨架(Phosphorus-doped porous carbon framework, P-PCF),经负载钯后,得到 Pd 平均粒径为 5~7 nm 的 Pd/P-PCF 催化剂。与未掺杂的催化剂(Pd/PCF)相比,由于磷的掺杂使得 Pd 颗粒减小,并增强了 Pd 与载体之间的相互作用, Pd/P-PCF 催化剂的活性、选择性和稳定性均得到提高。Zhang 等<sup>[25]</sup>制备了掺杂氮的碳纳米球负载 Pd 催化剂,在无溶剂和 120 ℃的条件下,苯甲醛的转化频率(turnover frequency, TOF)值达到了 153 551 h<sup>-1</sup>。

1.1.2 磁性材料 催化剂的循环使用寿命是设计催化剂的一个重要因素,磁性材料表现出了其天然独特的优势,且磁性材料廉价易得、方便回收,特别适合非均相催化剂的制备。开发磁性纳米粒子的方法一般有 2 种:1)合成磁性材料作为贵金属纳米粒子的催化载体<sup>[31]</sup>;2)用非磁性物质包覆磁性纳米粒子,形成磁性纳米粒子<sup>[32-34]</sup>。

Li 等<sup>[35]</sup>采用了第一种方式,首先合成了铁掺杂 SBA-15(iron doped SBA-15, MagSBA)磁性材料,比表面积为 368.1 m<sup>2</sup>/g,然后在该材料上负载 Pd 纳米粒子,并将其作为无外加碱、常压苯甲醇选择性氧化合成苯甲醛的磁性可分离催化剂,如图 2 所示。Pd/MagSBA 在 85 ℃时反应 9 h,苯甲醛的收率达到 71%,选择性可达 83.2%。Kong 等<sup>[36]</sup>则采用第二种方式以磁性的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为核、介孔 CeO<sub>2</sub>为壳层

和 Pd 纳米粒子组成的卵黄壳微球结构,如图 3 所示。Pd 含量为 2.6%的微球对苯甲醇在 100 ℃和常压下经分子氧选择性氧化,苯甲醇的转化率为 80.5%,苯甲醛的选择性为 94.8%。即使经过 7 次催化运行,该催化剂仍可被磁选和循环利用,而不影响催化效率。

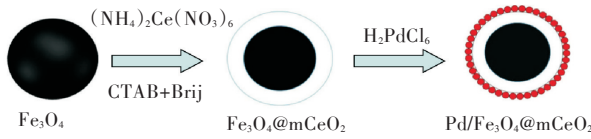


图2 Pd/MagSBA 制备流程示意图

Fig. 2 Schematic illustration of preparation procedure for Pd/MagSBA<sup>[31]</sup>

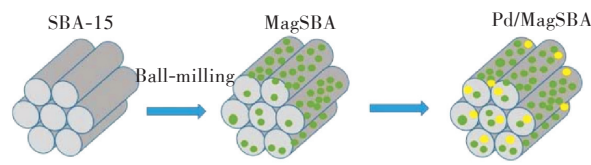


图3 Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CeO<sub>2</sub>制备流程示意图

Fig. 3 Schematic illustration of preparation procedure for Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CeO<sub>2</sub><sup>[31]</sup>

从液体反应系统中回收昂贵的 Pd 负载型催化剂,传统的过滤回收方法耗时较长,催化剂损失较严重。磁响应相与催化剂载体的混合材料为在磁场作用下有效回收反应体系中的催化剂提供了一种解决方案,并在去除外加磁场后再分散回收的催化剂进行新一轮反应。这样的优势就是,减少了催化剂的损失,节约成本,增加了催化剂的循环次数与寿命。这类磁性材料往往表面呈酸性,所以目前研究并未被广泛,但是一种具备巨大潜力的载体材料。

1.1.3 金属氧化物 金属氧化物是最为传统的载体,在各类反应中有非常多的应用。Wang 等<sup>[37]</sup>以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体制备了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,在 8 h 内,苯甲醇转化率达到 80.1%,苯甲醛的选择性达到了 94.3%,TOF 值为 3 615 h<sup>-1</sup>。Qi 等<sup>[39]</sup>将 Pd 纳米粒子负载在 MnO<sub>x</sub>上,制备的 Pd/MnO<sub>x</sub>-ads 催化剂,TEM 表征发现:平均粒径为 1.8 nm 的 Pd 纳米粒子在 MnO<sub>x</sub>上高度分散,5 h 内苯甲醇转化率达到 69.6%,选择性达到 97.1%,且重复 4 次活性并未明显降低。唐紫蓉等<sup>[39]</sup>采用一维的 CeO<sub>2</sub>纳米管为载体负载 Pd 制得催化剂,苯甲醇的转化率达到 40%,选择性接近 90%。Lu 等<sup>[40]</sup>将 Pd 负载于 TiO<sub>2</sub>上制备了 Pd/TiO<sub>2</sub>,在 120 ℃的条件下,实现了 92.8%的苯甲醇转化率和 95.6%的苯甲醛选择性。在复合氧化物方面,Chen 等<sup>[41]</sup>以复合氧化物 MnCeO<sub>x</sub>为



载体,负载Pd,苯甲醛的TOF高达 $15\,235\text{ h}^{-1}$ ,且活性可维持至少5次。

从这些研究可以发现,载体种类对苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛反应有较大的影响,不同类型的载体在转化率、选择性、TOF值和催化剂使用寿命等不同方面表现出各自的优势。在目前的研究中,碳材料、金属氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和复合氧化物等)和磁性材料等固体材料被证明是性能较高的载体,这与活性组分与载体的相互作用、底物与载体之间的吸附作用和材料本身的比表面积、孔径、表面酸碱性等物化性质都有着较大的关系,而磁性材料则突出了其循环使用的优越性,其中碱性载体明显有助于提高苯甲醛的选择性。但是,还需要更多的研究来深入了解苯甲醇氧化的载体效应与机制,从而更好地选择合适的载体。

## 1.2 粒径效应

粒径效应在贵金属负载型催化剂表现的较为突出,贵金属颗粒的大小往往影响反应的活性。一部分的反应表现为结构不敏感型,即在一定范围内,贵金属颗粒越小,活性越高;而另一部分反应则是结构敏感型反应,这些反应对于特定大小的贵金属颗粒具有较高的活性<sup>[33]</sup>。而目前Pd的不同粒径对苯甲醇氧化反应活性的探究并不多。

Li等<sup>[42]</sup>在NaX沸石上用离子Pd前驱体进行离子交换,再经焙烧和 $\text{H}_2$ 还原,在NaX沸石上制备出平均粒径为 $2.0\sim 10.5\text{ nm}$ 的Pd纳米粒子。如图4所示,对不同粒径Pd/NaX催化剂的催化性能进行了研究,结果表明苯甲醇的好氧化反应具有结构敏感性,在溶剂 $\text{PhCF}_3$ 存在下,在Pd平均粒径为 $2.8\text{ nm}$ 时,苯甲醛的TOF达到最大值( $2\,970\text{ h}^{-1}$ )。

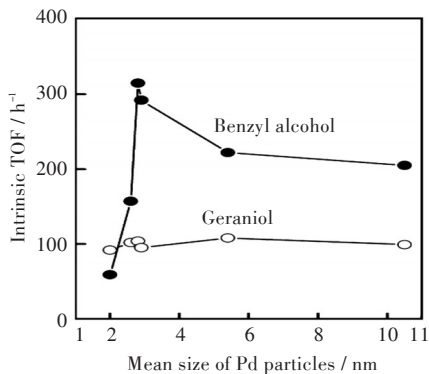


图4 本征周转频率与Pd颗粒平均尺寸的关系

Fig. 4 Dependence of intrinsic turnover frequency on mean size of Pd particles<sup>[42]</sup>

Chen等<sup>[43]</sup>以不同硅铝比的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,采用先浸渍后还原的方法将Pd负载于 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

上制备了Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,将其应用于苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛的反应。通过TEM、XRD等表征手段发现,硅铝比为1:1时,Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上Pd纳米颗粒的粒径为 $3.6\sim 4.2\text{ nm}$ 。如图5所示,该反应活性中心为单质Pd,每个表面Pd原子的TOF与Pd粒子的平均尺寸显著相关,且在中等大小( $3.6\sim 4.3\text{ nm}$ )时最大,达到了 $2.53\text{ s}^{-1}$ 。进一步证实了负载的Pd纳米粒子催化苯甲醇的好氧化反应是结构敏感的。

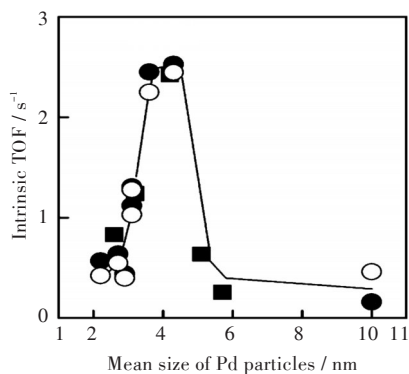


图5 本征周转频率与Pd颗粒平均尺寸的关系

Fig. 5 Dependence of intrinsic turnover frequency on mean size of Pd particles

注:(■)表示正己醇还原的催化剂,(●)表示 $\text{H}_2$ 还原的催化剂,TOF基于Pd的平均尺寸计算的分散度进行估算;(○)表示 $\text{H}_2$ 还原的催化剂,TOF基于CO化学吸附法计算的分散度进行估算<sup>[38]</sup>

这些研究结果说明了苯甲醇选择性氧化生成苯甲醛的反应为结构敏感型反应,粒径范围在 $2\sim 5\text{ nm}$ 之间更有利于苯甲醛的生成。根据其反应机理可知,苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛是选择性氧化,活性位点过多,会导致过度氧化生成苯甲酸,而活性位点过少会导致转化率不高。故而在特定的Pd粒径范围内来制备催化剂是最好的选择。

## 1.3 制备方法

苯甲醇选择性氧化合成苯甲醛的活性中心是单质Pd<sup>[44]</sup>,因此选择合适的还原方法不仅对Pd颗粒大小有影响,而且对苯甲醇选择性氧化合成苯甲醛催化性能更加有益处。目前的研究普遍使用的是传统的化学还原法,如 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 等还原法,同时还有生物还原法和醇还原法等较为新兴的还原方法也应用于催化剂的制备。

Qi等<sup>[45]</sup>采用吸附法在合成的 $[\text{CTA}^+]\text{MCM-41}$ 材料上成功地负载了 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 离子。然后用 $\text{NaBH}_4$ 对复合材料进行还原,再用酸化乙醇萃取 $[\text{CTA}^+]$ 表面活性剂,所得固体(Pd-M41-AE)可作为常压无溶剂选择性氧化苯甲醇的有效催化剂。以 $0.4\%\text{Pd-M41-AE}$ 为催化剂,1 h内苯甲醇的转化

率达到了 33.8%, 苯甲醛的选择性为 96.2%, TOF 值为 4 344 h<sup>-1</sup>; 经过 4 次循环后, 该催化剂的催化活性无明显下降。

Chen 等<sup>[43]</sup>以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体, 先用吸附法将 [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 负载于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 然后分别以正己醇和氢气还原制备了 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hexanol 和 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 催化剂。在 TEM 下观察发现, 两者还原得到的 Pd 纳米颗粒粒径相差不大, 分别为 2.6 nm 和 2.2 nm, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 的转化率为 42%, 选择性为 98%; Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hexanol 的转化率比 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 高, 达到 64%, 而选择性差别不大, 达到 97%。

Jiang 等<sup>[46]</sup>报道了以异茶树叶提取物为还原剂和稳定剂, 分别通过溶胶固载法 (Si) 和吸附还原法 (Ar) 制备了两种 Pd/MgO 催化剂, 并研究了它们对苯甲醇氧化反应的催化性能, 其中 Pd/MgO-Si 催化剂比 Pd/MgO-AR 具有更高的选择性, 苯甲醇的转化率达到 95.7%。

无论是利用化学还原法 (NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)、生物还原法还是醇还原法 (正己醇) 进行还原, 都能得到 Pd 颗粒分散较好、活性较高的催化剂。但是, 选择操作更加简便、能耗更低、更加环保的还原方法更加有利于实际应用, 也符合绿色化学趋势。

## 2 Pd基双金属催化剂

研究人员发现, 由于金属之间的相互作用使得双金属催化剂在苯甲醇氧化反应中表现出优异的催化性能, 尤其是 Pd 基双金属催化剂。引入第二种金属会导致 Pd 结构的变化、表面电子的转移和稳定性的增强等, 同时多组分金属间也会存在协同作用, 这些因素都被认为是 Pd 基双金属催化剂催化性能增强的原因<sup>[47-52]</sup>。

由于 Au 的电子丰富, 可以将部分电子转移到氧气分子的 LUMO 轨道上, 从而生成类超氧或者过氧物种, 这类物种能够消除醇的 β-H, 所以 Au 在醇氧化过程中表现出了较高的醛选择性。Pd 在醇氧化中表现出了较高的转化率但是醛的选择性较低, 更易生成苯甲酸, 而合金的构建可以促成 Pd 的富电子化<sup>[54]</sup>, 增加苯甲醛的选择性, He 等<sup>[54]</sup>和 Villa 等<sup>[55]</sup>的研究证实了上述观点, 故很多研究人员将 Pd-Au 双金属催化剂应用于苯甲醇的氧化中。

在催化性能以及协同作用方面, Hutichings 课题组<sup>[56]</sup>对 Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 双金属催化剂进行了广泛而系统的研究, 该催化剂表现出了很高的活性; 当反应温度为 160 °C 时, TOF 值达到了 86 500 h<sup>-1</sup>。其高活性归因于形成富含 Au 的核/Pd-壳结构, 对 Au 上

的 Pd 具有电子促进作用, 使其具有良好的选择性。对于不同的合成方法, Lopez-Sanchez 等<sup>[57]</sup>比较了溶胶固定法与浸渍法合成的 Pd-Au 双金属催化剂, 前者合成的纳米颗粒更小更均匀, 所以相应的催化活性更高。Lu 等<sup>[58]</sup>采用原子沉积法合成了 Pd 壳层厚度为 0.6~0.8 nm 的 Au@Pd 核壳结构的双金属催化剂, 其 TOF 值高达 27 300 h<sup>-1</sup>。载体对双金属催化剂的影响也比较大, Dimtratos 等<sup>[59]</sup>比较了活性炭载体和 TiO<sub>2</sub> 负载 Pd-Au 双金属纳米颗粒的活性, 发现前者活性明显高于后者, 其 TOF 值达到了 41 930 h<sup>-1</sup>。Zhan 等<sup>[60]</sup>以 MgO 为载体, 负载 Pd-Au 双金属实现了 52% 的苯甲醇转化率和接近 100% 的苯甲醛选择性。Sankar 等<sup>[61]</sup>分别以 C、ZnO 和 MgO 为载体, 负载 Pd-Au 制备催化剂, 催化测试显示, C 为载体活性最好, 转化率超过 90%, 而 ZnO 和 MgO 选择性更好, 大于 99%; 分析发现在贵金属和碱性载体界面, 苯甲醇的 C—O 键不容易断裂, 可以抑制甲苯的生成, 提高苯甲醛的选择性。这些研究说明, 碱性载体更有利于苯甲醇氧化, 这一性质与 Pd 单金属催化是一致的。

双金属催化剂最重要的是两种组分金属的比例对其催化性能的影响, 不同 Au/Pd 比对苯甲醇选择性氧化催化效果也不一样。Wang 等<sup>[62]</sup>在碳载体 (AC) 上制备了不同 Au/Pd 摩尔比, 且混合均匀合金化的双金属纳米粒子 (Au/Pd 范围在 9.5:0.5~2:8 之间), 其中 Au/Pd 摩尔比为 8:2 时的催化性能最好。Marx 等<sup>[63]</sup>发现, 苯甲醇在 100 °C 完全转化下, Au 与 Pd 的混合增强了对苯甲醛的选择性; 在 9:1 的比例下, 含 Au/Pd 的双金属粒子对苯并甲醛的选择性达到了 98%。Enache 等<sup>[64]</sup>考察了 Au/Pd 摩尔比对催化剂活性的影响, 确定了  $m(\text{Au})/m(\text{Pd})=1:1$  的比对催化剂的催化活性最高。Silva 等<sup>[65]</sup>报道了用种子生长法制备的不同  $n(\text{Au})/n(\text{Pd})$  摩尔比的 Pd-Au 纳米粒子, 结果发现  $n(\text{Au})/n(\text{Pd})=10:1$  摩尔比时的催化活性最高, 而 Au/Pd 摩尔比对反应的选择性没有显著影响。大部分研究人员都认为, Au 的占比大于 Pd 的占比时, 催化效果更好。

此外, Pd 和 Au 纳米粒子的制备方法、负载顺序、负载量和反应的条件如压力、温度和氧气流速等都对催化效果有着一定的影响<sup>[58-66]</sup>。

除了 Pd-Au 双金属外, 还有第二组分为非贵金属, 如 Ni、Co、Cu 和 Ag 等的双金属催化剂。非贵金属的引入不仅能够减少贵金属的用量, 提高经济效益, 同时还能够改变 Pd 颗粒表面的电子结构和几何构造, 改变催化剂对底物和产物的吸附能力,

进而提高反应的催化活性。Che等<sup>[67]</sup>制备的负载型Pd-Ni双金属纳米粒子与单金属钯相比,能有效抑制副产物甲苯的生成,从而提高对苯甲醛的选择性,最高达到了88.2%,同时转化率也能够达到76.6%。Vilas等<sup>[68]</sup>以氮掺杂的介孔碳(N-CMK-3)为载体,制备了高度分散的Pd-Co/N-CMK-3催化剂。催化性能测试结果表明:5 h内,苯甲醇的转化率可达87%~99%,选择性接近99%,催化剂经过4次循环后仍保持其选择性和活性。Nishimura等<sup>[69]</sup>制备了不同含Cu量的Pd-Cu双金属纳米粒子负载于固体碱水滑石(solid alkali hydrotalcite, HT)催化剂,结果表明,Cu原子的加入量在0%~40%范围内,与单纯Pd<sub>100</sub>-PVP/HT催化剂具有相似的活性,而大量共存Cu(>40%)则逐渐降低了催化剂的活性。Pd<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>-PVP/HT对苯甲醛在313 K下氧化5 h,苯甲醇的转化率为77%,苯甲醛的选择性为95%。Liotta等<sup>[70]</sup>将Pd-Ag负载于浮石上,苯甲醛的选择性达到了100%,表征显示Ag<sup>0</sup>和Pd<sup>0</sup>是催化中心,具有一定的协同作用。

综上所述,双金属相较于单纯的Pd基催化剂来说,有着更稳定的选择性和更优异的催化性能,但是目前不同组分金属间的电子效应尚未有较为统一认可的理论研究。

### 3 展 望

在过去10年中,至少有40个期刊发表了关于苯甲醇氧化的研究结果。早期的研究集中在形态和粒径的影响,研究发现0价钯是苯甲醇氧化的活性中心,确定最活跃的粒径范围似乎在2~5 nm之间。后来更多的研究集中于氧化物载体和碳载体之间的活性和选择性差异,发现碱性载体明显能够提高苯甲醛的选择性。虽然已经有Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对苯甲醇氧化催化机理研究<sup>[71]</sup>,但是还需要更深入的研究来理解这些载体的效应,以指导载体的选择性合成。后来的研究发现,不同的制备方法对催化性能也有一定的影响,但是暂时并未发现有此方面的机理研究,所以选择绿色环保的制备方法显然有明显的优势。但是Pd基催化剂存在选择性不稳定、寿命短等缺点,故而第二组分金属的加入使得Pd基双金属催化剂具备更优异的催化性能与寿命。从目前来看,双金属是未来催化剂研究方向,但是仍需要更多的工作来揭示双金属间的电子效应与催化性能之间的关系,并指导双金属催化剂的定向合成。另外,在苯甲醇氧化过程中,有溶剂存在时,苯甲醇的转化率一般会略高,但是

产物分离较麻烦,所以无溶剂苯甲醇的氧化更有利于实际应用,也是未来的研究趋势。

### 参考文献

- [1] COTTA R F, DA SILVA ROCHA K A, KOZHEVNIKOVA E F, et al. Coupling of monoterpenic alkenes and alcohols with benzaldehyde catalyzed by silica-supported tungstophosphoric heteropoly acid [J]. *Catalysis Today*, 2017, 289: 14–19.
- [2] STEKROVA M, MÄKI-ARVELA P, LEINO E, et al. Two-step synthesis of monoterpenoid dioxinols exhibiting analgesic activity from isopulegol and benzaldehyde over heterogeneous catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2017, 279: 56–62.
- [3] RUSSO D, ONOTRI L, MAROTTA R, et al. Benzaldehyde nitration by mixed acid under homogeneous condition: a kinetic modeling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 1076–1083.
- [4] WANG L, LI J, DAI W, et al. Facile and efficient gold-catalyzed aerobic oxidative esterification of activated alcohols [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16 (4): 2164–2173.
- [5] CHELUCCI G, BERTA D, FABBRI D, et al. Enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde in the presence of sulfur-containing pyridine ligands [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, 9(11): 1933–1940.
- [6] OLAH G A, RASUL G, YORK C, et al. Superacid-catalyzed condensation of benzaldehyde with benzene: study of protonated benzaldehydes and the role of superelectrophilic activation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117 (45): 11211–11214.
- [7] KULKARNI A A, KALYANI V S, JOSHI R A, et al. Continuous flow nitration of benzaldehyde [J]. *Organic Process Research & Development*, 2009, 13 (5): 999–1002.
- [8] ARAI M. Chlorination by Sulfuryl Chloride. IV. The effect of substituents in the radical chlorination of benzaldehydes [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(2): 252–255.
- [9] YADAV G D, MEHTA P H. Theoretical and experimental analysis of capsule membrane phase transfer catalysis: selective alkaline hydrolysis of benzyl chloride to benzyl alcohol [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 21 (3/4): 391–403.
- [10] WIEDEMANN J, MARHOLD A, DREISBACH C. Process for preparing fluorinated benzyl alcohols and fluorinated benzaldehydes: US, 6127581 [P]. 2000–10–3.



- [11] LÜ J, SHEN Y, PENG L, et al. Exclusively selective oxidation of toluene to benzaldehyde on ceria nanocubes by molecular oxygen [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(32): 5909–5911.
- [12] XU J, SHANG J K, CHEN Y, et al. Palladium nanoparticles supported on mesoporous carbon nitride for efficiently selective oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 542: 380–388.
- [13] PARTENHEIMER W, GRUSHIN V V. Synthesis of 2, 5-diformylfuran and furan-2, 5-dicarboxylic acid by catalytic air-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal bromide catalysts [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2001, 343 (1): 102–111.
- [14] PARTENHEIMER W. The high yield synthesis of benzaldehydes from benzylic alcohols using homogeneously catalyzed aerobic oxidation in acetic acid [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006, 348 (4/5): 559–568.
- [15] ADNAN R H, GOLOVKO V B. Benzyl alcohol oxidation using gold catalysts derived from Au<sub>8</sub> clusters on TiO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(2): 449–455.
- [16] DIMITRATOS N, LOPEZ-SANCHEZ J A, MORGAN D, et al. Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique [J]. *Catalysis Today*, 2007, 122(3/4): 317–324.
- [17] CHEN Y, WANG H, LIU C J, et al. Formation of monometallic Au and Pd and bimetallic Au-Pd nanoparticles confined in mesopores via Ar glow-discharge plasma reduction and their catalytic applications in aerobic oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 289: 105–117.
- [18] GUO Z, LIU B, ZHANG Q, et al. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3480–3524.
- [19] DIMITRATOS N, LOPEZ-SANCHEZ J A, HUTCHINGS G J. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles [J]. *Chemical Science*, 2012, 3 (1): 20–44.
- [20] SHELDON R A, ARENDS I, DIJKSMAN A. New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis [J]. *Catalysis Today*, 2000, 57 (1/2): 157–166.
- [21] 吴海杰, 张艳芳, 任国卿, 等. Pd/MC催化剂的制备及其对苯甲醇氧化制备苯甲醛的催化性能 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(4): 7–12.
- [22] 何萍, 张京京, 潘懿. 碳纳米管及其改性材料在催化苯甲醇选择氧化中的应用 [J]. *化学试剂*, 2018, 40(5): 34–37.
- [23] YAN Y, DAI Y, WANG S, et al. Catalytic applications of alkali-functionalized carbon nanospheres and their supported Pd nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184: 104–118.
- [24] GUO W, NIU S, JI X, et al. Doping carbon networks with phosphorus for supporting Pd in catalyzing selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2018, 20(7): 180.
- [25] ZHANG P, GONG Y, LI H, et al. Solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons and alcohols with Pd@N-doped carbon from glucose [J]. *Nature Communications*, 2013(4): 1593.
- [26] NIU S, GUO W, LIN T W, et al. Nanoscale Pd supported on 3D porous carbon for enhanced selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(42): 25885–25890.
- [27] CERDAN K, OUYANG W, COLMENARES J C, et al. Facile mechanochemical modification of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for selective photo-oxidation of benzyl alcohol [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 194: 78–84.
- [28] LUO J, PENG F, WANG H, et al. Enhancing the catalytic activity of carbon nanotubes by nitrogen doping in the selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 39: 44–49.
- [29] AL BADRAN F, AWDRY S, KOLACZKOWSKI S T. Development of a continuous flow reactor for pharmaceuticals using catalytic monoliths: Pt/C selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catalysis Today*, 2013, 216: 229–239.
- [30] 孙倩, 章明美, 高庆云, 等. 功能化碳纳米管负载钯纳米催化剂提高苯甲醇选择性氧化 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(8): 142–144.
- [31] ZHANG J, WANG Y, JI H, et al. Magnetic nanocomposite catalysts with high activity and selectivity for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 114–118.
- [32] LU A H, SCHMIDT W, MATOUSSEVITCH N, et al. Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(33): 4303–4306.
- [33] ZHAO Z, FLORES E M M, ZHOU J, et al. Synthesis of surface controlled nickel/palladium hydride nanodendrites with high performance in benzyl alcohol oxidation [J]. *Nano Research*, 2019, 12(6):

1467–1472.

- [34] ZHU Y, STUBBS L P, HO F, et al. Magnetic nanocomposites: a new perspective in catalysis [J]. *ChemCatChem*, 2010, 2(4): 365–374.
- [35] LI Y, HUANG J, HU X, et al. Heterogeneous Pd catalyst for mild solvent-free oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 425: 61–67.
- [36] KONG L, WANG C, GONG F, et al. Magnetic core-shell nanostructured palladium catalysts for green oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(7): 1321–1330.
- [37] WANG X, WU G, GUAN N, et al. Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115: 7–15.
- [38] QI B, WANG Y, LOU L L, et al. Solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol over palladium catalysts supported on MnO<sub>x</sub> prepared using an adsorption method [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2013, 108(2): 519–529.
- [39] 唐紫蓉, 尹霞, 张燕辉, 等. 一维 CeO<sub>2</sub> 纳米管载体对 Pd 纳米粒子团聚的抑制及催化性能的提高 [J]. *催化学报*, 2013, 34(6): 1123–1127.
- [40] LU Y M, ZHU H Z, LIU J W, et al. Palladium nanoparticles supported on titanate nanobelts for solvent-free aerobic oxidation of alcohols [J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(24): 4131–4136.
- [41] CHEN Y, ZHENG H, GUO Z, et al. Pd catalysts supported on MnCeO<sub>x</sub> mixed oxides and their catalytic application in solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol: support composition and structure sensitivity [J]. *Journal of catalysis*, 2011, 283(1): 34–44.
- [42] LI F, ZHANG Q, WANG Y. Size dependence in solvent-free aerobic oxidation of alcohols catalyzed by zeolite-supported palladium nanoparticles [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334 (1/2): 217–226.
- [43] CHEN J, ZHANG Q, WANG Y, et al. Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2008, 350 (3): 453–464.
- [44] GRUNWALDT J D, CARAVATI M, BAIKER A. Oxidic or metallic palladium: which is the active phase in Pd-catalyzed aerobic alcohol oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (51): 25586–25589.
- [45] QI B, WANG Y, LOU L L, et al. Solvent-free aerobic oxidation of alcohols over palladium supported on MCM-41 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 370: 95–103.
- [46] JIANG X, LIU H, LIANG H, et al. Effects of biomolecules on the selectivity of biosynthesized Pd/MgO catalyst toward selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(49): 19128–19135.
- [47] JIANG K, XU K, ZOU S, et al. B-doped Pd catalyst: boosting room-temperature hydrogen production from formic acid-formate solutions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (13): 4861–4864.
- [48] CUENYA B R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(12): 3127–3150.
- [49] CUI G, SHEN P K, MENG H, et al. Tungsten carbide as supports for Pt electrocatalysts with improved CO tolerance in methanol oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15): 6125–6130.
- [50] ZHANG N, DU Y, YIN M, et al. Facile synthesis of supported RuO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O nanoparticles on Co-Al hydrotalcite for the catalytic oxidation of alcohol: effect of temperature pretreatment [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(55): 49588–49596.
- [51] KESAVAN L, TIRUVALAM R, AB RAHIM M H, et al. Solvent-free oxidation of primary carbon-hydrogen bonds in toluene using Au-Pd alloy nanoparticles [J]. *Science*, 2011, 331(6014): 195–199.
- [52] WANG Z, SHI J, WANG D, et al. Metal-free catalytic oxidation of benzylic alcohols for benzaldehyde [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2019, 3 (4): 507–515.
- [53] NISHIMURA S, YAKITA Y, KATAYAMA M, et al. The role of negatively charged Au states in aerobic oxidation of alcohols over hydrotalcite supported AuPd nanoclusters [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(2): 351–359.
- [54] HE Q, MIEDZIAK P J, KESAVAN L, et al. Switching-off toluene formation in the solvent-free oxidation of benzyl alcohol using supported trimetallic Au-Pd-Pt nanoparticles [J]. *Faraday discussions*, 2013, 162: 365–378.
- [55] VILLA A, WANG D, SPONTONI P, et al. Nitrogen functionalized carbon nanostructures supported Pd and Au-Pd NPs as catalyst for alcohols oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2010, 157(1/2/3/4): 89–93.
- [56] ENACHRE 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.
- [57] LOPEZ-SANCHEZ J A, DIMITRATOS N, MIEDZIAK P, et al. Au-Pd supported nanocrystals prepared by a sol immobilisation technique as catalysts for selective chemical synthesis [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(14): 1921–1930.
- [58] WANG H, WANG C, YAN H, et al. Precisely-controlled synthesis of Au@Pd core-shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 324: 59–68.
- [59] DIMITRATOS N, LOPEZ-SANCHEZ J A, MORGAN D, et al. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using Au-Pd catalysts prepared by sol immobilisation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11 (25): 5142–5153.
- [60] ZHAN G, HONG Y, MBAH V T, et al. Bimetallic Au-Pd/MgO as efficient catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol: a green bio-reducing preparation method [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 439: 179–186.
- [61] 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]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(23): 6524–6532.
- [62] WANG D, VILLA A, PORTA F, et al. Bimetallic gold/palladium catalysts: correlation between nanostructure and synergistic effects [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(23): 8617–8622.
- [63] MARX S, BAIKER A. Beneficial interaction of gold and palladium in bimetallic catalysts for the selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(15): 6191–6201.
- [64] ENACHE D I, BARKER D, EDWARDS J K, et al. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using titania-supported gold-palladium catalysts: effect of Au-Pd ratio on catalytic performance [J]. *Catalysis Today*, 2007, 122(3/4): 407–411.
- [65] SILVA T A G, TEIXEIRA-NETO E, LÓPEZ N, et al. Volcano-like behavior of Au-Pd core-shell nanoparticles in the selective oxidation of alcohols [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5766.
- [66] TANG C, ZHANG N, SHAO Q, et al. Rational design of ordered Pd-Pb nanocubes as highly active, selective and durable catalysts for solvent-free benzyl alcohol oxidation [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 5145–5150.
- [67] CHE J, HAO M, YI W, et al. Selective suppression of toluene formation in solvent-free benzyl alcohol oxidation using supported Pd-Ni bimetallic nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(11): 1870–1879.
- [68] RAVAT V, NONGWE I, COVILLE N J. N-doped ordered mesoporous carbon supported PdCo nanoparticles for the catalytic oxidation of benzyl alcohol [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 225: 224–231.
- [69] NISHIMURA S, YOSHIDA N, EBITANI K. Bimetallic PdCu nanoparticle catalyst supported on hydrotalcite for selective aerobic oxidation of benzyl alcohol [J]. *MRS Online Proceedings Library Archive*. [https://www.researchgate.net/publication/276377190\\_Bimetallic\\_PdCu\\_Nanoparticle\\_Catalyst\\_Supported\\_on\\_Hydrotalcite\\_for\\_Selective\\_Aerobic\\_Oxidation\\_of\\_Benzyl\\_Alcohol](https://www.researchgate.net/publication/276377190_Bimetallic_PdCu_Nanoparticle_Catalyst_Supported_on_Hydrotalcite_for_Selective_Aerobic_Oxidation_of_Benzyl_Alcohol) 2015, 1760. DOI:10.1557/opl.2015.58.
- [70] LIOTTA L F, VENEZIA A M, DEGANELLO G, et al. Liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol over Pd-Ag catalysts supported on pumice [J]. *Catalysis Today*, 2001, 66(2/3/4): 271–276.
- [71] KERESSZEGI C, FERRI D, MALLAT T, et al. Unraveling the surface reactions during liquid-phase oxidation of benzyl alcohol on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in Situ ATR-IR study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(2): 958–967.

本文编辑:张 瑞